



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ALEXANDRO DAS CHAGAS DE SOUSA NASCIMENTO

PROPRIEDADES DE TRANSPORTE EM ESTRUTURAS DE GRAFENO COM
MODULAÇÃO NA VELOCIDADE DE FERMI

“TRANSPORT PROPERTIES IN GRAPHENE STRUCTURES WITH FERMI
VELOCITY MODULATION”

MACEIÓ - AL

2019

ALEXANDRO DAS CHAGAS DE SOUSA NASCIMENTO

TESE DE DOUTORADO

PROPRIEDADES DE TRANSPORTE EM ESTRUTURAS DE GRAFENO COM MODULAÇÃO
NA VELOCIDADE DE FERMI

“TRANSPORT PROPERTIES IN GRAPHENE STRUCTURES WITH FERMI VELOCITY
MODULATION”

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Rodrigo de Paula Almeida Lima

Coorientador:

Prof. Dr. Jonas Romero Fonseca Lima

MACEIÓ - AL

2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

N244p Nascimento, Alexandre das Chagas de Sousa.

Propriedades de transporte em estruturas de grafeno com modulação na velocidade de Fermi = Transport properties in graphene structures with Fermi velocity modulation / Alexandre das Chagas de Sousa Nascimento. – 2019.
113 f. : il.

Orientador: Rodrigo de Paula Almeida Lima.

Co-orientador: Jonas Romero Fonseca Lima.

Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 102-110.

Apêndices: f. 111-113.

1. Grafeno. 2. Transporte eletrônico. 3. Férmions. 4. Velocidade de Fermi. I. Título.

CDU: 538.9



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

***“Propriedades de Transporte em Estruturas de Grafeno
com Modulação na Velocidade de Fermi”***

por

Alexandro das Chagas de Sousa Nascimento

A Banca Examinadora composta pelos professores Rodrigo de Paula Almeida Lima (presidente da banca e orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Jonas Romero Fonseca Lima (coorientador), da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Marcelo Leite Lyra, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Eduardo Jorge da Silva Fonseca, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Eduardo Costa Girão, da Universidade Federal do Piauí e Anderson Luiz da Rocha e Barbosa, da Universidade Federal Rural de Pernambuco consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 27 de junho de 2019

Prof. Dr. Rodrigo de Paula Almeida Lima

Prof. Dr. Jonas Romero Fonseca Lima

Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra

Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

Prof. Dr. Eduardo Costa Girão

Prof. Dr. Anderson Luiz da Rocha e Barbosa

DEDICATÓRIA

À JUCYARA & SOPHIA.

AGRADECIMENTOS

Fecha-se mais um ciclo na minha vida acadêmica e esta importante etapa não seria possível sem o apoio de pessoas tão especiais. Portanto, a vocês, os meus sinceros agradecimentos.

Aos meus pais, André C. C. Nascimento (“mestre” André), que desde cedo, ao seu modo, me ensinou a ter coragem para enfrentar as adversidades da vida e sempre me motivou a estudar. Minha Mãe, Francisca C. S. Nascimento, por todo seu amor e carinho, estando sempre comigo em todos os importantes momentos da minha vida. Tenho total respeito e sou muito grato aos senhores!

Às mulheres da minha vida, minha maravilhosa esposa e eterna companheira, Jucyara S. C. Nascimento, e minha amanda filha, Sophia C. Nascimento, pelo amor, carinho, companheirismo e compreensão nos momentos que estive ausente. Vocês são verdadeiras fontes de amor e paz e é onde encontro ânimo para enfrentar os desafios da vida. Saibam que tudo isso não teria sentido algum sem a presença de vocês. Obrigado por tudo, meus amores!

A todos os meus familiares que, mesmo distantes, nunca deixaram de me apoiar e sempre se orgulharam de todas as minhas conquistas. Gostaria de agradecer por todo o apoio recebido! Dentre estes, um agradecimento especial aos meus tios Paulo R. C. Silva (“Lilica”) e Irene B. S. Silva, pelo imenso carinho e apoio incondicional. Aos meus primos, Diogo V. S. Silva e Daullo V. S. Silva, que sempre estiveram próximos e, sem dúvidas, tiveram importante papel na minha vida. Espero que possamos compartilhar ainda muitos triunfos e alegrias! Aos meus irmãos, em especial, minha querida “mana” Alessandra S. Nascimento, pelo amor e companheirismo. Às minhas queridas avós (*in memoriam*) Maria de Jesus B. Sousa e Maria Odete C. Nascimento, por todo o amor e carinho, sempre levarei vocês no meu coração! Aos meus avôs, Sabino C. Nascimento e José Pereira de Sousa, por serem exemplo de vida e superação.

A todos os professores do Instituto de Física da UFAL, especialmente, ao meu orientador, Professor Rodrigo P. A. Lima, que prontamente me aceitou como orientando e depositou toda confiança em mim para o desenvolvimento desse trabalho. Agradeço pela paciência, seus conselhos no âmbito acadêmico e pessoal. Ao professor Marcelo L. Lyra, por sua valiosa contribuição na minha formação acadêmica, sua paciência e prestatividade. Gostaria de registrar minha admiração quanto à sua disciplinada, agilidade e eficiente

forma de fazer pesquisa científica. Um verdadeiro exemplo de Professor e Pesquisador!

Ao Professor Jonas R. F. Lima da UFRPE, agradeço pela coorientação e valiosas discussões relacionadas a esta Tese. Sou muito grato pela colaboração no desenvolvimento do trabalho!

Também gostaria de expressar meus agradecimentos a todos os colegas que conheci no IF-UFAL, em especial César L. M. Ferraz e Anderson R. C. B. Silva, que sempre se mostraram dispostos a ajudar e pelos bons momentos de lazer no futebol de toda semana. Aos colegas de trabalho e companheiros do programa do Doutorado Interinstitucional (DINTER), Francisco Nogueira Lima, Herbert S. Sousa, José S. Rodrigues, José Francisco A. Sousa e Antônio C. F. Abreu que iniciaram comigo essa grande jornada e difícil tarefa de conciliar Doutorado, Trabalho e Família.

Aos colegas de trabalho do IFPI-*Campus* Parnaíba, em especial, aos professores de Física: Bruno P. Sombra, Itamar V. S. Jr., Jeová C. Santos, Deymes S. Aguiar e Lucas Izídio S. Sampaio que sempre estiveram dispostos a me ajudar, dando todo apoio para que eu pudesse desenvolver esse trabalho. Ao professor de Física do IFPI-*Campus* São Raimundo Nonato, ex-aluno e amigo, Francisco Ronan V. Araújo, pelas valiosas discussões sobre Física, particularmente no que dizia respeito a esse trabalho. Ao professor José Ricardo R. Duarte do IFPI-*Campus* Teresina Central, que intermediou e coordenou localmente o DINTER e sempre esteve solícito em ajudar nos mais diversos assuntos.

Aos demais membros convidados da Banca, Professores Eduardo J. S. Fonseca, Anderson L. R. e Barbosa e Eduardo C. Girão pelas correções e importantes contribuições.

À UFAL e ao IFPI, pela parceria firmada através do programa DINTER, dando oportunidade aos docentes deste último cursarem uma Pós-Graduação a nível de Doutorado.

Finalmente, gostaria de agradecer à CAPES, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento do projeto DINTER, que viabilizaram a realização e conclusão desse trabalho.

Alexandro C. S. Nascimento

Parnaíba, 10 de junho de 2019.

I don't know how to do this on a small scale in a practical way, but I do know that computing machines are very large; they fill rooms. Why can't we make them very small, make them of little wires, little elements, and by little, I mean little?

(Richard P. Feynman, “There’s Plenty of Room at the Bottom”, 1959.)

RESUMO

NASCIMENTO, Alexandro das Chagas de Sousa. **Propriedades de transporte em estruturas de grafeno com modulação na velocidade de Fermi.** 2019. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2019.

Um novo e fascinante ramo dentro da área da Física da Matéria Condensada (FMC) foi iniciado quando o grafeno - um material bidimensional composto puramente de átomos de carbono - foi isolado pela primeira vez em 2004. As propriedades de transporte eletrônico desse material diferem grandemente dos convencionais semicondutores por apresentar uma relação de dispersão linear para baixas energias, fazendo com que seus portadores de cargas comportem-se como férmions de Dirac sem massa, revelando, assim, surpreendentes propriedades físicas e potenciais aplicações em diversas áreas. Nesse contexto, as propriedades de transporte de férmions de Dirac através de estruturas bidimensionais são investigadas no presente trabalho. Analisamos a transmissão de portadores de carga através de barreiras de espalhamento (simples e dupla) no grafeno e em nanofitas de grafeno. Consideramos barreiras de potencial eletrostático com modulação na velocidade de Fermi. Empregamos o método da matriz de transferência (MMT) para calcular o coeficiente de transmissão do sistema de barreiras tanto para o caso do grafeno, onde não consideramos os efeitos de borda, quanto para nanofitas de grafeno que dão origem a um termo de *gap* no ponto de Dirac para determinados valores da largura da fita. Um termo de *gap* também pode ser gerado no grafeno, por exemplo, a partir da deposição sobre determinados substratos. Adicionamos esse efeito no Hamiltoniano de Dirac para o grafeno e verificamos as modificações nas propriedades de transporte eletrônico. Em termos gerais, nossos resultados indicam que uma redução na velocidade de Fermi dentro da região da barreira pode parcialmente suprimir o efeito de retroespalhamento resultante do potencial eletrostático, mas não afeta a transmissão máxima de incidência normal de portadores de carga na região da barreira - tunelamento de Klein. Essa transmissão máxima de incidência normal é uma característica própria de férmions de Dirac e pode ser suprimida com a consideração do termo de *gap* tanto em grafeno como em nanofitas. Em adição, cálculos de condutância e fator Fano também foram investigados, evidenciando a possibilidade de manipulação das propriedades de transporte em estruturas baseadas no grafeno através da modulação da velocidade de Fermi em regiões de baixas energias. Os resultados apresentados da modulação da velocidade de Fermi em nanoestruturas de grafeno pode abrir novas rotas para a manipulação de transporte quântico em sistemas de baixa dimensionalidade, podendo ser explorados no desenvolvimento de dispositivos nanoeletrônicos.

Palavras-chave: 1. Grafeno 2. Transporte eletrônico. 3. Férmions de Dirac 4. Velocidade de Fermi. 5. Matriz de transferência.

ABSTRACT

NASCIMENTO, Alexandro das Chagas de Sousa. [**Transport properties in graphene structures with Fermi velocity modulation**]. 2019. PhD Thesis. Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2019. Portuguese.

A fascinating new branch within the field of Condensed Matter Physics (CMP) was started when graphene - a two-dimensional material composed purely of carbon atoms - was first isolated in 2004. The electronic transport properties of this material differ greatly from conventional semiconductors by linear spectrum for low energies, this causes their charge carriers to behave as massless Dirac fermions, revealing surprising physical properties and potential applications in several areas. In this context, the transport properties of Dirac fermions through two-dimensional structures are investigated in this work. We analyzed the transmission of charge carriers through scattering barriers (single and double) in graphene and graphene nanoribbons. Barriers from electrostatic potential with Fermi velocity modulation are considered. We use the transfer matrix method (TMM) to calculate the coefficient of transmission of the barrier system both for the case of graphene, where we do not consider edge effects, and for graphene nanoribbons that give rise a gap at the Dirac point for a given width of the nanoribbons. A gap term can also be generated in graphene, for example, from deposition on some substrates. We added this effect in the Dirac Hamiltonian for graphene and verified the modifications in the properties of electronic transport. Overall, our results indicate that a reduction in Fermi velocity within the barrier region may partially suppress the backscattering effect resulting from the electrostatic potential, but does not affect the maximum transmission of normal incidence of charge carriers in the barrier region - Klein tunneling. This maximum incidence of normal incidence is a characteristic of Dirac fermions and can be suppressed with consideration of the term of gap in both graphene and nanoribbons. In addition, conductance and Fano factor calculations were also investigated, evidencing the possibility of manipulation of the transport properties in structures based on graphene by modulating the Fermi velocity in low energy regions. The results presented for Fermi velocity modulation in graphene nanostructures can open new routes for the manipulation of quantum transport in low dimensional systems and can be explored in the development of nanoelectronic devices.

Keywords: 1. Graphene 2. Electronic Transport. 3. Dirac Fermions. 4. Fermi Velocity. 5. Transfer Matrix.

Lista de Figuras

1.1	Fulerenos, nanotubos de carbono, grafite e grafeno são exemplos de alótropos, constituído apenas de átomos de carbono.	2
2.1	Orbitais de valência do carbono. (a) Os três orbitais σ no grafeno dão origem a estrutura bidimensional, enquanto os orbitais π , perpendiculares ao plano, dão origem às bandas π . (b) Bandas π e σ próximas ao nível de Fermi.	8
2.2	(a) Rede cristalina hexagonal (na forma de favo de mel) representada por duas redes triangulares interpenetrantes, uma a partir do átomo A (vermelho) e outra a partir do átomo B (azul), cujos vetores primitivos são \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e \vec{d}_i , $i = 1, 2$ e 3 , são os vetores que localizam os primeiros vizinhos de um átomo da rede. (b) Pontos da rede recíproca correspondente a rede de Bravais triangular (pontos nos centros dos hexágonos), bem como os vetores de base associados \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . Também é mostrado a zona de Brillouin (região cinza) e os pontos de alta simetria da rede recíproca: Γ - centro da zona de Brillouin, M - centro de uma das arestas, K e K' - nos vértices.	10
2.3	(a) Estrutura de bandas do grafeno indicando a banda de condução (BC) para $E(k) > 0$ e a banda de valência (BV) para $E(k) < 0$, obtidas a partir da aproximação <i>tight-binding</i> . (b) Ampliação para regiões de baixas energias, onde estão localizados os pontos (K e K') e os cones de Dirac.	14

- 2.4 Representação dos cones de Dirac em dois pontos inequivalentes K e K' da primeira zona de Brillouin. Em cada cone está indicado as direções do momento \vec{p} (medido a partir do ponto de Dirac) e a projeção do pseudo-spin \hat{h} na direção do momento, tanto para elétrons (localizados na banda de condução) como para buracos (localizados na banda de valência). 21
- 2.5 Esquema geral das duas principais abordagens de produção de grafeno com diversas técnicas. 22
- 2.6 (a) Fragmentos de grafite em uma fita adesiva usando o método *scotch-tap* e deposição de amostras em substrato de SiO_2 . (b) Imagem óptica de algumas camadas de grafeno obtidas por exfoliação micromecânica a partir do grafite com espessura de ~ 3 nm. (c) Imagem de AFM de uma monocamada de grafeno, onde a região marrom escuro representa a superfície de SiO_2 e as demais tonalidades indicam as diferentes alturas em relação a esse substrato. A região central (marrom-vermelho) tem altura de 0,8 nm. 23
- 2.7 (a) Estrutura de banda mostrando a relação de dispersão por medidas ARPES e comparação com resultados teóricos. E_D é o valor de energia onde as bandas se cruzam e E_F é a energia de Fermi. (b) Medidas experimentais de intensidade de fotoemissão no nível de Fermi para duas direções de vetores de onda em uma monocamada de grafeno em diferentes polarizações. E_F é configurado 0,4 eV acima da energia do ponto de Dirac. 24
- 2.8 (a) Direções *armchair* e *zigzag* a partir de uma rede hexagonal do grafeno. Nanofitas com bordas *armchair* e *zigzag* são mostradas nos esquemas (b) e (c), respectivamente. 25
- 2.9 Obtenção de nanofitas de grafeno por diferentes técnicas. (a) Processo de abertura de nanotubo para fabricação de nanofita, mostrando imagens de AFM de nanotubo parcialmente aberto e totalmente aberto. (b) Imagem de alta resolução de uma amostra obtida por irradiação de feixes de elétrons com formação de bordas do tipo *zigzag* e *armchair* bem definidas. (c) Imagens AFM (acima) e SEM (abaixo) de dispositivos feitos por técnica de litografia. 26
- 2.10 Estrutura de bandas $E(k)$ e densidade de estados $D(E)$ para nanofitas *armchair* com larguras (a) $N = 4$, (b) $N = 5$ e (c) $N = 30$ 27

2.11	Estrutura de bandas $E(k)$ e densidade de estados $D(E)$ para nanofitas <i>zigzag</i> com larguras (a) $N = 4$, (b) $N = 5$ e (c) $N = 30$	28
2.12	(a) Rede hexagonal do grafeno com duas direções de confinamento eletrônico (\vec{a} e \vec{z}) para nanofitas <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> , respectivamente. (b) A primeira zona de Brillouin do grafeno é reduzida para uma região retangular (“zona dobrada”), definido pelas direções \vec{a}^* e \vec{z}^*	29
2.13	No centro, é mostrada a relação de dispersão do grafeno na primeira zona de Brillouin (em cinza). Na esquerda (direita), temos a projeção na direção k_x (k_y) da relação de dispersão do grafeno, em vermelho (azul), e a relação de dispersão para N -aGNR (N -zGNR) com $N = 23$	30
2.14	Nanofita de grafeno com bordas do tipo <i>armchair</i>	31
2.15	Relação de dispersão para nanofitas de grafeno com bordas <i>armchair</i> via modelo analítico (a)-(c) e modelo <i>tight-binding</i> (d)-(f) com larguras $N_a = 4$ (caso semiconductor), $N_a = 5$ (caso metálico) e $N_a = 30$ (caso semiconductor com <i>gap</i> reduzido).	35
2.16	Nanofitas de grafeno com bordas <i>zigzag</i>	37
2.17	Relação de dispersão para uma nanofita <i>zigzag</i> obtida pelo método (a) <i>tight-binding</i> , onde mostramos os vales K e K' . (b) Relação de dispersão via modelo contínuo para o vale K na faixa de energia destacada.	40
3.1	(a) Representação de um dispositivo baseado em grafeno para medidas de tunelamento. A amostra de grafeno (azul claro) possui duas barreiras de potencial (azul escuro) com altura U ajustável e largura D . (b) Realização experimental do dispositivo com o diagrama esquemático e imagem SEM, onde a amostra de grafeno, <i>gate</i> e eletrodos são representado em roxo, azul e amarelo, respectivamente.	42
3.2	(a) Velocidade de Fermi para uma nanofita <i>armchair</i> metálica em função do campo elétrico \vec{F} . (b) Efeito da aplicação do campo elétrico no cone de Dirac. Quando F aumenta, o cone torna-se mais alargado reduzindo, dessa forma, a velocidade de Fermi.	44

3.3	(a) Representação de uma estrutura de grafeno com uma região retangular (em vermelho), de largura d na direção x , representando uma barreira de potencial modulada pela velocidade de Fermi. A indução de um <i>gap</i> de energia Δ é constante ao longo de toda a estrutura. (b) Perfil dos parâmetros $U(x)$, $\Delta(x)$ e $v_F(x)$ nas regiões I, II e III.	46
3.4	(a) Representação dos vetores de onda na região interna (\vec{q}) e externa (\vec{k}) da barreira. Os círculos representam valores de energia E constantes. (b) Perfil dos parâmetros variáveis para cada região, definidos pela Eq. 3.8.	53
3.5	Dupla barreira retangular de potencial em uma monocamada de grafeno. As larguras de cada barreira são consideradas iguais a d . O espaçamento entre elas é D	58
3.6	(a) Representação esquemática do espectro de energia próximo aos pontos de Dirac no grafeno, onde é mostrado três diagramas que localizam a posição da energia de Fermi E em cada região. As áreas preenchidas de azul correspondem a estados ocupados. (b) Probabilidade de transmissão através de uma barreira de potencial com largura $d = 100$ nm e altura $U_0 = V_0 = 200$ meV (curva vermelha) e $U_0 = V_0 = 285$ meV (curva azul) como função do ângulo de incidência de um elétron com energia $E = 80$ meV.	60
3.7	(a) Representação de uma onda incidindo em uma barreira de espalhamento e sofrendo múltiplas reflexões. (b) Esquema geométrico ampliado de (a).	62
3.8	(a) Configuração de um dispositivo de dois terminais conectados a dois reservatórios com potenciais químicos diferentes. (b) Representação de uma barreira cercada por um mar de férmions de elétrons com positiva voltagem do lado direito e bandas planas imediatamente fora da barreira.	64
4.1	Probabilidade de transmissão T através de uma barreira simples de potencial com largura em função do ângulo de incidência θ para uma monocamada de grafeno. A energia incidente E dos elétrons foi fixada como $E = 80$ meV.	73
4.2	Gráfico de contorno da probabilidade de transmissão em termos da energia do elétron incidente e seu ângulo de incidência para uma altura de barreira (a) $U_0 = 100$ meV e (b) $U_0 = 200$ meV. Os demais valores são mantidos, ou seja, $d = 100$ nm, $\Delta = 0$ e $\xi = 1$	74

- 4.3 (a) Probabilidade de transmissão T através de uma barreira simples de potencial com largura em função do ângulo de incidência θ para uma monocamada de grafeno com *gap* induzido ao longo de toda a estrutura. A energia incidente E e a altura da barreira de potencial foram fixadas como $E = 80$ meV e $U_0 = 100$ meV, assim como a largura $d = 100$ nm. (b) Região ampliada próximo a valores pequenos de θ pequenos, onde o tunelamento de Klein deixa de existir. 75
- 4.4 Gráfico de contorno da transmissão em termos da energia do elétron incidente e seu ângulo de incidência para uma altura de barreira fixa $U_0 = 200$ meV e variando o *gap* de energia (b) $U_0 = 200$ meV. 76
- 4.5 Probabilidade de transmissão T através de uma barreira simples de potencial com largura $d = 100$ nm e altura $U_0 = 300$ meV em função do ângulo de incidência θ para uma monocamada de grafeno. A velocidade de Fermi é variável dentro da região da barreira de potencial. A energia incidente E dos elétrons foi fixada como $E = 80$ meV e consideramos o caso de grafeno sem *gap* 77
- 4.6 Probabilidade de transmissão através de uma barreira de velocidade. Os valores escolhidos são agora $E = 100$ meV e $d = 350$ nm. 78
- 4.7 Condutância versus energia de Fermi através de uma simples barreira de potencial com largura $d = 100$ nm e altura $U_0 = 200$ meV para uma monocamada de grafeno com (a) $\xi = 1$, $\Delta = 0$ e $\Delta = 20$ e (b) $\xi = 0,5; 1,0; 1,5$ para $\Delta = 0$ 79
- 4.8 Probabilidade de transmissão T através de duas barreira de potencial em função do ângulo de incidência θ para uma monocamada de grafeno sem *gap*. Consideramos o caso de velocidade uniforme (a) para dois valores de potenciais $U_1 = U_2 = U_0 = 200$ e 300 meV. (b) Para um dado valor de $U_1 = U_2 = 300$ meV, variamos ξ nas duas barreiras. A energia incidente E dos elétrons foi fixada como $E = 80$ meV. 81
- 4.9 Gráfico de densidade da probabilidade de transmissão em termos da energia do elétron incidente e seu ângulo de incidência para dupla barreira sem *gap* de energia. Consideramos o valor do potencial nas duas barreiras $U_0 = 200$ meV. A velocidade de Fermi em (a) é considerada uniforme ao longo de toda a estrutura e variável dentro das regiões das barreiras com valores (b) $\xi = 2$, (c) $\xi = 3$, (b) $\xi = 0,5$ 82

- 4.10 Gráfico de densidade da probabilidade de transmissão em função da energia do elétron e seu ângulo de incidência para dupla barreira. Consideramos valores de $U_0 = 200$ meV e $\Delta = 20$ meV nas duas barreiras, ajustando $\xi = 1$ em (a) e $\xi = 2$ em (b). 83
- 4.11 Probabilidade de transmissão em termos da energia do elétron incidente para dupla barreira. Consideramos o valor do potencial nas duas barreiras $U_0 = 200$ meV e $\xi = 2$ e incidência normal ($\theta = 0$) para os casos $\Delta = 0$ e $\Delta = 20$ meV. 84
- 4.12 Condutância versus energia de Fermi através de uma dupla barreira de potencial com largura $d_1 = d_2 = D = 100$ nm e altura $U_0 = 200$ meV para uma monocamada de grafeno com (a) $\xi = 1$, $\Delta = 0$ e $\Delta = 20$ e (b) $\xi = 0,5; 1,0; 1,5$ para $\Delta = 0$ 85
- 5.1 Nanofita do tipo *armchair* com barreiras de potencial moduladas pela velocidade de Fermi. As nanofitas do tipo *armchair* podem apresentar propriedades metálicas ou semicondutora dependendo da largura W 86
- 5.2 Relação de dispersão para nanofitas de grafeno com bordas *armchair* com largura (a) $W = 6a_0$ (caso metálico) e (b) $W = 7a_0$ (caso semicondutor). 87
- 5.3 Probabilidade de transmissão como função da energia incidente para os modos (a) $n = 1$, (b) $n = 2$ e (c) $n = 3$ com razão de velocidade de Fermi ξ distintas. Os parâmetros são ajustados com $N_b = 1$, $p = 11$, $U_0 = 0$ eV, $W = 1,48$ nm and $d = 1,23$ nm. 88
- 5.4 Condutância em função da energia para $N_b = 1$, $p = 11$, $U_0 = 0$ eV, $W = 1,48$ nm, $d = 1,23$ nm e diferentes valores da razão entre as velocidades ξ . O caso $\xi = 1$ corresponde à nanofita sem barreira. 89
- 5.5 Fator Fano, F , em termos da energia para $N_b = 1$, $p = 11$, $U_0 = 0$ eV, $W = 1,48$ nm, $d = 1,23$ nm e diferentes valores para a razão entre as velocidades ξ . F é nulo para uma perfeita nanofita, bem como para energias baixas, independentemente do valor de ξ . Na presença de uma barreira de velocidade, F descreve um caráter oscilatório típico de canais metálicos com defeitos. 90
- 5.6 Probabilidade de transmissão em função da energia incidente para os modos (a) $n = 1$, (b) $n = 2$ e (c) $n = 3$. Com os seguintes parâmetros $N_b = 1$, $p = 11$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,48$ nm e $d = 1,23$ nm. Notamos que o *gap* de transmissão aumenta com ξ 91

- 5.7 Condutância em função da energia para $N_b = 1$, $p = 11$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,48$ nm, $d = 1,23$ nm e diferentes valores para a razão de velocidades ξ . Notamos que a redução na velocidade de Fermi $\xi < 1$ na região da barreira de potencial aumenta a transmissão através da mesma, especialmente em energias maiores. 92
- 5.8 Fator Fano em função da energia para $N_b = 1$, $p = 11$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,48$ nm, $d = 1,23$ nm e diferentes valores de ξ . Notemos que o fator Fano é substancialmente reduzido em altas energias para $\xi < 1$ 92
- 5.9 Probabilidade de transmissão como função da energia incidente para distintos valores da razão entre as velocidades ξ para os modos (a) $n = 0$, (b) $n = 1$ e (c) $n = 2$. Os parâmetros são ajustados como $N_b = 1$, $p = 13$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,72$ nm and $d = 1,23$ nm. O primeiro modo de transmissão apresenta algum grau de retroespalhamento com um mínimo de transmissão em torno de U . 93
- 5.10 Condutância em função da energia para nanofita semicondutora com $N_b = 1$, $p = 13$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,72$ nm, $d = 1,23$ nm e diferentes valores da razão de velocidade ξ . Em torno de $E = U$ a condutância normalizada é menor que a unidade, refletindo na ausência de modos não espalhados. 94
- 5.11 Fator fano em função da energia para $N_b = 1$, $p = 13$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,72$ nm, $d = 1,23$ nm e diferentes valores de ξ . É notado uma pronunciado pico em torno de $E = U$, típico de canais semicondutores. 94
- 5.12 Probabilidade de transmissão como função da energia incidente para modos (a) $n = 1$, (b) $n = 2$ and (c) $n = 3$ para dupla barreira de potencial modulada pela velocidade de Fermi. Os parâmetros são $N_b = 2$, $p = 11$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,48$ nm, $d = D = 1,23$ nm. Notamos a emergência de modos de transmissão localizados dentro do *gap* para $n = 1$ 96
- 5.13 Condutância em função da energia para $N_b = 2$, $p = 11$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,48$ nm, $d = D = 1,23$ nm e diferentes valores de ξ . Novos picos ressonantes aparecem em torno de $E = U_0$ devido ao efeito de interferência entre as funções de onda espalhadas dentro das duas barreiras. 96
- 5.14 Condutância em função da energia para $N_b = 2$, $p = 13$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,72$ nm, $d = D = 1,23$ nm e diferentes valores de ξ . Notamos a presença de picos localizados em torno de U_0 97

-
- 5.15 Fator fano em função da energia para $N_b = 2$, $p = 13$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,72$ nm, $d = D = 1,23$ nm e diferentes valores de ξ . Existem pronunciados picos em torno de U_0 para a geometria de dupla barreira devido à presença de modos ressonantes localizados na região central do espectro. 97

Sumário

Lista de Figuras	x
1 Introdução	1
1.1 Estrutura do trabalho	6
2 Propriedades eletrônicas de nanoestruturas de carbono: grafeno e nanofitas de grafeno	7
2.1 Orbitais na rede do grafeno	7
2.2 Rede hexagonal e primeira zona de Brillouin	9
2.3 Aproximação <i>tight-binding</i> para o grafeno	11
2.4 Limite de baixas energias: férmions de Dirac e modelo contínuo no grafeno	15
2.4.1 Autoestados do Hamiltoniano de Dirac para o grafeno	17
2.4.2 Pseudo-spin e helicidade	20
2.5 Fabricação do grafeno e observação dos cones de Dirac	22
2.6 Nanofitas de grafeno	24
2.6.1 Processos de fabricação de nanofitas de grafeno	26
2.6.2 Propriedades eletrônicas das Nanofitas	27
2.6.3 Estrutura de banda para nanofitas <i>armchair</i> via equação de Dirac .	30
2.6.4 Estrutura de banda para nanofitas <i>zigzag</i> via equação de Dirac . . .	36
3 Processos de transmissão de elétrons de Dirac em barreiras de potencial	41
3.1 Transmissão em barreiras de espalhamento	41
3.1.1 Modulação da velocidade de Fermi	43
3.1.2 Hamiltoniano de Dirac com velocidade de Fermi variável	43

3.1.3	Equação de Dirac	45
3.1.4	Autoestados para a equação de Dirac	47
3.1.5	Analogia com a óptica	50
3.2	Método da matriz de transferência	52
3.2.1	Transmissão em barreira simples	56
3.2.2	Transmissão em dupla barreira	57
3.3	Tunelamento Klein	59
3.4	Ressonância de Fabry-Pérot em uma barreira de potencial	61
3.5	Formalismo Landauer-Büttiker	64
3.5.1	Condutância	64
3.5.2	Ruído em sistemas de dois terminais e fator Fano	68
4	Transporte eletrônico no grafeno	72
4.1	Barreira simples de potencial	72
4.1.1	Grafeno sem <i>gap</i> e velocidade de Fermi uniforme	72
4.1.2	Grafeno com <i>gap</i> e velocidade de Fermi uniforme	75
4.1.3	Grafeno com velocidade de Fermi variável	76
4.1.4	Condutância	79
4.2	Transporte quântico em barreira dupla	80
4.2.1	Grafeno sem <i>gap</i> e barreira de potencial e velocidade	80
4.2.2	Grafeno com <i>gap</i> e barreira de potencial e velocidade	83
4.2.3	Condutância	84
5	Propriedade de transporte em nanofitas de grafeno do tipo armchair	86
5.1	Transmissão em barreiras de potencial e velocidade em aGNR	87
5.1.1	Nanofita de grafeno do tipo <i>armchair</i> metálica	88
5.1.2	Nanofita semicondutora	92
5.2	Dupla barreira	95
5.2.1	Barreiras de potencial e velocidade de Fermi para nanofitas metálicas	95
5.2.2	Dupla barreira em uma nanofita de grafeno semicondutora	97
6	Considerações Finais e Perspectivas	99
	Referências Bibliográficas	102

Apêndice	111
A Artigo publicado: <i>Physics Letters A</i>	111
B Resumos publicados em eventos	113

1

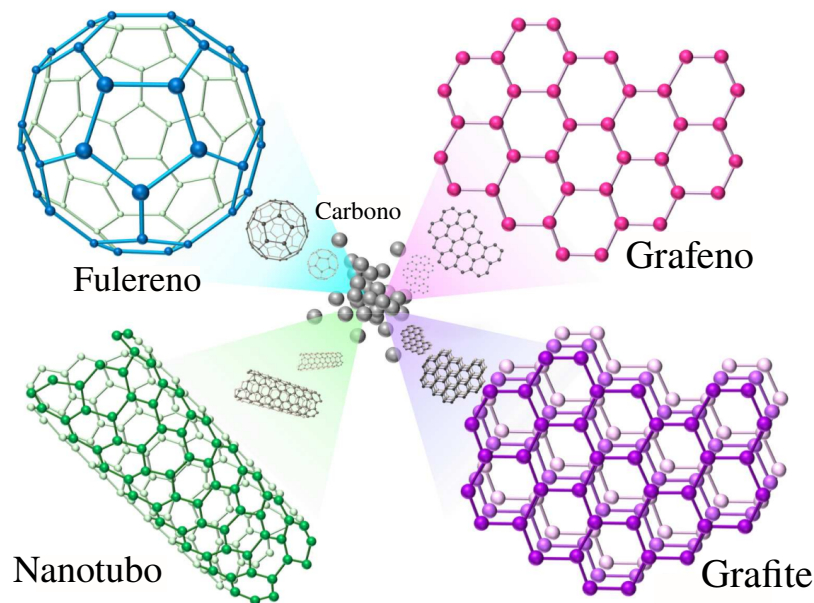
Introdução

O Carbono (elemento químico do grupo 14 da tabela periódica) é a ‘matéria-prima’ para a vida e base de toda química orgânica. Tal elemento possui uma grande flexibilidade em formar diferentes tipos de ligações químicas, dando origem a um número ilimitado de diferentes estruturas (alótropos) [1]. A dimensionalidade em estruturas compostas apenas de carbono revelam um variedade de propriedades físicas que podem resultar em muitas aplicações práticas. Dentro de um grande número de alótropos, destacamos aqueles mostrados na Fig. 1.1 [2]: grafite, fulerenos; nanotubos de carbono e grafeno.

Grafite (ou grafita), um alótropo tridimensional do carbono, é um mineral que ocorre na natureza em formas de cristais hexagonais constituído apenas de carbono com estruturas multicamadas. É um bom condutor de corrente elétrica, o que confere, por exemplo, aplicações em eletrônica tais como eletrodos e baterias. Podemos citar outras importante aplicações industriais, no entanto, a grafite é mais conhecida popularmente por sua utilização como mina do lápis, cuja descoberta data de 1564 [3]. O fulereno (C_{60}) possui uma estrutura isocaédrica truncada constituído de 12 pentágonos e 20 hexágonos, tamanho médio de 7 Å, e apresenta estados discretizados de energia [2,4]. Tais estruturas foram reportados pela primeira vez por Kroto et al. em 1985 [5], mas sua existência foi predita antes, em 1970, por Ozawa [6]. Nanotubos de carbono são arranjos de átomos de carbono de forma cilíndrica. Sua descoberta se deu em 1991 pelo físico japonês Sumio Iijima [7, 8]. Como descrito por Iijima, eram estruturas finitas de carbono, mais precisamente, tubos coaxiais de folhas grafíticas (multi-paredes), onde a quantidade de camadas estaria em um intervalo de 2 a aproximadamente 50 e diâmetro de 4 a 30 nm [7]. A distância entre as paredes adjacentes de nanotubos de multicamadas é maior que

a distância entre átomos vizinhos de uma mesma folha gráfitica, portanto, as propriedades eletrônicas são dominadas por aquelas de simples camada, sendo estas isolados posteriormente com diâmetro de aproximadamente 1 nm [9].

Figura 1.1 – Fullerenos, nanotubos de carbono, grafite e grafeno são exemplos de alótropos, constituído apenas de átomos de carbono.



Fonte: Adaptada da Ref. [2].

O grafeno, uma rede bidimensional de átomos de carbono dispostos em uma forma hexagonal do tipo “favo de mel”, se tornou um dos materiais de grande interesse tanto do ponto de vista experimental como teórico. Tal interesse está relacionado ao fato de que esse material pode manifestar novos efeitos quânticos à medida que as dimensões do sistema se aproximam de escalas de comprimento microscópicas fundamentais, como o livre caminho médio eletrônico e o comprimento de coerência de fase, sendo, dessa forma, um material promissor para aplicações em óptica e dispositivos eletrônicos [10–12].

Transporte de carga em grafeno tem sido foco de uma grande quantidade de pesquisas nos últimos anos, principalmente devido aos trabalhos desenvolvidos pelos pesquisadores André K. Geim e Konstantin S. Novoselov, da Universidade de Manchester, Inglaterra, que obtiveram monocamadas de grafeno e analisaram algumas de suas propriedades em 2004 [13], 440 anos depois da invenção do lápis, que culminou no anúncio da premiação do Nobel de Física em 2010 pelos “experimentos inovadores relacionados ao material bidimensional grafeno” [14].

O grande interesse em estudos relacionados à materiais bidimensionais, especificamente o grafeno, é devido às suas propriedades peculiares, principalmente na escala de baixas energias, cuja estrutura de bandas dentro desse regime pode ser descrita por uma equação bidimensional do tipo Dirac - uma descrição quântica de elétrons que se movem relativisticamente [15, 16]. O trabalho de Philip R. Wallace, em 1947, foi o primeiro a analisar o comportamento relativístico de elétrons no grafeno, mostrando que o mesmo seria um semimetal sem *gap* de energia [15]. A estrutura eletrônica do grafeno apresenta uma relação de dispersão linear em baixas energias, resultando em muitas propriedades interessantes, pois os portadores de carga passam a se comportar como férmions de Dirac sem massa, analogamente à física da eletrodinâmica quântica (EDQ) para férmions sem massa, exceto para o fato que, no caso do grafeno, essas partículas são transportadas com uma velocidade v_F , que é 300 vezes menor que a velocidade da luz no vácuo. Portanto, muitas propriedades apresentadas em EDQ podem ser exploradas no grafeno com velocidade dos portadores de carga bem menores [1, 17].

As propriedades eletrônicas dos férmions de Dirac no grafeno apresentam um comportamento diferente quando comparados aos elétrons em metais descritos pela equação de Schrödinger. Pode-se observar novos fenômenos físicos, tais como o efeito Hall quântico inteiro anômalo (EHQI), medido experimentalmente [18, 19], efeito Hall quântico fracionário (EHQF) [20, 21], efeitos de não-localização [22] e a presença de uma condutividade mínima igual a e^2/h , em que e e h são a carga do elétron e a constante de Planck, respectivamente, mesmo quando concentrações de portadores de carga tendem a zero [19, 23].

Quando temos potenciais eletrostáticos externos envolvidos, criando barreiras de potencial, surge um outro interessante fenômeno, chamado tunelamento de Klein, isto é, o fato de férmions de Dirac poderem ser transmitidos através de barreiras de potencial arbitrariamente altas e largas com probabilidade 1 [24]. Esse efeito relativístico pode ser interpretado dentro do contexto da EDQ como uma manifestação da geração de um par elétron-buraco [25] e foi descrito teoricamente pelo físico suíço Oskar Klein em 1929 para elétrons relativisticamente massivos usando equação de Dirac em três dimensões (3D)[26]. Há pouco mais de uma década, Katsnelson et al. [24] propuseram a realização experimental da verificação do tunelamento de Klein por barreiras eletrostáticas no grafeno. Apesar de ser um fenômeno esperado apenas em sistemas de altas energia (partículas nucleares e astrofísica), evidências de sua observação em folhas de grafeno, produzindo heterojunções

n - p - n (p - n - p), foram reportadas [27–30].

Embora o grafeno apresente propriedades interessantes, o seu uso em aplicações práticas nos dispositivos nanoeletrônicos possuem certas limitações devido a dois fatores que estão intimamente relacionados: a ausência de um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução e a dificuldade de confinar portadores de carga em potenciais eletrostáticos devido ao tunelamento Klein. Um dos mecanismos de induzir uma abertura de *gap* de energia no grafeno é pela quebra de simetria das subredes que pode ser obtida, por exemplo, por meio da deposição de grafeno sobre determinados substratos isolantes como o nitreto de boro com estrutura cristalina hexagonal (h -BN) [31]. Foi mostrado que quando grafeno é cuidadosamente alinhado com h -BN, surgem modificações drásticas tanto estruturais como eletrônicas, induzindo, dessa forma, uma abertura de *gap* de energia de ≈ 30 meV [32, 33]. Outros mecanismos de abertura de *gap* baseados em interações de muitos corpos tem sido reportados, chegando a obter, via método *ab initio*, $\Delta \approx 53$ meV [34]. Ratnikov [35] propôs um método de modular espacialmente Δ no grafeno depositado em uma heteroestrutura de várias camadas alternantes de h -BN/SiO₂ e destacou a possibilidade dessas super-redes em aplicações, tais como transistores e lasers na escala de frequência de terahertz.

Uma outra possibilidade de abertura de *gap* na relação de dispersão do grafeno é devido ao confinamento quântico em nanofitas de grafeno (GNRs - do inglês *Graphene NanoRibbons*). Esse *gap* geralmente decresce com o aumento da largura da fita [36, 37]. Quanto à geometria das bordas das GNRs, podemos classificar as mesmas como nanofitas de grafeno do tipo *armchair* (aGNRs), que podem apresentar comportamentos metálico ou semicondutor, dependendo da largura da fita, e as nanofitas de grafeno do tipo *zigzag* (zGNRs), que possuem bandas parcialmente planas próximo ao nível de Fermi correspondendo a estados eletrônicos localizados nas proximidades das bordas [38].

Além da modulação de *gap* de energia induzida em estruturas de grafeno, uma outra propriedade eletrônica que pode ser modificada é a velocidade de Fermi, v_F , dos portadores de carga no grafeno. A modulação espacial de velocidade de uma onda tem sido estudada por muitas décadas no campo da óptica e acústica para controlar a propagação de ondas eletromagnética e mecânica, respectivamente. Entretanto, devido ao rápido avanço em estudos relacionados ao grafeno, controle da propagação de portadores de carga com modulação na velocidade de Fermi foram propostos [39–42]. Em 2012, Hwang

et al. [43] apresentaram resultados experimentais da modulação da velocidade de Fermi de portadores de carga no grafeno depositados sobre diferentes substratos. Outras propostas de modulação de v_F podem ser encontradas na literatura, por exemplo: por dopagem [44]; aplicando tensão mecânica uniaxial (*strain*) [45]; usando potenciais periódicos [46]; curvatura de folha de grafeno [47]; por desordem induzida [48]; pela aproximação de placas metálicas nas proximidades do grafeno, induzindo uma mudança na concentração de cargas nas proximidades dessas placas [40, 49]; e também por meio de um campo elétrico uniforme [50]. Essa modulação na velocidade dos portadores de carga revela ser uma emergente e inovadora forma de controlar o transporte de elétrons em materiais bidimensionais.

Nesse contexto, iremos investigar as propriedades de transporte do grafeno isolado (sem termo de *gap*) e sobre substrato (com *gap*), considerando os portadores de carga como férmions de Dirac sem massa e massivos, respectivamente. Também consideraremos o transporte em aGNRs, onde analisaremos os casos metálicos e semicondutores de forma a fazer um paralelo para o caso do grafeno. Ambos os sistemas são analisados levando em consideração barreiras de potencial elétrico modulados pela velocidade de Fermi. Serão analisados casos particulares de simples e dupla barreira de espalhamento. Estruturas com barreiras são motivadas por trabalhos pioneiros em heteroestruturas semicondutoras no início da década de 70 [51–53] e que contribuíram fortemente para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos modernos.

Como metodologia desse estudo, tomaremos monocamadas de grafeno e, a partir de uma aproximação *tight-binding* de primeiros vizinhos, usaremos um Hamiltoniano escrito na forma de segunda quantização com o intuito de obter o Hamiltoniano análogo ao de Dirac para férmions de Dirac em aproximação para baixas energias, restringindo nosso estudo ao transporte de portadores de carga nas proximidades do pontos K na primeira zona de Brillouin do grafeno. A aproximação de longos comprimentos de onda derivada do modelo *tight-binding*, também conhecida como modelo do contínuo, é uma ótima aproximação para baixas energias que tem sido empregado com sucesso para o estudo de uma grande variedade de propriedades eletrônicas nesses tipos de materiais [54, 55], além de proporcionar o estudo de suas propriedades eletrônicas de uma maneira relativamente simples e computacionalmente barata. Uma vez determinadas as auto-funções e as condições de contorno entre as regiões das barreiras, usaremos o Método da

Matriz de Transferência (MMT) para calcular os coeficientes de transmissão das funções de onda através das mesmas. Estudaremos o transporte balístico nesse sistema usando a teoria de Landauer-Büttiker [56,57] para sistemas de dois terminais em temperatura zero, onde serão determinados grandezas como condutância e fator Fano. A compreensão dos fenômenos de transporte em nanoestruturas de grafeno com modulações na velocidade de Fermi, potencial eletrostático, dentre outros efeitos, são essenciais para aplicações em nanoeletrônica, principalmente no desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos.

1.1 Estrutura do trabalho

Este trabalho está organizado como segue: no **Capítulo 2** apresentamos os fundamentos das propriedades eletrônicas do grafeno, desenvolvemos o modelo teórico via aproximação *tight-binding* no formalismo de segunda quantização, levando para o limite de baixas energias, com o intuito de obter um Hamiltoniano efetivo válido para baixa densidade de portadores que permite, dessa forma, a analogia com a eletrodinâmica quântica. Discutimos também as propriedades eletrônicas devido ao confinamento quântico em nanofitas de grafeno com diferentes tipos de bordas. No **Capítulo 3**, concentramos nossa atenção no modelo proposto, onde são calculados, via método de matriz de transferência e fórmula de Landauer-Büttiker, as propriedades de transporte tanto para o grafeno quanto para nanofitas de grafeno com barreiras de espalhamento simples e duplas, envolvendo modificações no potencial elétrico e na velocidade de Fermi. No **Capítulo 4** são analisados os principais resultados referentes à transmissão dos portadores de carga através dessas barreiras para o grafeno com e sem termo de *gap*. Em seguida, serão estudadas as propriedades de transporte para nanofitas de grafeno do tipo *armchair* no **Capítulo 5**. Finalmente, nossos principais resultados, assim como as perspectivas de desenvolvimento de trabalhos futuros, estão dispostos no **Capítulo 6**.

2

Propriedades eletrônicas de nanoestruturas de carbono: grafeno e nanofitas de grafeno

Neste capítulo, discutiremos as propriedades eletrônicas de nanoestruturas de carbono, em particular, grafeno e nanofitas de grafeno (GNRs). Iniciaremos com uma visão geral sobre os processos de hibridização na distribuição eletrônica do carbono, passando por aspectos geométricos da rede hexagonal e chegando ao modelo *tight-binding* de primeiros vizinhos juntamente com uma derivação estendida da descrição efetiva para excitações de baixa energia como férmions de Dirac sem massa. A última parte será direcionada às especificidades das GNRs dentro do modelo contínuo, onde destacaremos a formação de *gap* de energia induzidos devido ao confinamento lateral que aumenta linearmente com a redução da largura.

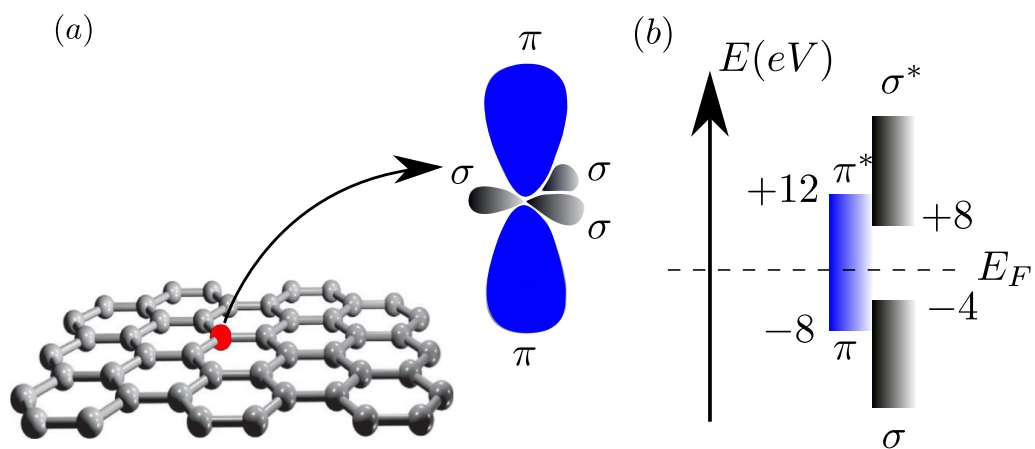
2.1 Orbitais na rede do grafeno

O grafeno é uma estrutura bidimensional de átomos de carbono arranjados periodicamente em uma rede do tipo “favo de mel” (Fig. 2.1(a)). O carbono, por sua vez, é um dos elementos mais versáteis da tabela periódica e está situado na coluna VI, possuindo número atômico $Z = 6$ e, em seu estado fundamental, apresenta uma distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. De modo que os dois elétrons no orbital $1s$ são fortemente ligados ao núcleo devido à forte interação coulombiana e são conhecidos como elétrons de caroço, enquanto os elétrons dos orbitais $2s$ e $2p$ são fracamente ligados e são chamados de elétrons de valência. O orbital p é formado por três orbitais que são simétricos e estão na direção

x , y e z (sendo representados por p_x , p_y e p_z). Os orbitais híbridos sp^n ($n = 1, 2, 3$) são obtidos a partir do orbital s com n orbitais p e, como são parcialmente preenchidos, são responsáveis pelas ligações químicas. A configuração dos elétrons de valência pode ser modificada por consequência da redução de energia do sistema devido à maximização do número de ligações formadas. Tal processo de rearranjo é conhecido como hibridização e, para o carbono, podemos ter três tipos de hibridizações, uma para cada valor de n .

A estrutura atômica do grafeno, em particular, é definida a partir da hibridização sp^2 , onde o orbital $2s$ se sobrepõe aos dois orbitais $2p_x$ e $2p_y$, levando à formação de três orbitais híbridos preenchidos, cada um, com um elétron. Os três orbitais híbridos irão se arranjar de tal forma a estarem o mais distantes possíveis um do outro, resultando em uma geometria trigonal planar, onde o ângulo entre cada par de orbitais é 120° , dando origem a uma rede hexagonal. O orbital remanescente p_z está situado fora do plano da rede hexagonal e as interações laterais entre os orbitais p_z vizinhos dão origem às ligações π entre os átomos de carbono. As ligações σ são formadas a partir da sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 entre os átomos de carbono mais próximos e são responsáveis pela estabilidade energética e robustez da estrutura trigonal planar do grafeno. Essas ligações têm comprimento de $0,142$ nm e são os principais responsáveis pelo surgimento de um módulo de Young extremamente elevado ($1,0$ TPa) [58], que chega a ser aproximadamente 100 vezes maior que o aço.

Figura 2.1 – Orbitais de valência do carbono. (a) Os três orbitais σ no grafeno dão origem a estrutura bidimensional, enquanto os orbitais π , perpendiculares ao plano, dão origem às bandas π . (b) Bandas π e σ próximas ao nível de Fermi.



Fonte: Adaptada da Ref. [59].

A combinação dos orbitais sp^2 entre os átomos de carbono formam bandas do tipo

σ (ligante ou ocupada) e σ^* (antiligante ou desocupada), como mostrado na Fig. 2.1(b). Essas bandas são separadas por um *gap* de energias da ordem de 12 eV e, portanto, suas contribuições para as propriedades eletrônicas são comumente desprezadas. As bandas π e π^* , originadas dos orbitais p_z , ao contrário das bandas σ e σ^* , se cruzam no ponto de neutralidade de carga (nível de Fermi do grafeno não dopado) nos vértices da zona de Brillouin, onde os elétrons desempenham um importante papel na condução elétrica e determina as características elétricas e fotônicas do grafeno [59].

2.2 Rede hexagonal e primeira zona de Brillouin

A estrutura do grafeno é mostrada em maiores detalhes na Fig. 2.2(a). A mesma não é considerada uma rede de Bravais, pois não possui a capacidade de definir, para um só sítio, vetores de base que possam ser combinados linearmente para gerar novos sítios da rede, tornando necessário, do ponto de vista cristalográfico, ser descrita como uma rede triangular com dois átomos por célula unitária [15]. A Fig. 2.2(a) mostra a rede hexagonal do grafeno com dois átomos por célula unitária, um deles pertencente à sub-rede triangular A (círculos vermelhos) e o outro pertencente à sub-rede triangular B (círculos azuis).

Os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 conectam átomos individuais da mesma subrede e são dados por

$$\vec{a}_1 = \frac{a_0}{2}(\sqrt{3}, 1) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \frac{a_0}{2}(\sqrt{3}, -1), \quad (2.1)$$

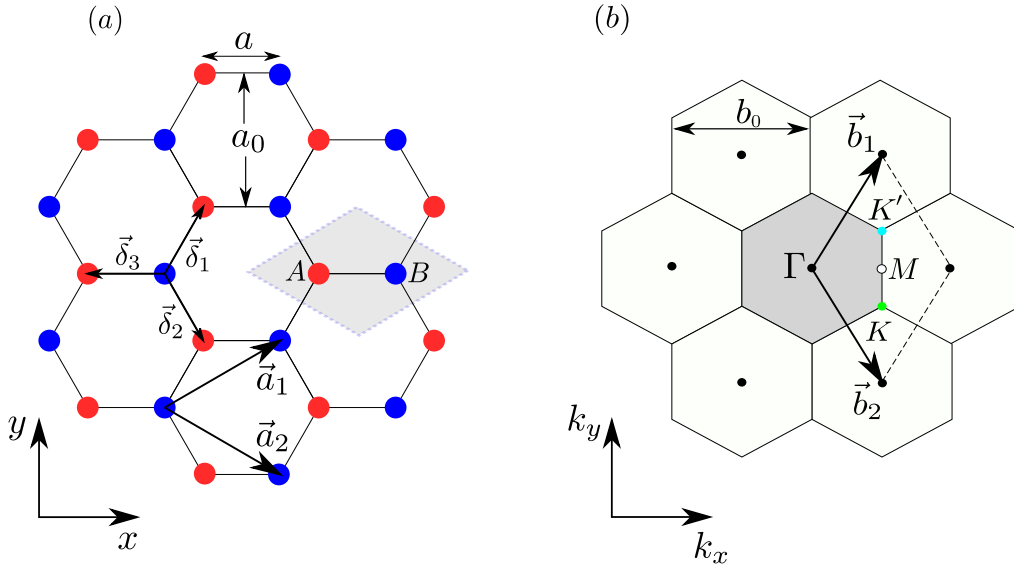
onde $a_0 = \sqrt{3}a$, com $a = 1,42 \text{ \AA}$ sendo a distância interatômica entre dois átomos de carbono adjacentes.

Uma vez conhecida a rede direta (espaço real), podemos determinar a rede recíproca (espaço dos vetores de onda \vec{k}). Os vetores da rede recíproca, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , estão relacionados com os vetores da rede direta, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , pela condição:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.2)$$

onde δ_{ij} é a delta de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ para $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$) [60]. Portanto,

Figura 2.2 – (a) Rede cristalina hexagonal (na forma de favo de mel) representada por duas redes triangulares interpenetrantes, uma a partir do átomo A (vermelho) e outra a partir do átomo B (azul), cujos vetores primitivos são \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e \vec{d}_i , $i = 1, 2$ e 3 , são os vetores que localizam os primeiros vizinhos de um átomo da rede. (b) Pontos da rede recíproca correspondente a rede de Bravais triangular (pontos nos centros dos hexágonos), bem como os vetores de base associados \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . Também é mostrado a zona de Brillouin (região cinza) e os pontos de alta simetria da rede recíproca: Γ - centro da zona de Brillouin, M - centro de uma das arestas, K e K' - nos vértices.



Fonte: Autor, 2019.

no espaço k , os vetores da rede recíproca são dados por

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\hat{z} \times \vec{a}_1}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \hat{z}} = \frac{b_0}{2}(1, \sqrt{3}), \quad (2.3)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{z}}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \hat{z}} = \frac{b_0}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad (2.4)$$

com $b_0 = 4\pi/a_0\sqrt{3}$. A partir dos vetores acima, podemos construir toda a rede recíproca, considerando um ponto como origem e realizando translações na forma $\vec{K} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2$, com m_1 e m_2 inteiros. A Fig. 2.2(b) mostra a rede recíproca obtida a partir desses vetores juntamente com a primeira zona de Brillouin (região cinza). Essa região é definida como uma célula de Wigner-Seitz no espaço recíproco [60].

Na Fig. 2.2(b) também são mostrados pontos de alta simetria, onde destacamos os pontos inequivalentes (isto é, não são conectados por um vetor da rede recíproca), que são denominados de K e K' . Os demais pontos são Γ e M , localizados no centro e no ponto intermediário de uma dada aresta da zona, respectivamente. Tomando $\Gamma = (0, 0)$,

os demais pontos estão localizados em

$$\vec{K} = \frac{4\pi}{3a_0} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad \vec{K}' = \frac{4\pi}{3a_0} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad \text{e} \quad \vec{M} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0} (1, 0). \quad (2.5)$$

Os pontos localizados pelos vetores \vec{K} e \vec{K}' são conhecidos como pontos de Dirac e a descrição dos portadores de carga próximo a eles são descritos pela equação de Dirac com termo de massa nula. Como veremos, as características mais interessantes são obtidas para baixas energias (nas proximidades de \vec{K} e \vec{K}') na primeira zona de Brillouin e uma descrição precisa da estrutura eletrônica pode ser obtida através de um modelo de Hamiltoniano de ligações fortes (modelo *tight-binding*) considerando somente a interação dos orbitais p_z . Os elétrons nesses orbitais são altamente delocalizados e comportam-se praticamente como partículas livres (quase-partículas) sendo, portanto, responsáveis pelas propriedades eletrônicas de baixa energia.

2.3 Aproximação *tight-binding* para o grafeno

O Hamiltoniano *tight-binding* para elétrons no grafeno, escrito no formalismo de segunda quantização e considerando que os elétrons podem ‘saltar’ para átomos de primeiro e segundo vizinhos, é dado por (por simplicidade, tomaremos por enquanto $\hbar = 1$) [1]

$$\hat{H} = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (\mathbf{a}_{i,\sigma}^\dagger \mathbf{b}_{j,\sigma} + \mathbf{b}_{j,\sigma}^\dagger \mathbf{a}_{i,\sigma}) + t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (\mathbf{a}_{i,\sigma}^\dagger \mathbf{a}_{j,\sigma} + \mathbf{b}_{i,\sigma}^\dagger \mathbf{b}_{j,\sigma} + \mathbf{a}_{j,\sigma}^\dagger \mathbf{a}_{i,\sigma} + \mathbf{b}_{j,\sigma}^\dagger \mathbf{b}_{i,\sigma}), \quad (2.6)$$

onde $\mathbf{a}_{i,\sigma}$ ($\mathbf{a}_{i,\sigma}^\dagger$) e $\mathbf{b}_{j,\sigma}$ ($\mathbf{b}_{j,\sigma}^\dagger$) são os operadores de criação (aniquilação) que atuam em um sítio $\vec{\mathcal{R}}_i$ ($\vec{\mathcal{R}}_j$), com spins $\sigma = \uparrow, \downarrow$, sobre as subredes A (B). O parâmetro t é o termo de *hopping* dos primeiros vizinhos $\langle i, j \rangle$, que descreve a energia associada ao salto de um elétron entre diferentes subredes, e t' é a energia de *hopping* associada aos segundos vizinhos ($\langle\langle i, j \rangle\rangle$, *hopping* na mesma subrede). Tais parâmetros podem ser determinados a partir de ajustes do modelo *tight-binding* efetivo com resultados obtidos a partir de cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica. De acordo com Reich et al. [61], esses parâmetros são $t = -2,97$ eV e $t' = -0,33$ eV e, se for incluído os terceiros vizinhos mais próximos ($t'' = -0,073$), a aproximação *tight-binding* descreverá com bastante pre-

cisão os resultados de primeiros princípios em toda a zona de Brillouin. Sem perdas de generalidades, consideramos apenas a interação dos primeiros vizinhos em (2.6) ($t' \approx 0$ quando comparado com t), assim como a degenerescência de spin. Portanto, a Eq. (2.6) tomará a seguinte forma simplificada:

$$\hat{H} = t \sum_{\langle i,j \rangle} (\mathbf{a}_i^\dagger \mathbf{b}_j + \mathbf{b}_j^\dagger \mathbf{a}_i). \quad (2.7)$$

Considerando uma rede infinita, podemos tomar uma transformada de Fourier para os operadores criação e aniquilação presentes no Hamiltoniano da Eq. (2.7), ou seja,

$$\mathbf{a}_i = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \mathbf{a}_k, \quad \text{com} \quad \mathbf{a}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \mathbf{a}_k^\dagger, \quad (2.8)$$

$$\mathbf{b}_j = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} \mathbf{b}_{k'}, \quad \text{com} \quad \mathbf{b}_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{k}'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} \mathbf{b}_{k'}^\dagger, \quad (2.9)$$

onde N_c é o número de células unitárias. Substituindo as Eqs. (2.8) e (2.9) no Hamiltoniano (Eq. (2.7)), teremos

$$\mathcal{H}_k = \frac{t}{N_c} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} [e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} \mathbf{a}_k^\dagger \mathbf{b}_{k'} + e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \mathbf{b}_{k'}^\dagger \mathbf{a}_k]. \quad (2.10)$$

Podemos reescrever a Eq. (2.10) da seguinte forma

$$\mathcal{H}_k = \frac{t}{N_c} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} [e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i} \mathbf{a}_k^\dagger \mathbf{b}_{k'} + e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i} \mathbf{b}_{k'}^\dagger \mathbf{a}_k], \quad (2.11)$$

onde adicionamos o fator $e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_i} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}_i} = 1$ nos dois termos do lado direito da Eq. (2.10).

Usando a identidade

$$\delta_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{1}{N_c} \sum_i e^{\pm i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i}, \quad (2.12)$$

onde $\delta_{\vec{k}\vec{k}'}$ é o delta de Kronecker no espaço recíproco, teremos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_k &= t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} [e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \mathbf{a}_k^\dagger \mathbf{b}_{k'} + e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \mathbf{b}_{k'}^\dagger \mathbf{a}_k] \\ &= t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\vec{k}} [e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \mathbf{a}_k^\dagger \mathbf{b}_k + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \mathbf{b}_k^\dagger \mathbf{a}_k]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Se fixarmos a origem do sistema em um determinado sítio j ($\vec{r}_j = 0$) e variar i para os três vizinhos mais próximos, como mostrado na Fig. 2.2, fazendo a mudança $\vec{r}_i \rightarrow \vec{\delta}_i$ ($i = 1, 2$ e 3), portanto,

$$\mathcal{H}_k = t \sum_i \sum_{\vec{k}} [e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_i} \mathbf{a}_k^\dagger \mathbf{b}_k + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_i} \mathbf{b}_k^\dagger \mathbf{a}_k]. \quad (2.14)$$

Os vetores $\vec{\delta}_i$, no espaço real, são localizados por

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \vec{\delta}_3 = -a(1, 0). \quad (2.15)$$

Desenvolvendo a soma $\Sigma_{i=1}^3$ em (2.14), teremos

$$\mathcal{H}_k = t \sum_{\vec{k}} [S(\vec{k}) \mathbf{a}_k^\dagger \mathbf{b}_k + S^*(\vec{k}) \mathbf{b}_k^\dagger \mathbf{a}_k], \quad (2.16)$$

com

$$S(\vec{k}) = 2 \exp\left(\frac{ik_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a \sqrt{3}}{2}\right) + \exp(-ik_x a), \quad (2.17)$$

conhecido como fator de estrutura da rede cristalina, representando a interação na rede recíproca entre os átomos de carbono e seus primeiros vizinhos. Os vetores de onda $\vec{k} = (k_x, k_y)$ são escolhidos dentro da primeira zona Brillouin. Podemos ainda reescrever o Hamiltoniano (2.16) da seguinte forma

$$\mathcal{H}_k = \sum_k \Psi_k^\dagger \mathcal{H}_k \Psi_k, \quad (2.18)$$

onde $\Psi_k = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_k & \mathbf{b}_k \end{pmatrix}^T$ é um pseudo-spinor na denominada representação de Nambu [62] e \mathcal{H}_k é o Hamiltoniano em primeira quantização para um dado \vec{k} . De forma explícita, teremos

$$\mathcal{H}_k = \sum_{\vec{k}} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_k^\dagger \\ \mathbf{b}_k^\dagger \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & tS(\vec{k}) \\ tS^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_k \\ \mathbf{b}_k \end{pmatrix}. \quad (2.19)$$

A diagonalização da matriz \mathcal{H}_k fornece uma expressão para a estrutura de banda do

grafeno, dada por

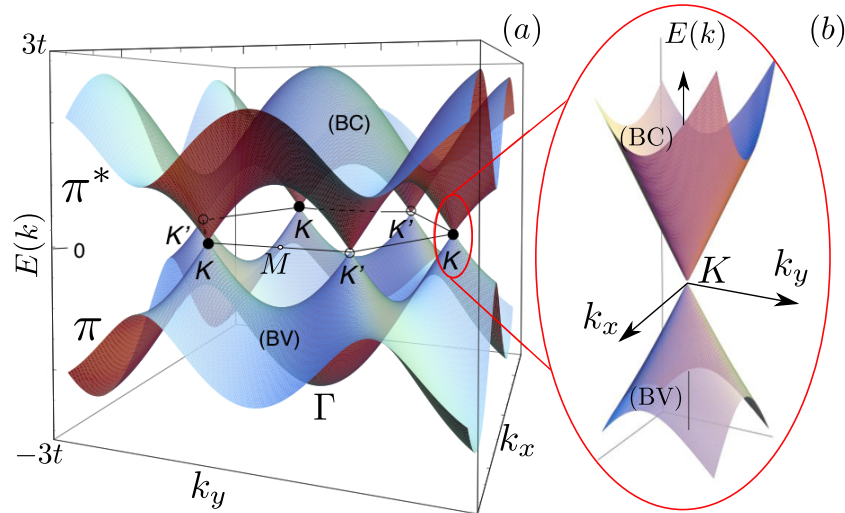
$$E_{\pm}(k) = \pm t|S(\vec{k})| = \pm t\sqrt{3 + f(\vec{k})}, \quad (2.20)$$

onde

$$f(\vec{k}) = 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right). \quad (2.21)$$

Os sinais \pm estão relacionados às bandas de energia. A banda de valência (BV), que corresponde a energias negativas, abrange os estados ocupados por elétrons (bandas π). Por outro lado, a banda de condução (BC), ou banda π^* , com valores positivos da energia, são estados de energia desocupados. A Fig. 2.3(a) apresenta a estrutura de banda do grafeno dado pela Eq. (2.20) e, como destacado na Fig. 2.3(b), existem seis pontos de *gap* nulo, onde BC cruza a BV, conhecidos como pontos de Dirac. Portanto, o nível de Fermi (ou ponto de neutralidade de carga) está situada exatamente nesses pontos.

Figura 2.3 – (a) Estrutura de bandas do grafeno indicando a banda de condução (BC) para $E(k) > 0$ e a banda de valência (BV) para $E(k) < 0$, obtidas a partir da aproximação *tight-binding*. (b) Ampliação para regiões de baixas energias, onde estão localizados os pontos (K e K') e os cones de Dirac.



Fonte: Adaptada da Ref. [63].

O aspecto mais importante no espectro de energia do grafeno, e que vem atraindo bastante atenção, é sua relação linear entre a energia e o momento nas proximidades dos pontos de Dirac, onde as bandas de valência e condução se tocam, conferindo, dessa forma, *gap* de energia nulo - podemos observar que as duas bandas se tocam nos cantos das zona

de Brillouin (cones de Dirac), onde existe uma densidade de estados nula (Fig. 2.3(b)). O grafeno é, portanto, um semiconductor de *gap* nulo com uma dispersão de energia linear (e não quadrática, como é o caso dos semicondutores convencionais) para longos comprimentos de onda tanto para elétrons na banda de condução como para buracos na banda de valência. Dois dos seis pontos são independentes, enquanto que os demais são equivalentes por simetria. A existência desses dois pontos de Dirac (ou vales) K e K' dão origem a uma degenerescência de vale ($g_v = 2$) para o grafeno.

2.4 Limite de baixas energias: férmions de Dirac e modelo contínuo no grafeno

Como foi colocado na seção anterior, uma das características mais interessantes relativas ao grafeno diz respeito à física nas proximidades dos pontos K e K' (ou vales), quando tomamos o limite para baixas energias e verificamos que a dependência da energia com o vetor de onda é uma relação linear, semelhante à relação para as partículas relativísticas [15, 64]. Portanto, os portadores de carga no grafeno podem ser descritos por uma equação que é formalmente equivalente a uma equação de Dirac sem massa, dessa forma, os elétrons e buracos são normalmente chamados de férmions de Dirac.

Quando essa aproximação é feita, é perdida informações microscópicas do sistema, ou seja, podemos dizer que passamos de um modelo discreto para um modelo contínuo. Para verificarmos isso matematicamente, vamos expandir em série de Taylor a função $S(k)$ em torno dos pontos de Dirac, isto é, tomando $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$, com $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$ [1], onde escolhemos o ponto $\vec{K} = \vec{k}_0 = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}(\sqrt{3}, -1)$, dado na Eq. (2.5). Portanto,

$$S(\vec{q}) \approx S(\vec{k}_0) + (k_x - k_{x0}) \left. \frac{\partial S(\vec{k})}{\partial k_x} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} + (k_y - k_{y0}) \left. \frac{\partial S(\vec{k})}{\partial k_y} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} + \mathcal{O}(q^2), \quad (2.22)$$

onde $q = \vec{k} - \vec{k}_0$. O valores de $S(\vec{k}_0)$ correspondem aos pontos de cruzamento das bandas, ou seja, $S(\vec{k}_0 = \vec{K}) = S(\vec{k}_0 = \vec{K}') = 0$. Usando a Eq. (2.17) e, considerando apenas os termos de primeira ordem, encontramos a seguinte expressão

$$S(\vec{q}) \approx \frac{3}{2}a \left[\left(-\frac{\sqrt{3}}{2} + i\frac{1}{2} \right) q_x - i \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} + i\frac{1}{2} \right) q_y \right] = \frac{3}{2}a\alpha(q_x - iq_y), \quad (2.23)$$

onde podemos escrever $\alpha = e^{i5\pi/6}$.

O Hamiltoniano dado por (2.19), toma a seguinte forma:

$$\mathcal{H}_q \approx \sum_{\vec{q}} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_q^\dagger \\ \mathbf{b}_q^\dagger \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & tS(\vec{q}) \\ tS^*(\vec{q}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_q \\ \mathbf{b}_q \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

E nas proximidades do vale K considerado, teremos

$$\mathcal{H}_K(\vec{q}) = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & \alpha(q_x - iq_y) \\ \alpha^*(q_x + iq_y) & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.25)$$

onde

$$v_F = \frac{3a|t|}{2\hbar} \quad (2.26)$$

é a velocidade de Fermi do elétron nos pontos de Dirac. Tomando os valores $a = 1,42$ Å, $|t| = 2,97$ eV e $\hbar = 6,58 \times 10^{-16}$ eV·s, obtemos $v_F \approx 1 \times 10^6$ m/s, ou seja, 300 vezes menor que a velocidade da luz. Esse valor é consistente com resultados experimentais ($v_F \approx 1,1 \times 10^6$ m/s) [18, 19].

O fator de fase α em (2.25) pode ser suprimido por uma transformação unitária sem qualquer prejuízo ao sistema físico, uma vez que a norma quadrática é igual a 1. Finalmente, escrevemos o Hamiltoniano como segue

$$\mathcal{H}_K(\vec{q}) = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y \\ q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

Usando o mesmo raciocínio para o vale $K' = \vec{k}_0 = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}(\sqrt{3}, 1)$, encontramos

$$\mathcal{H}_{K'}(\vec{q}) = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & q_x + iq_y \\ q_x - iq_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.28)$$

É importante observar que $\mathcal{H}_K = \mathcal{H}_{K'}^T$, em que T representa a matriz transposta. Repre-

sentando de forma compacta o Hamiltoniano para os dois pontos de Dirac [54]:

$$\mathcal{H}_{K,K'}(\vec{q}) = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & q_x \mp iq_y \\ q_x \pm iq_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.29)$$

2.4.1 Autoestados do Hamiltoniano de Dirac para o grafeno

A diagonalização do Hamiltoniano dado por (2.29) resulta na seguinte relação de dispersão

$$E_{\pm}(q) = \pm \hbar v_F |\vec{q}|, \quad (2.30)$$

onde $|\vec{q}| = |q_x + iq_y|$. Diferentemente de um gás de elétrons usual em 2D ($E = \hbar^2 q^2 / 2m$), a energia possui dependência linear com o momento.

Vale destacar que a relação de dispersão de partículas relativísticas é encontrada a partir da equação de Dirac, sendo dada por

$$E_{\pm} = \pm \sqrt{c^2 \hbar^2 p^2 + m^2 c^4}. \quad (2.31)$$

Se tomarmos $m = 0$, teremos uma relação linear entre E e p , análogo à Eq. (2.30), com velocidade de Fermi ($v_F \approx 1 \times 10^6$ m/s) assumindo o papel da velocidade da luz c . Aqui podemos perceber o motivo de se referir aos portadores de carga no grafeno como férmions de Dirac sem massa e a razão dos pontos K e K' serem normalmente referidos como cones de Dirac. Essa analogia, juntamente com a natureza quirial dos estados eletrônicos, revelam importantes propriedades no processo de transporte do grafeno fazendo o mesmo ser um sistema acessível para estudos de física relativística em física da matéria condensada [17].

Nessa aproximação, o Hamiltoniano dado pela Eq. (2.24), pode ser colocado na seguinte forma:

$$\mathcal{H}_K(\vec{q}) = \hbar v_F \sum_{\vec{q}} \Psi^\dagger [\hat{\sigma} \cdot \vec{q}] \Psi \quad \text{e} \quad \mathcal{H}_{K'}(\vec{q}) = \hbar v_F \sum_{\vec{q}} \Psi'^\dagger [\hat{\sigma}^* \cdot \vec{q}] \Psi' \quad (2.32)$$

para os vales K e K' , respectivamente. Onde usamos $\Psi(\vec{q}) = (\mathbf{a}_q, \mathbf{b}_q)^T$, $\Psi'(\vec{q}) = (\mathbf{a}'_q, \mathbf{b}'_q)^T$.

O operador $\hat{\sigma}$ é escrito em termos das matrizes de Pauli usuais $\hat{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$, com

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{e} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

É importante ressaltar que $\hat{\sigma}$ não representa o spin real do elétron, e sim a representação do grau de liberdade associado aos dois átomos de carbono contidos na célula unitária do grafeno. Por essa razão, $\hat{\sigma}$ é denominado pseudo-spin.

Para que o Hamiltoniano no espaço dos momentos seja levado ao espaço das coordenadas, uma nova transformada de Fourier deverá ser usada. Como tomamos o limite $\vec{q} \ll \vec{K}$ e \vec{K} é inversamente proporcional a a (distância entre dois átomos adjacentes na rede), sendo o mesmo muito pequeno, o vetor da posição pode ser visto como uma variável contínua. Portanto, as somas em \vec{r} serão substituídas por integral, caracterizando, desta forma, o limite contínuo. Temos, para o vale K , a seguinte expressão

$$\mathcal{H}_K(\vec{r}) = -i\hbar v_F \int \Psi^\dagger(\vec{r}) \left(\sigma_x \frac{\partial}{\partial x} + \sigma_y \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi(\vec{r}) d^2\vec{r}, \quad (2.34)$$

onde fizemos as seguintes substituições

$$q_x \rightarrow -i \frac{\partial}{\partial x}, \quad q_y \rightarrow -i \frac{\partial}{\partial y}. \quad (2.35)$$

Analogamente para o vale K' , onde consideramos $\hat{\sigma}^* = (\sigma_x, -\sigma_y)$. Portanto, podemos ver que o Hamiltoniano efetivo dado por (2.34) é análogo ao Hamiltoniano de Dirac sem massa. Na linguagem de primeira quantização, a função de onda $\Psi(\vec{r})$ dos elétrons próximo a esses vales, satisfaz a equação de Dirac em 2D

$$-i\hbar v_F \left(\sigma_x \frac{\partial}{\partial x} + \sigma_y \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi(x, y) = E\Psi(x, y), \quad (2.36)$$

onde $\Psi(x, y) = (\psi_A, \psi_B)^T$ é chamado de pseudo-spinor, com ψ_A e ψ_B sendo componentes spinoriais associadas com a amplitude de probabilidade de encontrar o elétron na sub-rede A e B , respectivamente.

Sabendo que $\vec{p} = \hbar\vec{q}$, podemos escrever (2.36) (vale K) de forma mais compacta:

$$(v_F \hat{\sigma} \cdot \vec{p}) \Psi(x, y) = E\Psi(x, y). \quad (2.37)$$

De forma similar para o vale K' , teremos

$$(v_F \hat{\sigma}^* \cdot \vec{p}) \Psi'(x, y) = E \Psi'(x, y). \quad (2.38)$$

As autofunções correspondentes, no espaço dos momentos, para os dois pontos de Dirac são dadas por

$$\Psi_K^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\phi} \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \Psi_{K'}^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{-i\phi} \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

onde os sinais \pm correspondem às bandas de condução (valência) com autoenergias $E = \pm \hbar v_F q$, sendo $\phi = \arctan(q_y/q_x)$ uma constante de fase.

Uma descrição completa do Hamiltoniano para baixas energias, levando em consideração ambas as sub-redes (A e B) e os dois vales não equivalentes (K e K') leva uma matriz 4×4

$$\hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y & 0 & 0 \\ q_x + iq_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & q_x + iq_y \\ 0 & 0 & q_x - iq_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{KA} \\ \psi_{KB} \\ \psi_{K'A} \\ \psi_{K'B} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_{KA} \\ \psi_{KB} \\ \psi_{K'A} \\ \psi_{K'B} \end{pmatrix}, \quad (2.40)$$

ou ainda, de forma mais simplificada:

$$\begin{pmatrix} v_F \hat{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \\ 0 & v_F \hat{\sigma}^* \cdot \vec{p} \end{pmatrix} \Psi(x, y) = \begin{pmatrix} \hat{H}_K & 0 \\ 0 & \hat{H}_{K'} \end{pmatrix} \Psi(x, y) = E \Psi(x, y). \quad (2.41)$$

onde a função de onda é representada por uma matrix coluna dada por $\Psi(x, y) = (\psi_{KA}, \psi_{KB}, \psi_{K'A}, \psi_{K'B})^T$ ou, de forma mais condensada, $\Psi(x, y) = (\psi_K, \psi_{K'})$, sendo $\psi_{KA/B}(\psi_{K'A/B})$ a componente da função de onda do elétron correspondente ao vale $K(K')$ e sub-rede A/B .

Em certas ocasiões é mais conveniente definir a função de onda como $\Psi(x, y) = (\psi_{KA}, \psi_{KB}, \psi_{K'B}, -\psi_{K'A})^T$ [65], onde o Hamiltoniano em (2.41) pode ser escrito da se-

guinte forma

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_K & 0 \\ 0 & \hat{H}_{K'} \end{pmatrix} = \hat{H} = v_F \tau_0 \otimes (\hat{\sigma} \cdot \vec{p}), \quad (2.42)$$

sendo τ_i e σ_i as matrizes de Pauli (com matrizes unitárias τ_0 e σ_0) no espaço dos vales e das sub-redes, respectivamente. Substituindo \vec{p} pelo correspondente operador $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ (com $\nabla = (\partial_x, \partial_y)$), obtemos uma forma equivalente ao Hamiltoniano Dirac-Weyl em duas dimensões com massa de repouso nula.

Esse mapeamento da estrutura eletrônica do grafeno no limite de baixas energias (longos comprimentos de onda) na equação de Dirac sem massa foi discutido inicialmente por Semenoff (1984) [64]. É um fato histórico curioso que, embora a descoberta experimental do grafeno tenham ocorrido em 2004 [13], algumas das principais ideias teóricas remotam desde a proposta de Wallace, em 1947 [15], além de outros importantes nomes e são hoje tão válidas para o grafeno real quanto para o modelo teórico quando foi introduzido.

2.4.2 Pseudo-spin e helicidade

Até aqui vimos que o espectro linear de energia apresentado pelo grafeno é uma característica altamente peculiar e faz com que os portadores de carga no mesmo tenham comportamento diferente dos metais e semicondutores convencionais, onde o espectro de energia pode ser aproximado por uma relação de dispersão parabólico. Porém, isso não é a única característica essencial que sustenta a descrição do transporte quântico no grafeno pela equação de Dirac. Dessa forma, uma outra propriedade que entra em cena é a natureza quiral (helical) das quasipartículas no grafeno.

Para discutir isso com mais propriedade, escrevemos a Eq. (2.37) como

$$\hat{\sigma} \cdot \vec{p} \Psi(x, y) = \pm |\vec{p}| \Psi(x, y), \quad \text{pois} \quad E(\vec{p}) = \pm v_F |\vec{p}|. \quad (2.43)$$

Com isso, definimos um operador helicidade \hat{h} como

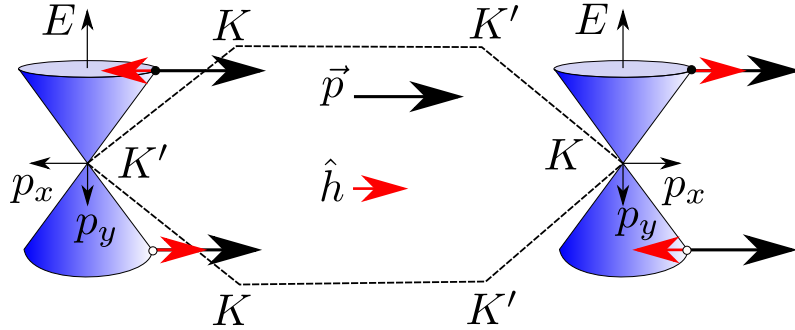
$$\hat{h} = \frac{\hat{\sigma} \cdot \vec{p}}{|\vec{p}|}, \quad (2.44)$$

que tem somente dois autovalores (± 1) e é essencialmente a projeção do operador pseudo-spin da sub-rede $\hat{\sigma}$ na direção do momento \vec{p} . Logo, em um dado autoestado de energia E , o pseudo-spin $\hat{\sigma}$ pode ser paralelo ou antiparalelo ao momento \vec{p} . Além disso, no vale K , elétrons (buracos) tem helicidade positiva (negativa) e, por outro lado, no vale K' teremos o oposto, ou seja,

$$\hat{h}\Psi_K(x, y) = \pm\Psi_K(x, y) \quad \text{e} \quad \hat{h}\Psi_{K'}(x, y) = \mp\Psi_{K'}(x, y). \quad (2.45)$$

O operador \hat{h} comuta com o Hamiltoniano e é, portanto, uma quantidade conservada. Dessa forma, tanto o Hamiltoniano como o operador helicidade podem ser diagonalizados na mesma base de autovetores. A partir de (2.45), podemos afirmar que a quiralidade é invertida quando passamos de K para K' , ou seja, $\hat{\sigma}$ tem seus dois autovalores na direção do momento ou contrário, como pode ser visto na Fig. 2.4.

Figura 2.4 – Representação dos cones de Dirac em dois pontos inequivalentes K e K' da primeira zona de Brillouin. Em cada cone está indicado as direções do momento \vec{p} (medido a partir do ponto de Dirac) e a projeção do pseudo-spin \hat{h} na direção do momento, tanto para elétrons (localizados na banda de condução) como para buracos (localizados na banda de valência).



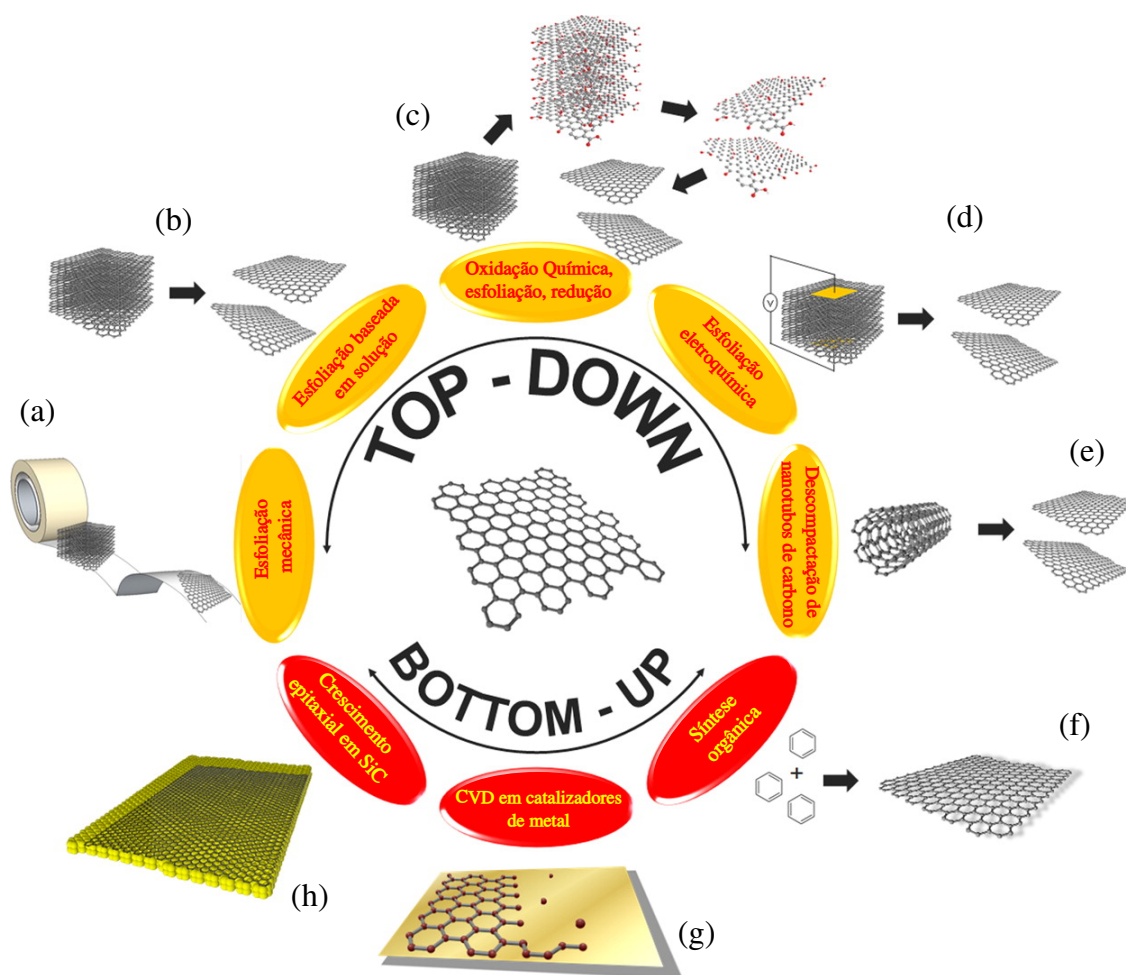
Fonte: Adaptada da Ref. [59].

Em torno do vale K , o pseudo-spin de autoestados na banda de condução (valência) é paralelo (antiparalelo) ao momento \vec{p} (setas vermelha e preta indicam o sentido da projeção do pseudo-spin e do momento, respectivamente). Uma inversão ocorre para as propriedades em torno de K' (Fig. 2.4) [59]. Essa peculiaridade nas proximidades dos pontos de Dirac influenciam propriedades intrigantes do grafeno como, por exemplo, o tunelamento de Klein, que será discutido com maior profundidade no próximo capítulo.

2.5 Fabricação do grafeno e observação dos cones de Dirac

Os trabalhos pioneiros de Novoselov et al. [13] impulsionaram novos métodos de sínteses de grafeno e o aprimoramento de técnicas já existentes. Cada uma delas pode gerar grafeno com características muito diferentes, podendo influenciar fortemente suas propriedades. Os métodos de preparação do grafeno podem ser agrupados em duas abordagens: *top-down* e *bottom-up*, como pode ser visto na Fig. 2.5 [66].

Figura 2.5 – Esquema geral das duas principais abordagens de produção de grafeno com diversas técnicas.



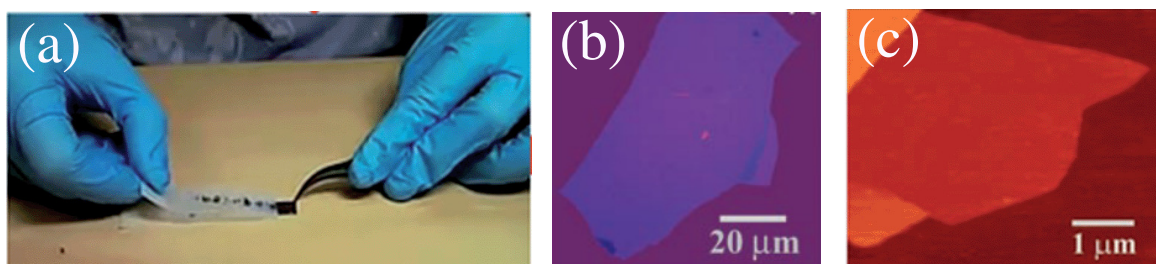
Fonte: Adaptada da Ref. [66].

O método *top-down* geralmente inclui processos de esfoliação mecânica, química ou eletroquímica, todas essas baseadas no princípio da quebra de forças do tipo van der Waals entre as camadas do grafite (ver Fig. 2.5(a) - (d)). Uma categorial especial

dentro da metodologia *top-down* está relacionada a fabricação de nanofitas de grafeno a partir de nanotubos de carbono (Fig. 2.5(e)). Por outro lado, o método *bottom-up* dá origem a simples ou poucas camadas de grafeno a partir de precursores moleculares por meio de processos químicos (e.g., síntese orgânica), catalítico (e.g., CVD), térmicos (e.g., crescimento epitaxial em SiC), Fig. 2.5(f) - (h), respectivamente.

No caso particular da esfoliação mecânica, usa-se uma fita adesiva para remover camadas de grafeno a partir do grafite pirolítico altamente orientado (*highly oriented pyrolytic graphite* - HOPG) e é o método mais popular para produção de grafeno, também conhecido como técnica *scotch-tap*. As amostras obtidas por essa técnica são depositadas em um substrato de dióxido de silício (SiO_2) para serem adequadamente caracterizadas. A Fig. 2.6(a) apresenta a preparação de poucas camadas de grafeno usando a técnica *scotch-tap*. Na Fig. 2.6(b) temos uma fotografia (com luz branca normal) de multicamadas de grafeno na escala de algumas dezenas de micrômetros e na Fig. 2.6(c) é mostrada uma imagem de microscopia de força atômica (AFM), identificando uma monocamada de grafeno (região central).

Figura 2.6 – (a) Fragmentos de grafite em uma fita adesiva usando o método *scotch-tap* e deposição de amostras em substrato de SiO_2 . (b) Imagem óptica de algumas camadas de grafeno obtidas por exfoliação micromecânica a partir do grafite com espessura de ~ 3 nm. (c) Imagem de AFM de uma monocamada de grafeno, onde a região marrom escuro representa a superfície de SiO_2 e as demais tonalidades indicam as diferentes alturas em relação a esse substrato. A região central (marrom-vermelho) tem altura de 0,8 nm.

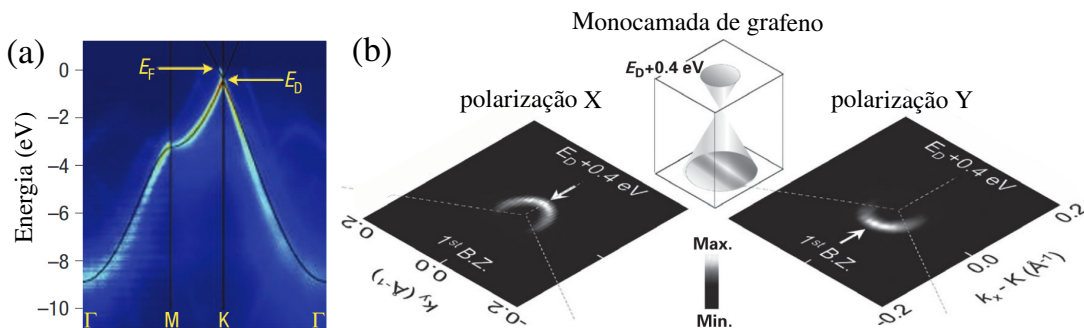


Fonte: Adaptada das Refs. [13,67].

No que se refere à observação dos cones de Dirac, experimentos usando espectroscopia de fotoemissão resolvida por ângulo - ARPES (do inglês *angle-resolved photoemission spectroscopy*) tem sido empregado extensivamente para examinar a relação de dispersão cônica próximo aos pontos K da zona de Brillouin para o grafeno [68–70]. A Fig 2.7(a) mostra o resultado experimental da energia em função do momento ao longo das principais direções para uma monocamada de grafeno e um comparativo com modelo teórico

(linha sólida) dado pela Eq. (2.20) [68]. Incluindo uma polarização em medidas ARPES, é possível acessar informações sobre fases quânticas que é uma característica importante para o entendimento de propriedades fundamentais tais como fase de Berry. A Fig 2.7(b) mostra a intensidade espectral dependente do momento e da polarização, revelando a fase da função de onda na banda, no qual está claro que uma rotação $\pi/2$ na polarização da luz resulta em uma rotação π no mapa de intensidade de fotoemissão [70].

Figura 2.7 – (a) Estrutura de banda mostrando a relação de dispersão por medidas ARPES e comparação com resultados teóricos. E_D é o valor de energia onde as bandas se cruzam e E_F é a energia de Fermi. (b) Medidas experimentais de intensidade de fotoemissão no nível de Fermi para duas direções de vetores de onda em uma monocamada de grafeno em diferentes polarizações. E_F é configurado 0,4 eV acima da energia do ponto de Dirac.



Fonte: Adaptada das Refs. [68, 70].

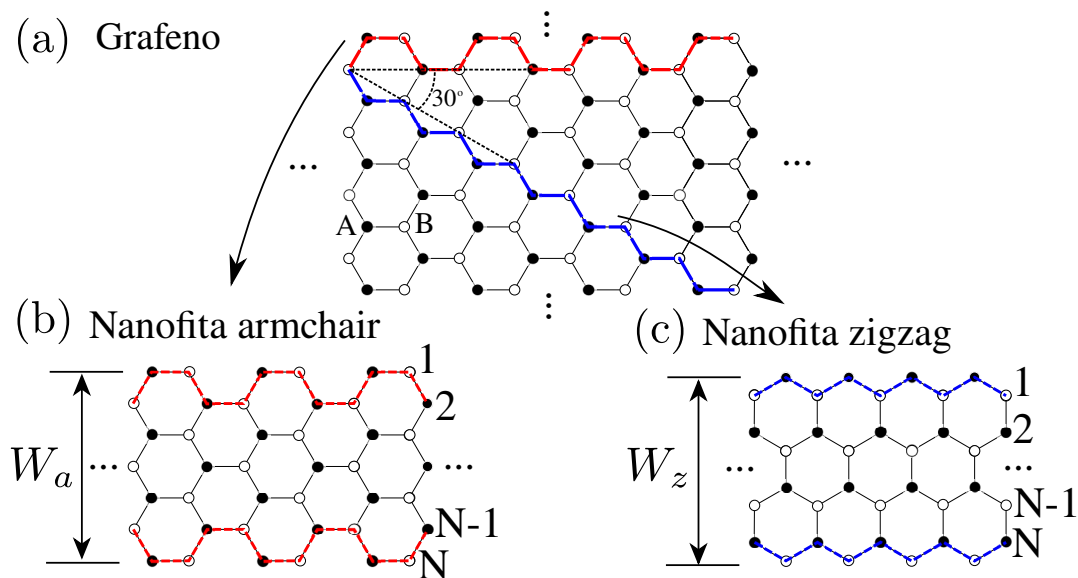
2.6 Nanofitas de grafeno

O grafeno exibe excelentes propriedades eletrônicas devido à sua peculiar estrutura cristalina. Nas seções anteriores, mostramos que a banda de condução e a banda de valência de uma folha de grafeno se cruzam nos cantos da zona de Brillouin, levando esse material a ser classificado como um semicondutor de *gap* nulo de energia. Entretanto, apesar de suas extraordinárias propriedades eletrônicas, existem certas dificuldades quanto ao uso de grandes amostras de grafeno em aplicações práticas, por exemplo, em dispositivos eletrônicos onde é necessário um estado *off*, em que não existe fluxo de corrente elétrica. Em tais situações, é necessário a abertura de um *gap* de energia. Portanto, criar e manipular um *gap* de energia no grafeno se tornou um grande interesse científico. Muitos esforços tem sido feitos com o intuito de abrir tal faixa de energia proibida no grafeno sem afetar significativamente sua mobilidade. Dentre os vários métodos, destacamos a fabricação de nanofitas de grafeno (GNRs - do inglês *Graphene Nanoribbons*), que são tiras

quase unidimensionais com uma largura finita (< 10 nm) e apresentam, dentro de uma determinada classe de bordas, abertura de *gap* nos pontos de Dirac devido aos efeitos de confinamento quântico. Predições teóricas mostram que valor do *gap* de energia Δ devido a esse confinamento varia em função da largura da fita W [16,38,71]. Tal relação pode ser estimada em $\Delta(W) \sim 1$ eV·nm/ W , ou seja, um *gap* de ~ 100 meV é esperado para uma fita de 10 nm. Da mesma forma, se desejarmos um *gap* comparável ao do silício ($\Delta \sim 1$ eV), deveremos ter nanofitas com largura da ordem de $W \sim 1$ nm [72].

Devido à alta simetria, as nanofitas de grafeno mais estudadas são do tipo *armchair* e *zigzag*. Bordas *armchair* são aquelas em que a orientação segue os lados dos hexágonos de uma rede hexagonal, como está destacado pela linha vermelha na Fig. 2.8(a) e dão origem a nanofitas de grafeno do tipo *armchair* (Fig. 2.8(b)). Bordas *zigzag* são orientadas em 30° (ou equivalentemente em 90°) em relação à orientação *armchair* e segue os lados triangulares dos hexágonos, como está representado pela linha azul na Fig. 2.8(a) e dão origem a nanofitas *zigzag* (Fig. 2.8(c)). Todas as outras direções são conhecidas como direções quirais.

Figura 2.8 – (a) Direções *armchair* e *zigzag* a partir de uma rede hexagonal do grafeno. Nanofitas com bordas *armchair* e *zigzag* são mostradas nos esquemas (b) e (c), respectivamente.



Fonte: Autor, 2019.

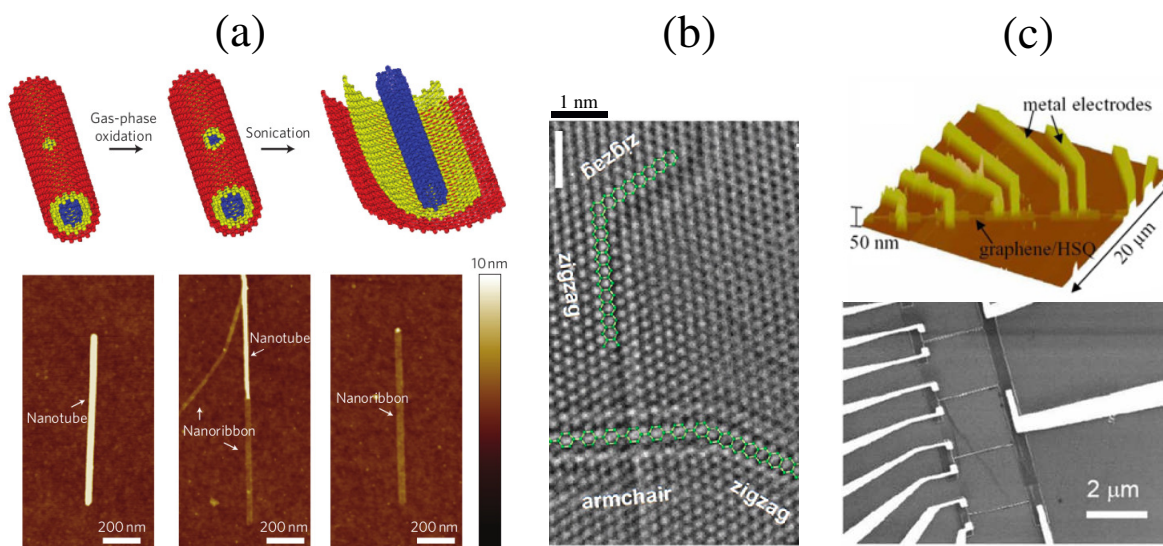
Cálculos teóricos [71,73] têm mostrado que as propriedades eletrônicas de nanofitas de grafeno com esses tipos de bordas são bastante diferentes e apresentam certas peculiaridades. Nanofitas *armchair* apresentam uma alternância, com características metálicas e

semicondutoras, dependendo da largura. Por outro lado, nanofitas com bordas *zigzag* são sempre metálicas. Maiores detalhes sobre essas características eletrônicas serão discutidas nas seções seguintes.

2.6.1 Processos de fabricação de nanofitas de grafeno

Assim como no caso de fabricação de folhas de grafeno apresentadas anteriormente, processos de obtenção de nanofitas podem ser classificados pelas abordagens *top-down* e *bottom-up*. Dentro dessas abordagens, temos, por exemplo, a obtenção de nanofitas por desdobraamento de nanotubos de carbono ao longo da direção longitudinal do tubo por sonificação em solvente orgânico [74], como pode ser visto na Fig. 2.9(a); aquecimento por efeito Joule e irradiação com feixes de elétrons [75], Fig. 2.9(b); e técnicas de litografia [76], mostrado na Fig. 2.9(c).

Figura 2.9 – Obtenção de nanofitas de grafeno por diferentes técnicas. (a) Processo de abertura de nanotubo para fabricação de nanofita, mostrando imagens de AFM de nanotubo parcialmente aberto e totalmente aberto. (b) Imagem de alta resolução de uma amostra obtida por irradiação de feixes de elétrons com formação de bordas do tipo *zigzag* e *armchair* bem definidas. (c) Imagens AFM (acima) e SEM (abaixo) de dispositivos feitos por técnica de litografia.



Fonte: Adaptadas das Refs. [74–76].

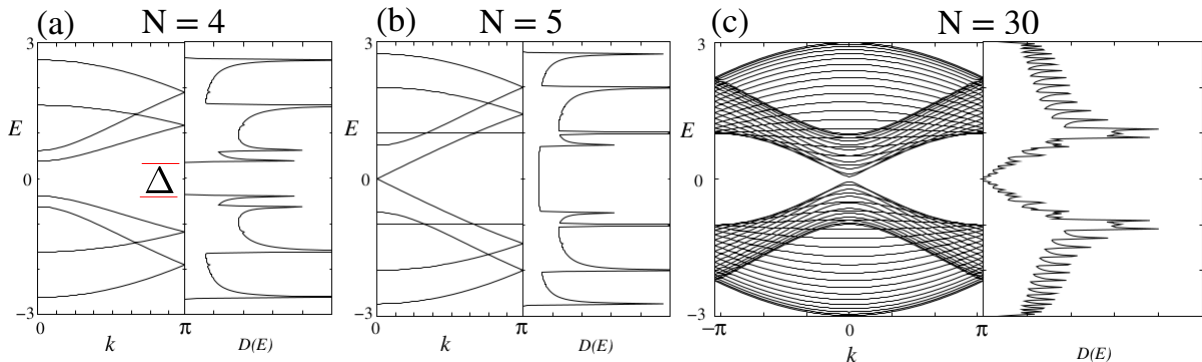
Portanto, existe um grande esforço na literatura para a produção de nanofitas de grafeno com o intuito de criar um *gap* de energia na relação de dispersão de folhas de grafeno a partir do confinamento quântico. Todas esses métodos de obtenção de nanofitas abrem a possibilidade de miniaturização de dispositivos eletrônicos com base em grafeno, sendo possível a fabricação de nanofitas com tamanhos < 10 nm.

2.6.2 Propriedades eletrônicas das Nanofitas

Seguindo uma convenção muito comum na literatura, iremos definir larguras W_a e W_z em termos de N , o número de linhas de dímeros para para nanofitas do tipo *armchair* (N -aGNR) e linhas em zigue-zague para nanofitas *zigzag* (N -zGNR), respectivamente, como foi mostrado na Fig. 2.8. Podemos observar que nas bordas de ambas nanofitas existem átomos com ligações ausentes. Para propósitos de simulações computacionais, normalmente é assumido que esses átomos estão ligados com hidrogênio, que faz uma ligação simples com o carbono e, portanto, não compromete os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi. Na prática, existe uma grande dificuldade na obtenção de bordas ideais como as descritas aqui, pois as nanofitas possuem um alto grau de rugosidade. No entanto, o aprimoramento nas diversas técnicas de fabricação de nanofitas tem mostrado resultados cada vez mais promissores na obtenção de nanofitas sem defeitos.

No que diz respeito às propriedades eletrônicas, as nanofitas de grafeno têm mostrado uma série de peculiaridades devido ao confinamento quântico dos portadores de cargas. Para o caso de nanofitas *armchair*, a largura W_a determina se o sistema é metálico ou semiconductor. A Fig. 2.10 mostra a estrutura de bandas e sua correspondente densidade de estados (DOS) para nanofitas do tipo N -aGNRs. Como pode ser visto na Fig. 2.10(a), o sistema apresenta características semicondutora, com um dado *gap* de energia Δ para $N = 4$. Por outro lado, quando $N = 3p - 1$, onde p é um número inteiro, teremos N -aGNRs metálicas, ou seja, $\Delta = 0$ como podemos ver no caso particular $N = 5$ (Fig. 2.10(b)). Quando N se torna muito grande, $\Delta \rightarrow 0$. A Fig. 2.10(c) mostra este caso para um valor de $N = 30$ que corresponde a $W_a = 14,5a_0 \approx 35,66$ nm.

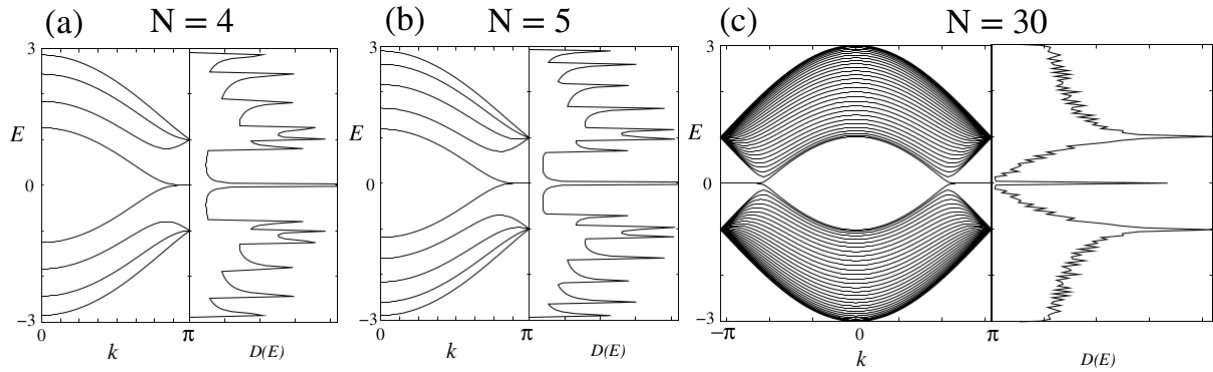
Figura 2.10 – Estrutura de bandas $E(k)$ e densidade de estados $D(E)$ para nanofitas *armchair* com larguras (a) $N = 4$, (b) $N = 5$ e (c) $N = 30$.



Fonte: Adaptada da Ref. [77].

Para nanofitas do tipo *zigzag*, considerando os mesmos valores de N para o caso *armchair*, teremos a estrutura de bandas e DOS mostrados na Fig. 2.11. Podemos notar uma característica marcante, onde o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução sempre serão degenerados em $k = \pi$. Essa degenerescência não é originada a partir da estrutura de bandas do grafeno, pois surge uma banda parcialmente plana na região de $2\pi/3 \leq |k| \leq \pi$. Esse comportamento pode ser entendido como estados localizados próximos às bordas *zigzag* quando são analisados a densidade de distribuição de cargas [71, 78, 79].

Figura 2.11 – Estrutura de bandas $E(k)$ e densidade de estados $D(E)$ para nanofitas *zigzag* com larguras (a) $N = 4$, (b) $N = 5$ e (c) $N = 30$.

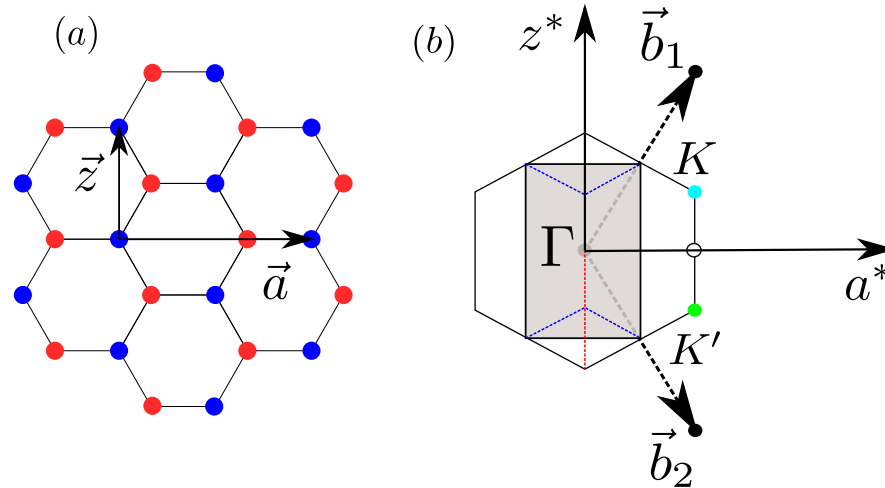


Fonte: Adaptada da Ref. [77].

As propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno também podem ser obtidas impondo condições de contorno apropriadas às funções de onda. Considerando condições de contorno periódicas (semelhante ao que é feito em nanotubos de carbono), teremos um vetor de onda na direção perpendicular da fita quantizado, quebrando o espectro de energia do grafeno em sub-bandas para ambas nanofitas. Essas sub-bandas são resultados de “cortes” da relação de dispersão do grafeno na primeira zona de Brillouin. Se representarmos direções de confinamento eletrônico no espaço real (Fig. 2.12(a)), sendo a e z para nanofitas *armchair* e *zigzag*, respectivamente, e tomarmos uma dada célula unitária retangular neste espaço com vetores \vec{a} e \vec{z} , surge uma região retangular (região cinza na Fig. 2.12(b)) dentro da zona de Brillouin do grafeno com vetores \vec{a}^* e \vec{z}^* no espaço recíproco. Essa região pode ser vista como um dobramento da zona de Brillouin do grafeno nas direções \vec{a}^* e \vec{z}^* e é denominada de “zona dobrada”.

Podemos ver que para esta zona de Brillouin, o ponto K , para nanofitas *zigzag*, dobra $\pm 2\pi/3a_0$ ao longo do eixo vertical. Por outro lado, para nanofitas *armchair*, este

Figura 2.12 – (a) Rede hexagonal do grafeno com duas direções de confinamento eletrônico (\vec{a} e \vec{z}) para nanofitas *armchair* e *zigzag*, respectivamente. (b) A primeira zona de Brillouin do grafeno é reduzida para uma região retangular (“zona dobrada”), definido pelas direções \vec{a}^* e \vec{z}^* .



Fonte: Adaptada da Ref. [80].

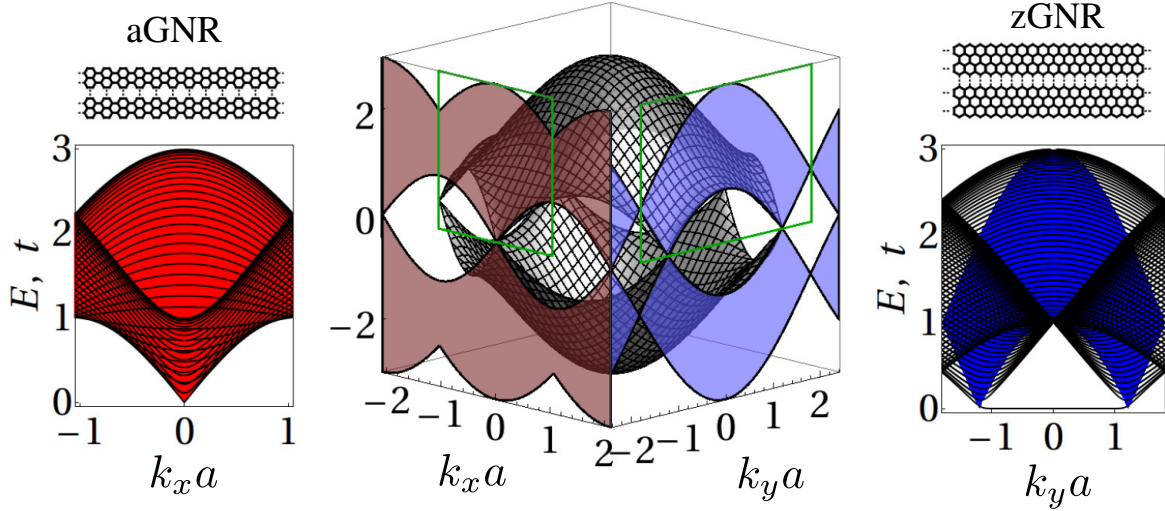
mesmo ponto dobra diretamente sobre o ponto Γ . Como consequência, as energias dos estados π do espectro de energia do grafeno podem ser projetadas ao longo das direções \vec{a}^* e \vec{z}^* , predizendo, portanto, a estrutura de banda dos estado π de ambas as nanofitas, *N*-aGNRs e *N*-zGNRs [80].

Projetando a relação de dispersão do grafeno em cada direção, como está mostrado na Fig. 2.13, ou seja, *armchair* na direção k_x (vermelho) e *zigzag* na direção k_y (azul), temos que o n -ésimo modo propagante na direção (k_x, E) - 1D - pode ser escrito como uma combinação linear dos modos (k_x, k_y, E) em 2D. Isso não ocorre para *N*-zGNR [81].

Alguns pontos importantes devem ser destacados a partir da Fig. 2.13. Primeiro: a projeção sempre mistura estados dos cones de Dirac. Em *N*-aGNR (*N*-zGNR) esses pontos são inequivalentes (equivalentes). Segundo: os modos para *N*-aGNRs podem ser diretamente conectados às linhas de dispersão em 2D com um valor constante para k_y ; as reflexões no limite da zona de Brillouin são devidas a uma redução da zona por um fator 2 [81].

O principal resultado obtido da aproximação de “zona dobrada” é que a aproximação linear do grafeno em torno dos pontos de Dirac K e K' é preservado e estão localizados em $k = 0$ para aGNRs e $k = \pm 2\pi/3$ para zGNRs. De forma geral, como feito para o grafeno na seção anterior, o modelo *tight-binding* para primeiros vizinhos descreve

Figura 2.13 – No centro, é mostrada a relação de dispersão do grafeno na primeira zona de Brillouin (em cinza). Na esquerda (direita), temos a projeção na direção k_x (k_y) da relação de dispersão do grafeno, em vermelho (azul), e a relação de dispersão para N -aGNR (N -zGNR) com $N = 23$.



Fonte: Adaptada da Ref. [81].

propriedades para baixas energias com um grau de aproximação suficientemente alto para muitas aplicações e é usualmente empregado para estudo de propriedades de transporte em nanofitas de grafeno [71, 77, 82, 83].

Neste trabalho, analisaremos propriedades de transporte próximos ao nível de Fermi, portanto, descreveremos nas próximas seções propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno via equação de Dirac, estabelecendo condições de contorno apropriadas que corresponderão aos diferentes tipo de bordas das nanofitas. Iremos desenvolver expressões analíticas com o intuito de determinar o espectro de energias para nanofitas do tipo *armchair* e *zigzag* e comparar tal aproximação com aquelas obtidas via modelo *tight-binding*.

2.6.3 Estrutura de banda para nanofitas *armchair* via equação de Dirac

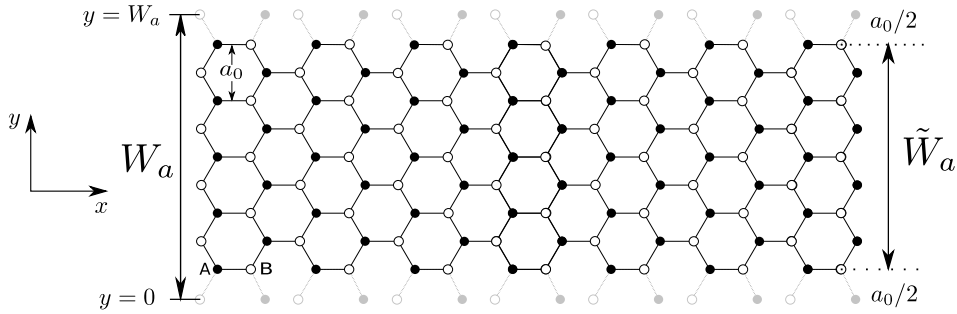
Nessa seção, discutiremos o espectro de energia, por meio da equação de Dirac, de nanofitas do tipo aGNR seguindo o procedimento de Brey & Fertig [16]. Vamos inicialmente tratar a nanofita com bordas do tipo *armchair* considerando a geometria mostrada na Fig. 2.14. Cada borda tem terminações de átomos das sub-redes A e B .

A largura da nanofita com bordas *armchair* pode ser definida em termos do número de dímeros N_a , ou seja,

$$\tilde{W}_a = (N_a - 1) \frac{a_0}{2}, \quad (2.46)$$

onde definimos uma largura $W_a = \tilde{W}_a + a_0$ para representar regiões em que a função de onda deverá ser nula quando usarmos as condições de contorno. Para o sistema considerado, o comprimento da nanofita se estende infinitamente na direção x .

Figura 2.14 – Nanofita de grafeno com bordas do tipo *armchair*.



Fonte: Autor, 2019.

Como estamos interessados em estados de baixa energia, próximos aos pontos de Dirac K e K' , é apropriado o uso da equação de Dirac. Nessa aproximação as funções de onda, expressas em termos de funções envelope $[\psi_A(x, y), \psi_B(x, y)]$ e $[\psi'_A(x, y), \psi'_B(x, y)]$ multiplicam os estados nos vales K e K' , respectivamente. Tal abordagem é conhecida como aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e tem sido particularmente útil no estudo de propriedades de transporte eletrônico [55].

A partir da Eq. (2.5), temos

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) = (K_x, K_y) \quad \text{e} \quad \vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) = (K'_x, K'_y), \quad (2.47)$$

onde tomamos a origem $\Gamma = (0, 0)$ no espaço do momentos e lembrando que $a_0 = \sqrt{3}a$. O Hamiltoniano de Dirac que engloba os dois pontos de Dirac no espaço dos momentos é

escrito da seguinte forma

$$H = v_F \begin{pmatrix} 0 & p_x - ip_y & 0 & 0 \\ p_x + ip_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_x + ip_y \\ 0 & 0 & p_x - ip_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.48)$$

Tomando a função de onda $\Psi = (\psi_A, \psi_B, \psi'_A, \psi'_B)^T$, esta deve satisfazer a equação de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$. As componentes de Ψ são spinores que surgem devido às sub-redes A e B . As funções de onda, no espaço real, para essas sub-redes são dadas por

$$\Psi_A(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}\psi_A(\vec{r}) + e^{i\vec{K}'\cdot\vec{r}}\psi'_A(\vec{r}), \quad (2.49)$$

$$\Psi_B(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}\psi_B(\vec{r}) + e^{i\vec{K}'\cdot\vec{r}}\psi'_B(\vec{r}). \quad (2.50)$$

Como estamos assumindo que as bordas da nanofita *armchair* são paralelas à direção x , temos uma simetria translacional nessa direção e, portanto, podemos usar o *ansatz* de Block para função de onda ψ , dado por

$$\psi_\mu(x, y) = \phi_\mu(y)e^{ik_x x} \quad \text{e} \quad \psi'_\mu(x, y) = \phi'_\mu(y)e^{ik_x x} \quad (2.51)$$

para os vales K e K' , respectivamente, onde $\mu = A(B)$ está relacionado às sub-redes. Portanto, a equação de Dirac toma a seguinte forma

$$\begin{pmatrix} 0 & k_x - \partial_y & 0 & 0 \\ k_x + \partial_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_x + \partial_y \\ 0 & 0 & k_x - \partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_A(y) \\ \phi_B(y) \\ \phi'_A(y) \\ \phi'_B(y) \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} \phi_A(y) \\ \phi_B(y) \\ \phi'_A(y) \\ \phi'_B(y) \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

onde fizemos $p_x = \hbar k_x$ e $p_y = \hbar k_y = -i\hbar\partial_y$ (usaremos a partir de agora a notação $k_{x(y)}$ para o momento em torno dos pontos de Dirac ao invés de $q_{x(y)}$). Também usamos a forma reduzida para a energia $\epsilon = E/\hbar v_F$. Essa relação matricial dá origem às seguintes

equações acopladas para cada vale

$$K \Rightarrow \begin{cases} (k_x - \partial_y)\phi_B(y) = \epsilon\phi_A(y) \\ (k_x + \partial_y)\phi_A(y) = \epsilon\phi_B(y) \end{cases} \quad \text{e} \quad K' \Rightarrow \begin{cases} (k_x + \partial_y)\phi'_B(y) = \epsilon\phi'_A(y) \\ (k_x - \partial_y)\phi'_A(y) = \epsilon\phi'_B(y). \end{cases} \quad (2.53)$$

Resolvendo o sistema para o vale K (lado esquerdo de (2.53)), atuando o operador $(k_x + \partial_y)$ na primeira expressão, temos

$$(k_x^2 - \partial_y^2)\phi_B(y) = \epsilon(k_x + \partial_y)\phi_A(y) \quad (2.54)$$

usando a expressão inferior do sistema em K , chegamos à seguinte equação diferencial

$$(k_x^2 - \partial_y^2)\phi_B(y) = \epsilon^2\phi_B(y). \quad (2.55)$$

Uma expressão análoga é encontrada para o vale K' , portanto, as soluções para essas equações são dadas por

$$\phi_B(y) = Ae^{ik_y y} + Be^{-ik_y y}, \quad (2.56)$$

$$\phi'_B(y) = Ce^{ik_y y} + De^{-ik_y y}, \quad (2.57)$$

onde $k_y = \sqrt{\epsilon^2 - k_x^2}$. Uma vez conhecida as funções de onda para a sub-rede B , podemos encontrar facilmente as funções de onda na sub-rede A com

$$\phi_A(y) = \frac{(k_x - \partial_y)}{\epsilon}\phi_B(y) \quad (2.58)$$

$$\phi'_A(y) = \frac{(k_x - \partial_y)}{\epsilon}\phi'_B(y), \quad (2.59)$$

A descrição matemática para confinamento requer a imposição de condições de contorno apropriadas para as funções de onda dos férmions de Dirac. A partir da Fig. 2.14, as condições de contorno nas bordas da nanofita *armchair* localizadas em $y = 0$ e $y = W_a$ são dadas por:

$$\Psi_A(y = 0) = \Psi_B(y = 0) = \Psi'_A(y = W_a) = \Psi'_B(y = W_a) = 0. \quad (2.60)$$

Substituindo as funções ϕ_μ e ϕ'_μ em (2.51) e posterior em (2.49) e (2.50), juntamente com

as condições de contorno (2.60), teremos

$$\left\{ \begin{array}{l} e^{iK_x x} \phi_A(0) + e^{iK_x x} \phi'_A(0) = 0 \\ e^{iK_x x} \phi_B(0) + e^{iK_x x} \phi'_B(0) = 0 \end{array} \right. ; \left\{ \begin{array}{l} e^{iK_x x} e^{iK_y W_a} \phi_A(W_a) + e^{iK'_x x} e^{iK'_y W_a} \phi'_A(W_a) = 0 \\ e^{iK_x x} e^{iK_y W_a} \phi_B(W_a) + e^{iK'_x x} e^{iK'_y W_a} \phi'_B(W_a) = 0 \end{array} \right. \quad (2.61)$$

que são satisfeitas, para qualquer valor de x , se

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_A(0) + \phi'_A(0) = 0 \\ \phi_B(0) + \phi'_B(0) = 0 \end{array} \right. \quad \text{e} \quad \left\{ \begin{array}{l} e^{iK_y W_a} \phi_A(W_a) + e^{iK'_y W_a} \phi'_A(W_a) = 0 \\ e^{iK_y W_a} \phi_B(W_a) + e^{iK'_y W_a} \phi'_B(W_a) = 0 \end{array} \right. . \quad (2.62)$$

Usando as soluções para ϕ_B e ϕ'_B , dadas em (2.56) e (2.57), respectivamente, teremos

$$A + B + C + D = 0 \quad (2.63)$$

$$e^{iK_y W_a} [Ae^{ik_y W_a} + Be^{-ik_y W_a}] + e^{iK'_y W_a} [Ce^{ik_y W_a} + De^{-ik_y W_a}] = 0. \quad (2.64)$$

ou ainda

$$A + B = -(C + D) \quad (2.65)$$

$$e^{i\Delta K W_a} [Ae^{ik_y W_a} + Be^{-ik_y W_a}] = -[Ce^{ik_y W_a} + De^{-ik_y W_a}] \quad (2.66)$$

onde definimos $\Delta K = K_y - K'_y = 4\pi/3a_0$, a distância entre dois vales K e K' vizinhos. Uma forma de satisfazer essas condições de contorno é tomar as seguinte relação para os coeficientes: $B = C = 0$ e $A = -D$. Isso leva a

$$e^{i\Delta K W_a} e^{2ik_y W_a} = 1, \quad (2.67)$$

de onde podemos tirar

$$\sin[(2k_y + \Delta K)W_a] = 0 \quad \Rightarrow \quad (2k_y + \Delta K)W_a = 2n\pi \quad \text{com} \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.68)$$

Usando $\Delta K = 4\pi/3a_0$, os valores permitidos para k_y serão

$$k_y = k_n = \frac{1}{2} \left(\frac{2n\pi}{W_a} - \frac{4\pi}{3a_0} \right) = \frac{n\pi}{W_a} - \frac{2\pi}{3a_0} \quad (2.69)$$

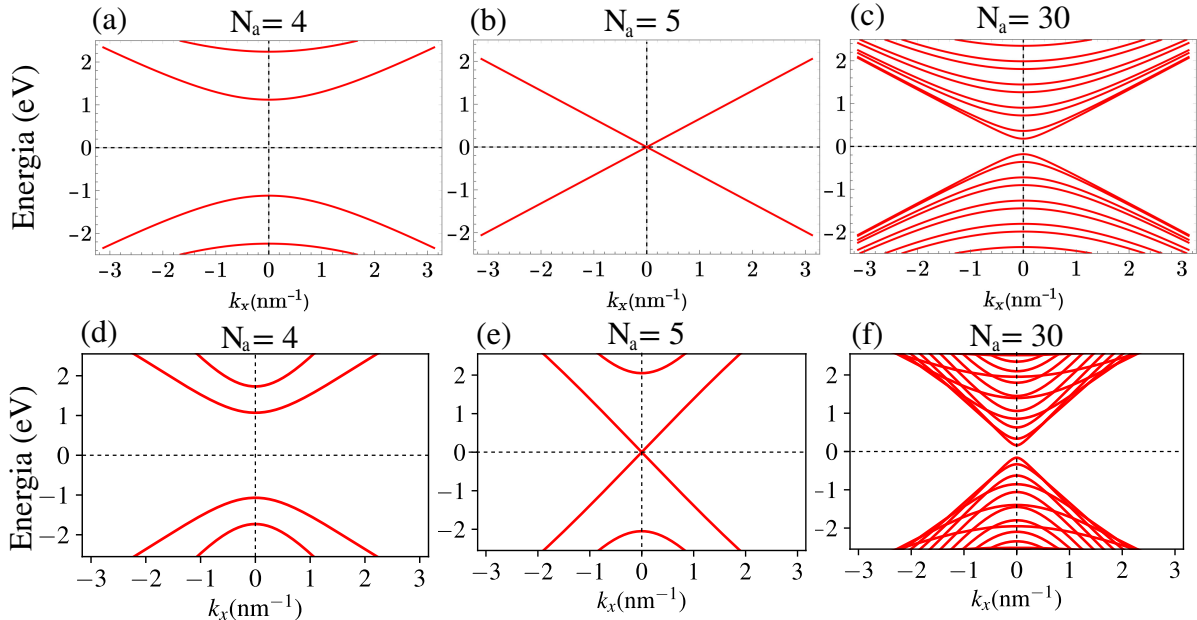
Cada valor de n corresponde a uma banda na estrutura de bandas da nanofita *armchair*, uma vez que

$$E_n = \pm \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_n^2}. \quad (2.70)$$

Além disso, as condições de contorno acoplam os vales K e K' , tal que eles se reduzem a um simples ponto, centrado no meio da zona de Brillouin, como foi discutido no esquema de zona dobrada, Fig. 2.12(b).

A Fig. 2.15 mostra resultados para a relação de dispersão de nanofitas de grafeno do tipo *armchair* obtidas pelo método analítico descrito nessa seção (Figs. 2.15(a)-(c)) e usando o modelo *tight-binding*¹(Figs. 2.15(d)-(f)) para os valores de larguras $N_a = 4, 5$ e 30 , os mesmos valores usados na Ref. [77]. Podemos ver que existe uma grande concordância entre os resultados obtidos pelos dois métodos, mostrando que a abordagem analítica, conhecida também como modelo contínuo, pode revelar interessantes resultados nessa faixa de energia próxima ao nível de Fermi.

Figura 2.15 – Relação de dispersão para nanofitas de grafeno com bordas *armchair* via modelo analítico (a)-(c) e modelo *tight-binding* (d)-(f) com larguras $N_a = 4$ (caso semiconductor), $N_a = 5$ (caso metálico) e $N_a = 30$ (caso semiconductor com *gap* reduzido).



Fonte: Autor, 2019.

Podemos ver claramente que, dependendo da largura da nanofita, teremos ou não

¹Os resultados obtidos dentro dessa abordagem, Figs. 2.15(d)-(f), foram calculados pelo software KWANT [84], um pacote Python (*open source*) para cálculos numéricos no modelo *tight-binding*.

a abertura de um *gap* de energia. Essa propriedade para nanofitas com bordas *armchair* pode ser entendida se substituirmos $W_a = \tilde{W}_a + a_0$ com $\tilde{W}_a = (N_a - 1)a_0/2$ na Eq. (2.69):

$$k_n = \frac{n\pi}{\tilde{W}_a + a_0} - \frac{2\pi}{3a_0}. \quad (2.71)$$

Se $N_a = 3m - 1$, sendo m inteiro, existirá um modo n tal que k_n será zero e as duas bandas se tocam em $k_x = 0$. Nesse caso, teremos uma nanofita metálica, como está mostrado na Fig. 2.15(b). Por outro lado, se tivermos qualquer valor de N_a que não atenda a condição $N_a = 3m - 1$, teremos a abertura de um *gap* de energia na estrutura de bandas da nanofita, Fig. 2.15(a) e (c). Esse *gap* pode ser calculado tomando a diferença de energia entre as bandas de condução e valência para $k_x = 0$. Podemos ver também que o *gap* de energia será proporcional a $1/\tilde{W}_a$, ou seja, à medida que a largura da nanofita aumenta o *gap* tende a zero, se aproximando para o caso da folha de grafeno e, portanto, os efeitos devido ao confinamento quântico deixarão de existir.

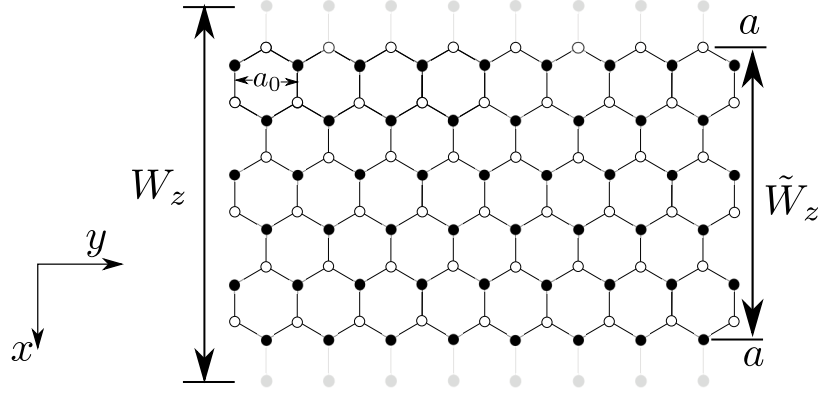
2.6.4 Estrutura de banda para nanofitas *zigzag* via equação de Dirac

A largura da nanofita *zigzag* é agora identificada com um número de cadeias zig-zague N_z , ou seja,

$$\tilde{W}_z = (N_z - 1)\frac{3}{2}a. \quad (2.72)$$

Assim como foi feito no caso das nanofita *armchair*, definimos uma largura $W_z = \tilde{W}_z + 2a$ para localizar regiões onde a função de onda deverá ser nula quando usarmos as condições de contorno. Essa relação pode ser vista diretamente na Fig. 2.16.

Para determinar a relação de dispersão das nanofitas de grafeno com bordas *zigzag* através de uma abordagem analítica, iremos manter a orientação dos eixos no espaço real usada para nanofitas com borda *armchair*, ou seja, vamos olhar para a Fig. 2.14 rotacionada de $\pi/2$ no sentido horário. Isto é necessário devido à definição do fator de estrutura $S(\vec{k})$, pois carrega a informação de como a rede está orientada e foi a que usamos para encontrar os vetores da rede recíproca. Dessa forma, a direção x é paralela à borda *zigzag* e tomaremos a seguinte substituição $k_x \rightarrow -i\partial_x$ de forma que a Eq. (2.52) será

Figura 2.16 – Nanofitas de grafeno com bordas *zigzag*.

Fonte: Autor, 2019.

dada por

$$\begin{pmatrix} 0 & -i\partial_x - ik_y & 0 & 0 \\ -i\partial_x + ik_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\partial_x + ik_y \\ 0 & 0 & -i\partial_x - ik_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_A(x) \\ \phi_B(x) \\ \phi'_A(x) \\ \phi'_B(x) \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} \phi_A(x) \\ \phi_B(x) \\ \phi'_A(x) \\ \phi'_B(x) \end{pmatrix}, \quad (2.73)$$

onde, devido à simetria translacional na direção y , assumimos as seguintes soluções

$$\psi_\mu(x, y) = \phi_\mu(x)e^{ik_y y} \quad \text{e} \quad \psi'_\mu(x, y) = \phi'_\mu(x)e^{ik_y y}, \quad (2.74)$$

e, por simplicidade, $\epsilon = E/\hbar v_F$.

A partir da relação matricial (2.73), temos as seguintes equações acopladas para cada vale

$$K \Rightarrow \begin{cases} -i(\partial_x + k_y)\phi_B(x) = \epsilon\phi_A(x) \\ -i(\partial_x - k_y)\phi_A(x) = \epsilon\phi_B(x) \end{cases} \quad \text{e} \quad K' \Rightarrow \begin{cases} -i(\partial_x - k_y)\phi'_B(x) = \epsilon\phi'_A(x) \\ -i(\partial_x + k_y)\phi'_A(x) = \epsilon\phi'_B(x). \end{cases} \quad (2.75)$$

Resolvendo o sistema para o vale K , onde podemos atuar o operador $-i(\partial_x - k_y)$ na primeira expressão do lado esquerdo de (2.75), temos

$$-(\partial_x^2 - k_y^2)\phi_B(x) = -\epsilon i(\partial_x - k_y)\phi_A(x) \quad (2.76)$$

usando a segunda expressão do lado esquerdo de (2.75), chegamos à seguinte equação

diferencial

$$(\partial_x^2 - k_y^2)\phi_B(x) = -\epsilon^2\phi_B(x). \quad (2.77)$$

Uma expressão análoga é encontrada para o vale K' , portanto, a solução geral para os vales K e K' , na sub-rede B , é dada por

$$\phi_B(x) = \mathcal{A}e^{zx} + \mathcal{B}e^{-zx} \quad (2.78)$$

$$\phi'_B(x) = \mathcal{C}e^{zx} + \mathcal{D}e^{-izx}, \quad (2.79)$$

onde $z = \sqrt{\epsilon^2 - k_y^2}$, que pode tomar valores reais ou imaginário. Uma vez conhecida as funções de onda para a sub-rede B , podemos encontrar facilmente as funções de onda na sub-rede A . No vale K , teremos

$$\phi_A(x) = \frac{\mathcal{A}}{\epsilon}(k_y + z)e^{zx} - \frac{\mathcal{B}}{\epsilon}(k_y - z)e^{-zx}. \quad (2.80)$$

As funções de onda nas bordas da nanofita *zigzag* se anulam somente para uma determinada sub-rede, ou seja, em $x = 0$ e $x = W_z$ teremos

$$\Psi_A(x = W_z) = \Psi_B(x = 0) = 0 \quad (2.81)$$

Usando as funções para $\phi_\mu(x)$ e $\phi'_\mu(x)$ ($\mu = A, B$), juntamente com essas condições de contorno, teremos

$$e^{iK_x W_z} e^{ik_y y} \phi_A(W_z) + e^{iK_x W_z} e^{ik_y y} \phi'_A(W_z) = 0 \quad (2.82)$$

$$e^{ik_y y} \phi_B(0) + e^{ik_y y} \phi'_B(0) = 0 \quad (2.83)$$

que são satisfeitas, para qualquer valor de y , se

$$\phi_A(W_z) = \phi'_A(W_z) = \phi_B(0) = \phi'_B(0) = 0. \quad (2.84)$$

Portanto, teremos

$$\phi_A(x = W_z) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathcal{A}}{\epsilon}(k_y + z)e^{zW_z} + \frac{\mathcal{B}}{\epsilon}(k_y - z)e^{-zW_z} = 0 \quad (2.85)$$

$$\phi_B(x=0) = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathcal{A} + \mathcal{B} = 0. \quad (2.86)$$

que leva a uma equação de autovalores da forma

$$e^{-2zW_z} = \frac{k_y + z}{k_y - z}, \quad \text{com} \quad E = \pm \hbar v_F \sqrt{k_y^2 + z^2}. \quad (2.87)$$

Essa expressão tem solução real para z se $k_y < 0$. Para esses valores de k_y uma banda quase plana é obtida e é então denominado estado sem dispersão. Isso corresponde a ondas de superfície (estados de borda) que surgem nas proximidades da borda da nanofita do tipo *zigzag* como estudadas por [77]. Esses estados são muito interessantes, pois não podem ser previstos a partir da estrutura de bandas do grafeno e não aparecem em nanofitas do tipo *armchair*.

A Eq. (2.87) também pode ter soluções complexas da forma $z = ik_n$, levando a

$$k_y = -\frac{k_n}{\tan(k_n W_z)}, \quad \text{com} \quad \epsilon = \pm \sqrt{k_y^2 + k_n^2} \quad (2.88)$$

que corresponde a modos confinados na nanofita.

Se fizermos o mesmo procedimento para o vale K' , obtemos diferentes equações de autovalores, ou seja,

$$e^{-2zW_z} = \frac{k_y - z}{k_y + z}. \quad (2.89)$$

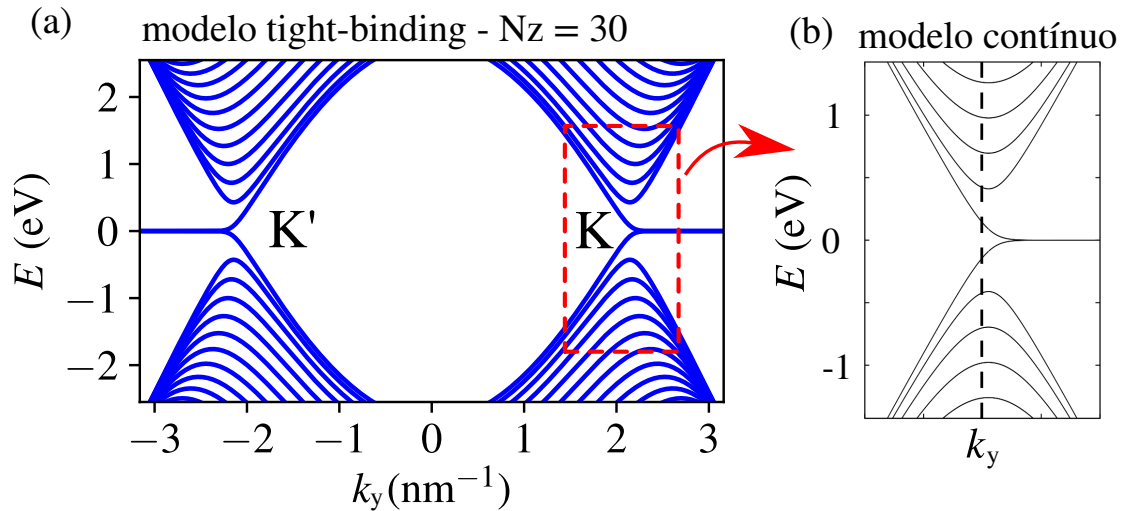
Temos agora soluções reais para z se $k_y > 0$. Portanto, temos estados de borda para valores positivos de k_y . Para modos confinados, semelhante ao caso do vale K , teremos

$$k_y = \frac{k_n}{\tan(k_n W_z)}, \quad (2.90)$$

É importante notar que as equações de autovalores para o vale K' são obtidas a partir de K fazendo a seguinte inversão: $k_y \rightarrow -k_y$, ou seja, temos uma simetria em relação ao ponto $k_y = 0$. A Fig. 2.17 mostra a relação de dispersão para nanofita *zigzag* obtidas pelos modelos *tight-binding*(a), com $N_z = 30$, e modelo analítico (b). Como discutido antes, esse tipo de nanofita não apresenta abertura de *gap* de energia com a mudança de sua largura W_z . Por outro lado, devido à presença dos peculiares estados de bordas, foi mostrado que a aplicação de um campo elétrico pode ser usado para quebrar a simetria

das bordas, controlar as propriedades magnéticas e permitir o transporte com polarização de spin [85].

Figura 2.17 – Relação de dispersão para uma nanofita *zigzag* obtida pelo método (a) *tight-binding*, onde mostramos os vales K e K' . (b) Relação de dispersão via modelo contínuo para o vale K na faixa de energia destacada.



Fonte: Autor, 2019.

Neste capítulo, pudemos ver que certos aspectos relacionados às propriedades eletrônicas tanto do grafeno como das nanofitas de grafeno podem ser estudadas, de uma maneira mais simples, através da equação de Dirac no limite de baixas energias, ou seja, próximo ao nível de Fermi. No caso particular das nanofitas, quando estabelecemos condições de contorno apropriadas, correspondente aos diferentes tipos de bordas, é possível derivarmos os espectros de energia e seus estados eletrônicos. Uma descrição mais precisa pode ser usada empregando o método *tight-binding* ou cálculos de primeiros princípios através da teoria do funcional da densidade - DFT (do inglês *Density-functional theory*), pois no modelo contínuo não é levado em consideração a natureza inerentemente discreta do sistema.

Nos capítulos seguintes abordaremos os processos de transporte eletrônico via modelo contínuo, usando a equação de Dirac, tanto para o grafeno quanto para nanofitas de grafeno incluído barreiras de potencial elétrico, *gap* de energia e modulação na velocidade de Fermi dos portadores de carga. Devido à variação do *gap* de energia com a largura das nanofitas do tipo *armchair* e ausência de estados localizados, desenvolveremos os cálculos de transporte nesse tipo específico de nanofita.

3

Processos de transmissão de elétrons de Dirac em barreiras de potencial

A natureza quiral de estados eletrônicos em uma monocamada de grafeno tem importância crucial para o tunelamento de elétrons através de barreiras de potencial eletrostático. Neste capítulo, estudaremos a transmissão de férmions de Dirac através de barreiras de potencial moduladas pela velocidade de Fermi tanto no grafeno como em nanofitas de grafeno. Levaremos em consideração um *gap* de energia induzido em ambos com o intuito de discutir o efeito desse parâmetro nas propriedades de transporte eletrônico nesses sistemas, principalmente relacionado ao tunelamento Klein. Apresentaremos o Método da Matriz de Transferência (MMT) para o cálculo da probabilidade de transmissão dos portadores de carga através de barreiras de espalhamento. O formalismo de Landauer-Büttiker, uma usual abordagem teórica para descrever transporte através de dispositivos mesoscópicos, será estudada no final do capítulo. A metodologia empregada aqui servirá de base para os cálculos numéricos apresentados nos capítulos seguintes.

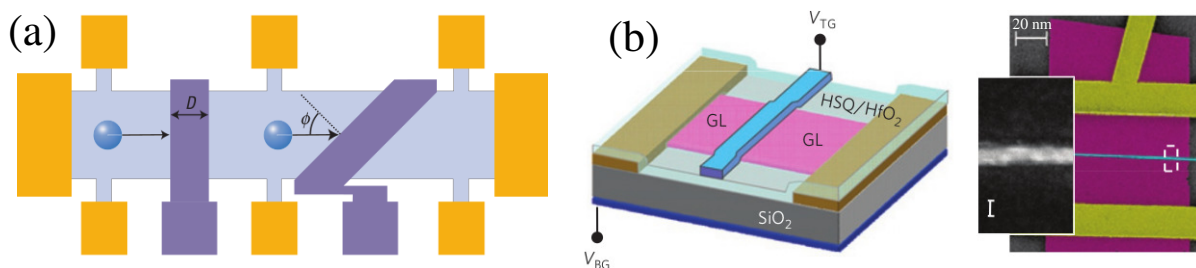
3.1 Transmissão em barreiras de espalhamento

Como colocado no capítulo anterior, o transporte de cargas no grafeno para baixas energias é descrito pelo Hamiltoniano do tipo Dirac para férmions sem massa, ou seja, a estrutura do grafeno ideal não possui *gap* de energia e isso resulta, como veremos, em transparência total em barreiras de potencial para elétrons incidentes na direção normal, ou seja, os estados eletrônicos não são espalhados (sem *backscattering*). Esse efeito é

devido à natureza quiral dos portadores de carga e conhecido como tunelamento Klein no grafeno, que remete ao mesmo paradoxo na eletrodinâmica quântica, onde partículas começam a penetrar uma barreira de potencial quando sua altura excede duas vezes a sua energia de repouso mc^2 [26, 86]. Dessa forma, os efeitos análogos àqueles esperados em QED, tais como tunelamento Klein, quiralidade e pseudo-spin, podem ser explorados no grafeno.

Observações experimentais do tunelamento Klein no grafeno foram propostas por Katsnelson et al. [24] em 2006 através de um dispositivo mostrado na Fig. 3.1(a), onde é representada uma amostra de grafeno (azul claro) na presença de barreiras de potencial (gerada por *gates* eletrostáticos) com diferentes ângulos (azul escuro). A diferença de potencial entre os contatos (em laranja) pode ser medida em função da altura da barreira de potencial U e, conseqüentemente, a transmissão de elétrons para diferentes valores de U . Em 2009, Young & Kim [30] realizaram estudos experimentais, onde observaram a assinatura de uma perfeita transmissão de portadores de carga incidindo normalmente em uma junção p-n, constituindo, dessa forma uma observação direta do tunelamento Klein. A Fig. 3.1(b) mostra o diagrama esquemático e a imagem de um dispositivo real obtida através de microscopia eletrônico de varredura (SEM).

Figura 3.1 – (a) Representação de um dispositivo baseado em grafeno para medidas de tunelamento. A amostra de grafeno (azul claro) possui duas barreiras de potencial (azul escuro) com altura U ajustável e largura D . (b) Realização experimental do dispositivo com o diagrama esquemático e imagem SEM, onde a amostra de grafeno, *gate* e eletrodos são representado em roxo, azul e amarelo, respectivamente.



Fonte: Autor, 2019.

Para aplicações práticas em dispositivos eletrônicos baseados em monocamadas de grafeno, é extremamente desejável a existência e ajuste de *gap* de energia, como é bem conhecido da física de dispositivos à base de semicondutores tradicionais, pois possibilita o estado *off* em tais sistemas. Portanto, é interessante analisar a dinâmica desses portadores de carga em barreiras de potencial quando estão sujeitos a *gap* de energia. Além disso,

como foco principal desse trabalho, verificaremos como a modulação na velocidade de Fermi altera as propriedades de condução nesses sistemas.

3.1.1 Modulação da velocidade de Fermi

Recentemente, um grande interesse em estruturas baseadas no grafeno com modulação da velocidade de Fermi v_F , tem sido reportado na literatura, onde tal velocidade deixa de ser constante e passa a variar em certas regiões do sistema [39–42, 45, 49, 87, 88]. Como apresentamos na Introdução dessa Tese, existem diversas formas de modificar a velocidade de Fermi no grafeno, muitas baseadas na mudança de concentração de portadores de carga, n . Em 2012, Hwang et al. [43] apresentaram uma poderosa e simples forma de modificar a velocidade de Fermi, mantendo n constante, pela modificação do substrato no qual amostras de grafeno estavam depositadas, modificando, dessa forma, sua constante dielétrica e obtendo velocidades de Fermi na faixa de 0,85 a 2,49 ($\times 10^6$ m/s).

Uma outra proposta interessante para modulação da velocidade de Fermi foi apresentada na Ref. [50], onde se propõe uma modificação de v_F em uma nanofita *armchair* através da aplicação de um campo elétrico uniforme \vec{F} . O valor da velocidade de Fermi em função desse campo, obtidas pelos modelos *tight-binding* (TB) e contínuo (Dirac), estão representados na Fig. 3.2(a). A modificação de v_F pode ser entendida como uma renormalização na dispersão cônica do grafeno no entorno dos pontos de Dirac sem induzir um *gap* de energia em tais regiões, como pode ser visto na Fig. 3.2(b).

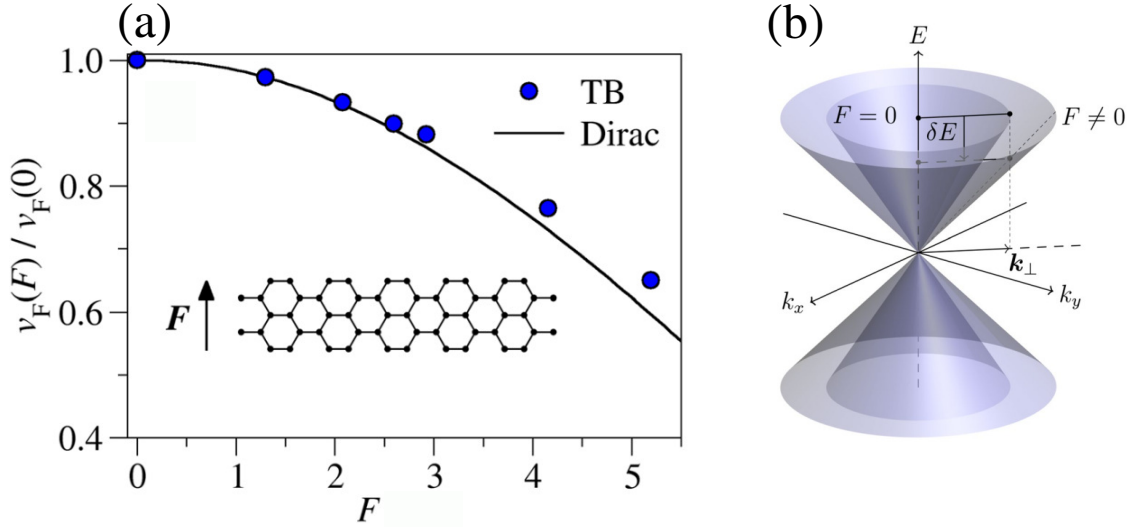
Portanto, vale a pena destacar que o transporte quântico em estruturas com velocidade de Fermi dependente da posição fornece um novo método de manipular as propriedades eletrônicas no grafeno e abre portas para o desenvolvimento de novos dispositivos nanoeletrônicos com desejável controle de corrente elétrica.

3.1.2 Hamiltoniano de Dirac com velocidade de Fermi variável

O Hamiltoniano 2D para quasipartículas sem massa em baixas energias (em torno do ponto K) e velocidade de Fermi dependente da posição, é descrito por uma equação de Dirac efetiva dada por

$$\mathcal{H} = -i\hbar\sqrt{v_F(\vec{r})}\hat{\sigma} \cdot \nabla\sqrt{v_F(\vec{r})}, \quad (3.1)$$

Figura 3.2 – (a) Velocidade de Fermi para uma nanofita *armchair* metálica em função do campo elétrico \vec{F} . (b) Efeito da aplicação do campo elétrico no cone de Dirac. Quando F aumenta, o cone torna-se mais alargado reduzindo, dessa forma, a velocidade de Fermi.



Fonte: Ref. [50].

onde $\hat{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ são as matrizes de Pauli dadas por (2.33). Esse modelo foi proposto por Peres [39] e é ligeiramente modificado em relação ao Hamiltoniano usual com v_F constante. Aqui é importante destacar que quando v_F depende da posição, a mudança no Hamiltoniano de Dirac não será simplesmente a substituição $v_F \rightarrow v_F(\vec{r})$, pois se assim fosse, o Hamiltoniano de Dirac deixaria de ser Hermitiano [39]. Isso é análogo ao que acontece em heteroestruturas semicondutoras, quando os elétrons são usualmente descritos pela equação de Schrödinger com uma massa efetiva que depende da posição. Nestes tipos de sistemas, a massa efetiva passa a ser um operador e deixa de comutar com o momento, fazendo com que o operador cinético $p^2/m(x)$ seja não-hermitiano e, portanto, deve ser modificado [89–91]. No caso particular em que $v_F(\vec{r}) = v_F$, o Hamiltoniano dado pela Eq. (3.1) se reduz a (2.37).

Em nosso modelo, levaremos em consideração o Hamiltoniano dado pela Eq. (3.1) adicionando um potencial eletrostático $U(\vec{r})$ e um termo de *gap* $\Delta(\vec{r})$ (que será responsável pela abertura de um *bandgap* no espectro de energia), ou seja:

$$\mathcal{H} = -i\hbar\sqrt{v_F(\vec{r})}\hat{\sigma} \cdot \nabla\sqrt{v_F(\vec{r})} + \Delta(\vec{r})\sigma_z + U(\vec{r})\sigma_0, \quad (3.2)$$

onde σ_0 é uma matriz 2×2 unitária.

Do ponto de vista experimental, o termo de *gap* $\Delta(\vec{r})$ pode ser induzido de diversas formas, dentre as quais podemos citar: por deposição ou adsorção de moléculas na monocamada de grafeno (uma folha hidrogenada de grafeno, conhecida como grafano, é um semicondutor com *gap* de energia da ordem de poucos elétron-volts [92]); pela deposição de grafeno em substrato de nitreto de boro hexagonal (*h*-BN) [34]; pelo confinamento quântico em nanofitas de grafeno do tipo *armchair*, etc. A energia potencial eletrostática $U(\vec{r})$ pode ser ajustada independentemente por uma voltagem de porta (*gate*), usualmente presente em transistores, ou por dopagem química.

3.1.3 Equação de Dirac

Similar ao caso da equação de Schrödinger independente do tempo, o problema de autovalores para a equação de Dirac será

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (3.3)$$

com \mathcal{H} dado por (3.2) e atuando no spinor

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \Psi_A(\vec{r}) \\ \Psi_B(\vec{r}) \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

onde $\Psi_{A(B)}(\vec{r})$ representa a função envelope na sub-rede $A(B)$ do grafeno. É assumido que a velocidade varia de forma lenta na escala da constante de rede e, portanto, nenhuma superposição dos vales K e K' irá ocorrer. Explicitando a Eq. (3.3), teremos

$$-i\hbar\sqrt{v_F(\vec{r})}\hat{\sigma} \cdot \nabla[\sqrt{v_F(\vec{r})}\Psi(\vec{r})] + [\Delta(\vec{r})\sigma_z + U(\vec{r})\sigma_0]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (3.5)$$

e é conveniente introduzir um spinor auxiliar

$$\Phi(\vec{r}) = \sqrt{v_F(\vec{r})}\Psi(\vec{r}), \quad (3.6)$$

de modo que a Eq. (3.5) possa ser escrita como

$$-i\hbar v_F(\vec{r}) \cdot \nabla\Phi(\vec{r}) + [\Delta(\vec{r})\sigma_z + U(\vec{r})\sigma_0]\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r}), \quad (3.7)$$

que é idêntico ao caso de velocidade de Fermi uniforme, salvo que nessa expressão estamos considerando $\Delta(\vec{r})$ e $U(\vec{r})$.

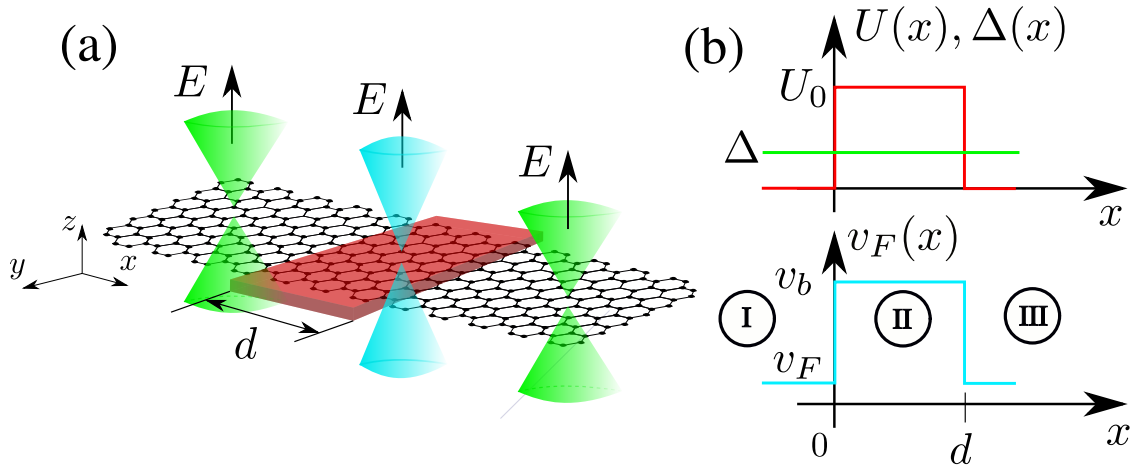
Por simplicidade, vamos considerar as grandezas dependentes da posição invariantes na direção y , reduzindo o problema para o caso 1D. Dessa forma, iremos considerar variações dos parâmetros $v_F(\vec{r})$, $\Delta(\vec{r})$ e $U(\vec{r})$ na direção x , ou seja

$$v_F(x), \Delta(x), U(x) = \begin{cases} v_b, \Delta, U_0, & 0 \leq x \leq d, \\ v_F, \Delta, 0, & x < 0 \text{ e } x > d \end{cases} \quad (3.8)$$

onde d é a largura da barreira e v_b é a velocidade de Fermi no interior da mesma com valores ligeiramente diferentes em relação a $v_F \approx 1 \times 10^6$ m/s. Definiremos um parâmetro adimensional $\xi = v_b/v_F$, podendo assumir valores $\xi \geq 1$ e $\xi < 1$.

Um diagrama esquemático do sistema para o caso particular de uma barreira de espalhamento pode ser visto na Fig. 3.3(a), onde representamos uma monocamada de grafeno com potencial de *gate* (em vermelho) que desempenha o papel de uma barreira retangular de largura d e altura U_0 , assim como os cones de Dirac nas regiões no interior e do lado de fora dessa barreira. O *bandgap* está representado por uma leve abertura entre as bandas de condução e valência da relação de dispersão $E(\vec{k})$ e o efeito da modulação da velocidade de Fermi pela largura do cone.

Figura 3.3 – (a) Representação de uma estrutura de grafeno com uma região retangular (em vermelho), de largura d na direção x , representando uma barreira de potencial modulada pela velocidade de Fermi. A indução de um *gap* de energia Δ é constante ao longo de toda a estrutura. (b) Perfil das parâmetros $U(x)$, $\Delta(x)$ e $v_F(x)$ nas regiões I, II e III.



Fonte: Autor, 2019.

A Fig. 3.3(b) detalha como é o perfil das grandezas $U(x)$, $\Delta(x)$ (acima) e $v_F(x)$ (abaixo), onde dividimos três regiões: região I (III) à esquerda (direita) da barreira e região II, dentro da barreira.

3.1.4 Autoestados para a equação de Dirac

Vamos determinar as autoenergias e, conseqüentemente, as autofunções da Eq. (3.7), em torno ponto K , para as regiões especificadas em (3.8). Para isso, reescrevemos a (3.7) na forma matricial

$$(\mathcal{H} - E\hat{1})\Phi(x, y) = 0. \quad (3.9)$$

Dessa forma, para regiões dentro da barreira, teremos

$$\begin{pmatrix} \Delta + U_0 - E & v_b(p_x - ip_y) \\ v_b(p_x + ip_y) & -\Delta + U_0 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_A(x, y) \\ \Phi_B(x, y) \end{pmatrix} = 0, \quad (3.10)$$

onde $p_{x(y)} = \hbar q_{x(y)} = -i\hbar\partial_{x(y)}$ ¹. Calculando

$$\det(\mathcal{H} - E\hat{1}) = 0, \quad (3.11)$$

teremos os seguintes autovalores para região II (Fig. 3.3(b)):

$$E_{\pm} = U_0 \pm \sqrt{(\hbar v_b q)^2 + \Delta^2}, \quad (3.12)$$

com momento $q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$. Se tomarmos o caso particular $U_0 = \Delta = 0$ e $v_b = v_F$, teremos a relação de energia para o grafeno puro, dado pela Eq. (2.30).

Para determinar as autofunções, consideramos

$$\begin{pmatrix} \Delta + U_0 & v_b(p_x - ip_y) \\ v_b(p_x + ip_y) & -\Delta + U_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_A(x, y) \\ \Phi_B(x, y) \end{pmatrix} = E_{\pm} \begin{pmatrix} \Phi_A(x, y) \\ \Phi_B(x, y) \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

¹Usaremos, a partir de agora, \vec{q} para representar o vetor momento dentro da região da barreira e \vec{k} para as outras regiões.

que resulta nas seguintes equações acopladas

$$-i\hbar v_b(\partial_x - i\partial_y)\Phi_B(x, y) = (E_{\pm} - U_0 - \Delta)\Phi_A(x, y) \quad (3.14)$$

$$-i\hbar v_b(\partial_x + i\partial_y)\Phi_A(x, y) = (E_{\pm} - U_0 + \Delta)\Phi_B(x, y), \quad (3.15)$$

ou ainda

$$-i\mathcal{L}^-\Phi_B(x, y) = \frac{(E_{\pm} - U_0 - \Delta)}{\hbar v_b}\Phi_A(x, y) \quad (3.16)$$

$$-i\mathcal{L}^+\Phi_A(x, y) = \frac{(E_{\pm} - U_0 + \Delta)}{\hbar v_b}\Phi_B(x, y), \quad (3.17)$$

onde definimos o operador $\mathcal{L}^{\pm} = \partial_x \pm i\partial_y$. Atuando \mathcal{L}^- em (3.17), temos

$$-i(\mathcal{L}^-\mathcal{L}^+)\Phi_A(x, y) = \frac{(E_{\pm} - U_0 + \Delta)}{\hbar v_b}\mathcal{L}^-\Phi_B(x, y). \quad (3.18)$$

Usando (3.16) em (3.18)

$$-(\mathcal{L}^-\mathcal{L}^+)\Phi_A(x, y) = q^2\Phi_A(x, y), \quad (3.19)$$

sabendo que, pela Eq. (3.12), que

$$q^2 = q_x^2 + q_y^2 = \frac{(E_{\pm} - U_0)^2 - \Delta^2}{\hbar^2 v_b^2}. \quad (3.20)$$

Portanto, teremos a seguinte equação

$$[(\partial_x^2 + \partial_y^2) + q^2]\Phi_A(x, y) = 0. \quad (3.21)$$

Devido à invariância translacional ao longo da direção y , podemos escrever uma solução para $\Phi_A(x, y)$ da seguinte forma

$$\Phi_A(x, y) = \phi_A(x)e^{iq_y y}, \quad (3.22)$$

tal que a Eq. 3.21 se reduzirá para uma equação diferencial em apenas uma direção

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + q_x^2\right)\phi_A(x) = 0, \quad (3.23)$$

Tal equação possui soluções análogas àquelas do oscilador harmônico,

$$\phi_A(x) = \mathcal{A}e^{iq_x x} + \mathcal{B}e^{-iq_x x} \quad (3.24)$$

ou ainda,

$$\Phi_A(x, y) = [\mathcal{A}e^{iq_x x} + \mathcal{B}e^{-iq_x x}]e^{iq_y y}, \quad (3.25)$$

com vetor de onda

$$q_x = \sqrt{\frac{(E_{\pm} - U_0)^2 - \Delta^2}{(\hbar v_F)^2 \xi^2} - q_y^2}. \quad (3.26)$$

É importante observar que inserimos o parâmetro adimensional definido anteriormente, $\xi = v_b/v_F$, dado pela razão entre as velocidades de Fermi na região da barreira e fora, respectivamente.

Vamos determinar $\Phi_B(x, y)$ por substituição da solução (3.25) na Eq. (3.17), onde teremos

$$\begin{aligned} \frac{(E_{\pm} - U_0) + \Delta}{\hbar v_b} \Phi_B(x, y) &= [\mathcal{A}e^{iq_x x}(q_x + iq_y) + \mathcal{B}e^{-iq_x x}(-q_x + iq_y)]e^{iq_y y} \\ \Phi_B(x, y) &= \frac{\hbar v_b}{(E_{\pm} - U_0) + \Delta} [\mathcal{A}(q_x + iq_y)e^{iq_x x} - \mathcal{B}(q_x - iq_y)e^{-iq_x x}]e^{iq_y y} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Podemos também escrever o vetor de onda em termos de um ângulo $\phi = \arctan(q_y/q_x)$ e, portanto,

$$q_x \pm iq_y = |q|e^{\pm i\phi} = \frac{\sqrt{(E_{\pm} - U_0)^2 - \Delta^2}}{\hbar v_b} e^{\pm i\phi}. \quad (3.28)$$

A Eq. (3.27) será escrita agora como

$$\Phi_B(x, y) = \frac{\sqrt{(E_{\pm} - U_0)^2 - \Delta^2}}{(E_{\pm} - U_0) + \Delta} [\mathcal{A}e^{i\phi}e^{iq_x x} - \mathcal{B}e^{-i\phi}e^{-iq_x x}]e^{iq_y y},$$

ou ainda,

$$\Phi_B(x, y) = f_b[\mathcal{A}e^{i\phi}e^{iq_x x} - \mathcal{B}e^{-i\phi}e^{-iq_x x}]e^{iq_y y}, \quad (3.29)$$

onde definimos

$$f_b \equiv \frac{\sqrt{(E_{\pm} - U_0)^2 - \Delta^2}}{(E_{\pm} - U_0) + \Delta}. \quad (3.30)$$

Finalmente, a função de onda $\Phi(x, y)$ dentro da região da barreira, e na forma matricial, será dada por

$$\Phi_b(x, y) = \begin{pmatrix} \Phi_A(x, y) \\ \Phi_B(x, y) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{A}e^{iq_x x} + \mathcal{B}e^{-iq_x x} \\ \mathcal{A}f_b e^{i\phi} e^{iq_x x} - \mathcal{B}f_b e^{-i\phi} e^{-iq_x x} \end{pmatrix} e^{iq_y y}, \quad (3.31)$$

ou ainda

$$\Phi_b(x, y) = \mathcal{A} \begin{pmatrix} 1 \\ f_b e^{i\phi} \end{pmatrix} e^{i(q_x x + q_y y)} + \mathcal{B} \begin{pmatrix} 1 \\ -f_b e^{-i\phi} \end{pmatrix} e^{i(-q_x x + q_y y)}. \quad (3.32)$$

Para regiões fora da barreira (com $U_0 = 0$ e $\xi = 1$), teremos $\Phi_b(x, y) \rightarrow \Phi_o(x, y)$:

$$\Phi_o(x, y) = \mathcal{A} \begin{pmatrix} 1 \\ f_o e^{i\theta} \end{pmatrix} e^{i(k_x x + k_y y)} + \mathcal{B} \begin{pmatrix} 1 \\ -f_o e^{-i\theta} \end{pmatrix} e^{i(-k_x x + k_y y)}, \quad (3.33)$$

onde agora temos $\theta = \arctan(k_y/k_x)$ com

$$f_o \equiv \frac{\sqrt{E_{\pm}^2 - \Delta^2}}{E_{\pm} + \Delta} \quad \text{e} \quad k_x = \sqrt{\frac{E^2 - \Delta^2}{(\hbar v_F)^2} - k_y^2}. \quad (3.34)$$

Para o caso particular sem o termo de *gap* ($\Delta = 0$) e considerando apenas a barreira de potencial U_0 , teremos $f_b = \text{sgn}(E - U_0)$ e $f_o = \text{sgn}(E)$, como é apresentado em [24].

3.1.5 Analogia com a óptica

Uma discussão interessante envolvendo esses sistemas com barreiras de espalhamento é a analogia com a óptica geométrica, onde consideramos a luz se propagando em um meio, com dado índice de refração n_1 , para outro com índice n_2 , obedecendo a lei de Snell-Descartes: $\sin \theta / \sin \phi = n_2 / n_1 = n_{21}$, sendo n_{21} o índice de refração relativo entre os meios e ângulo de incidência θ e refração ϕ em relação ao eixo perpendicular à interface.

Como foi mostrado anteriormente, podemos definir, no espaço dos momentos, um

ângulo $\theta = \arctan(k_y/k_x)$ para os elétrons incidentes em uma barreira de potencial e $\phi = \arctan(q_y/q_x)$, o ângulo dentro da região da barreira, onde podemos fazer a analogia com ângulo de incidência e refração, respectivamente. Portanto, a partir deste análogo óptico e, considerando a invariância translacional na direção y ($k_y = q_y$), a relação entre θ e ϕ é dada por

$$|k|\sin\theta = |q|\sin\phi \quad \Rightarrow \quad \sin\theta = n_{21}\sin\phi, \quad (3.35)$$

onde a região da barreira pode ser comparada com um meio de índice de refração

$$n_{21} \equiv \frac{|q|}{|k|} = \sqrt{\frac{(E - U_0)^2 - \Delta^2}{(E^2 - \Delta^2)\xi^2}}. \quad (3.36)$$

Considerando o caso particular sem *gap*, $\Delta = 0$, a Eq. 3.36 se reduzirá a $n_{21} = (1/\xi)(1 - U_0/E)$. Isso faz com que um sistema onde exista uma barreira de potencial eletrostático com altura U_0 e um elétron incidente com energia E no intervalo $0 < E < U_0$ seja um sistema análogo a um material com de índice de refração negativo, $n_{21} < 0$. Isso é possível devido à inversão do momento k quando o elétron (buraco) é transmitido a partir da banda de condução (valência) na região I para a banda de valência (condução) na região II. Como consequência, pode ser desenvolvido um dispositivo de junção p-n no grafeno, tal como uma lente de Veselago, que focaliza um feixe de partículas na região interna da barreira [93]. Esse fenômeno ocorre para energias específicas $E = U_0/2$, onde a seção transversal do cone de Dirac tem o mesmo raio em ambos os lados da junção. Para o caso onde é incluído o termo de *gap* Δ , teremos que levar em consideração ainda $|U_0| \geq 2\Delta$ para que o mesmo fenômeno ocorra.

Quando o vetor de onda q_x , dado pela Eq. (3.26), for imaginário, ou seja, na condição

$$\frac{(E - U_0)^2 - \Delta^2}{(\hbar v_F \xi)^2} < q_y^2, \quad (3.37)$$

teremos um estado evanescente dentro da região da barreira e, portanto, o ângulo de refração ϕ não é bem definido. Teremos um ângulo crítico θ_c na situação em que $\sin\phi = 1$,

que será dado por

$$\sin \theta_c = \sqrt{\frac{(E - U_0)^2 - \Delta^2}{(E^2 - \Delta^2)\xi^2}}. \quad (3.38)$$

Dessa forma, teremos uma transmissão proibida através da largura da barreira para qualquer ângulo maior que θ_c .

Se tomarmos $U_0 = \Delta = 0$, a relação entre o ângulo de incidência e o ângulo de refração será escrito como [40]

$$\frac{\sin \theta}{\sin \phi} = \frac{v_F}{v_b} = \frac{1}{\xi}, \quad (3.39)$$

onde mais uma vez podemos ver a analogia com a lei de Snell-Descartes, agora para as velocidades em cada região. É importante notar que o ângulo crítico somente existe para $\xi > 1$ e não depende da energia incidente do elétron. Isso é muito diferente quando comparado ao caso de uma barreira pura de potencial que tem como ângulo crítico

$$\theta_c = \pm \arcsin \frac{|E - U_0|}{E}, \quad (3.40)$$

dependente de E e com soluções apenas para $0 < U_0 < 2E$.

3.2 Método da matriz de transferência

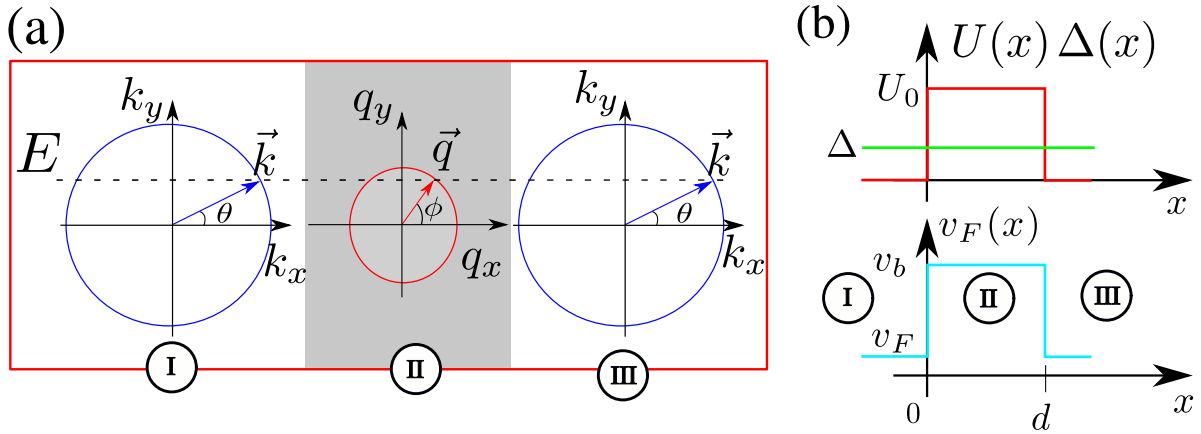
Nessa seção, mostraremos que o método da matriz de transferência (MMT), bastante conhecida em física de semicondutores de baixa dimensionalidade, pode ser usado como uma abordagem efetiva para calcular a probabilidade de transmissão T de elétrons através de uma sequência de barreiras de potencial [94, 95].

Uma vez obtida as autofunções, os elementos da matriz de transferência podem ser formulados aplicando apropriadas condições de contorno dessas funções nas interfaces que separam duas regiões com diferentes parâmetros. Aqui vamos considerar a condição de continuidade das funções de onda ao longo de uma direção (direção x) que são sustentadas pela conservação da densidade de corrente de probabilidade e a conservação do momento transversal $k_y = k \sin \theta = q_y = q \sin \phi$. Este último é devido a relação de comutação que existe entre a componente do momento na direção y das quasipartículas

com o Hamiltoniano.

Com o intuito de determinarmos uma equação generalizada para N barreiras, vamos analisar detalhadamente as condições de contorno entre a interface de duas regiões diferentes, como está esquematizado na Fig. 3.4. A Fig. 3.4(a) mostra a relação entre os momentos em cada uma das 3 regiões representadas, onde consideramos que o elétron possui energia constante E . Por simplicidade, também iremos considerar que a região I é igual à região III. O perfil dos parâmetros em cada região, ou seja, $U(x)$, $\Delta(x)$ e $v_F(x)$, estão representados na Fig. 3.4(b), como dados anteriormente pela Eq. 3.8.

Figura 3.4 – (a) Representação dos vetores de onda na região interna (\vec{q}) e externa (\vec{k}) da barreira. Os círculos representam valores de energia E constantes. (b) Perfil dos parâmetros variáveis para cada região, definidos pela Eq. 3.8.



Fonte: Autor, 2019.

Usando as autofunções nas regiões interna e externas à barreira, dadas pelas Eqs. (3.32) e (3.33), respectivamente, teremos as seguintes soluções para cada região

região I, $x < 0$:

$$\Phi_o(\vec{r}) = \left[\mathcal{A} \begin{pmatrix} 1 \\ f_o e^{i\theta} \end{pmatrix} e^{ik_x x} + \mathcal{B} \begin{pmatrix} 1 \\ -f_o e^{-i\theta} \end{pmatrix} e^{-ik_x x} \right] e^{ik_y y} \quad (3.41)$$

região II, $0 \leq x \leq d$:

$$\Phi_b(\vec{r}) = \left[\mathcal{C} \begin{pmatrix} 1 \\ f_b e^{i\phi} \end{pmatrix} e^{iq_x x} + \mathcal{D} \begin{pmatrix} 1 \\ -f_b e^{-i\phi} \end{pmatrix} e^{-iq_x x} \right] e^{ik_y y} \quad (3.42)$$

região III, $x > d$:

$$\Phi_o(\vec{r}) = \left[\mathcal{E} \begin{pmatrix} 1 \\ f_o e^{i\theta} \end{pmatrix} e^{ik_x x} + \mathcal{F} \begin{pmatrix} 1 \\ -f_o e^{-i\theta} \end{pmatrix} e^{-ik_x x} \right] e^{ik_y y} \quad (3.43)$$

onde os subíndices o e b denotam as regiões fora e dentro da barreira, respectivamente. Foi levado em consideração que as partículas refletidas movem-se com um ângulo $\pi - \alpha$, de forma que, $e^{i(\pi-\alpha)} = -e^{-i\alpha}$ (sendo $\alpha = \theta$ ou ϕ). Os coeficientes constantes \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} , \mathcal{D} , \mathcal{E} , \mathcal{F} são determinados pelas equações de continuidade das funções de onda em $x = 0$ e d . Essa continuidade das funções resulta da conservação da densidade de probabilidade de corrente

$$\vec{J}(\vec{r}) = v_F(\vec{r}) \Psi^\dagger(\vec{r}) \hat{\sigma} \Psi(\vec{r}). \quad (3.44)$$

Dessa forma, a função de onda total deve atender as seguintes condições de contorno [40]

$$\begin{cases} \Psi_o(0, y) = \sqrt{\xi} \Psi_b(0, y), & \text{interface em } x = 0, \\ \Psi_b(d, y) = \frac{1}{\sqrt{\xi}} \Psi_o(d, y), & \text{interface em } x = d. \end{cases} \quad (3.45)$$

Uma vez que definimos um spinor auxiliar dado pela Eq. (3.6), teremos

$$\begin{cases} \Phi_o(0, y) = \Phi_b(0, y), & \text{interface em } x = 0, \\ \Phi_b(d, y) = \Phi_o(d, y), & \text{interface em } x = d. \end{cases} \quad (3.46)$$

Vamos reescrever a Eq. 3.41 da seguinte forma

$$\Phi_o(x, y) = m_o \cdot p_o(x) \begin{pmatrix} \mathcal{A} \\ \mathcal{B} \end{pmatrix} e^{ik_y y}, \quad (3.47)$$

com

$$m_o \equiv \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ f_o e^{i\theta} & -f_o e^{-i\theta} \end{pmatrix}, \quad \text{e} \quad p_o(x) \equiv \begin{pmatrix} e^{ik_x x} & 0 \\ 0 & e^{-ik_x x} \end{pmatrix}.$$

Da maneira similar, a Eq. (3.42) será dada por

$$\Phi_b(x, y) = m_b \cdot p_b(x) \begin{pmatrix} \mathcal{C} \\ \mathcal{D} \end{pmatrix} e^{ik_y y}, \quad (3.48)$$

com as seguintes matrizes

$$m_b \equiv \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ f_b e^{i\phi} & -f_b e^{-i\phi} \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad p_b(x) \equiv \begin{pmatrix} e^{iq_x x} & 0 \\ 0 & e^{-iq_x x} \end{pmatrix}.$$

Aplicando a condição de continuidade na interface $x = 0$, teremos

$$\begin{aligned} \Phi_o(0, y) &= \Phi_b(0, y) \\ m_o \cdot p_o(0) \begin{pmatrix} \mathcal{A} \\ \mathcal{B} \end{pmatrix} &= m_b \cdot p_b(0) \begin{pmatrix} \mathcal{C} \\ \mathcal{D} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.49)$$

ou ainda

$$\begin{pmatrix} \mathcal{A} \\ \mathcal{B} \end{pmatrix} = \mathcal{T}_1 \begin{pmatrix} \mathcal{C} \\ \mathcal{D} \end{pmatrix} \quad (3.50)$$

sendo

$$\mathcal{T}_1 \equiv p_o^{-1}(0) \cdot m_o^{-1} \cdot m_b \cdot p_b(0) \quad (3.51)$$

a matriz de transferência que relaciona os coeficientes da região transmitida com os coeficientes da região incidente. A condição $\det \mathcal{T}_1 = 1$ garante a conservação da probabilidade de corrente através da interface.

Considerando a outra interface, $x = d$, sendo $(\mathcal{E}, \mathcal{F})^T$ a matriz dos coeficientes da região III, teremos

$$\begin{pmatrix} \mathcal{C} \\ \mathcal{D} \end{pmatrix} = \mathcal{T}_2 \begin{pmatrix} \mathcal{E} \\ \mathcal{F} \end{pmatrix} \quad (3.52)$$

com

$$\mathcal{T}_2 \equiv p_b^{-1}(d) \cdot m_b^{-1} \cdot m_o \cdot p_o(d) \quad (3.53)$$

Podemos escrever as matrizes (3.51) e (3.53) de uma forma mais geral, definindo

$$\Omega(x_0) \equiv m_{o(b)} \cdot p_{o(b)}(x_0) \quad (3.54)$$

com

$$[\Omega(x_0)]^{-1} = [m_{o(b)} \cdot p_{o(b)}(x_0)]^{-1} = [p_{o(b)}(x_0)]^{-1} \cdot [m_{o(b)}]^{-1}. \quad (3.55)$$

Portanto, na primeira e na segunda interface, respectivamente, teremos

$$\mathcal{T}_1 = [\Omega(0^-)]^{-1}\Omega(0^+) \quad \text{e} \quad \mathcal{T}_2 = [\Omega(d^-)]^{-1}\Omega(d^+) \quad (3.56)$$

onde $x_0(x_0 = 0(d))$ é a posição da interface e $x_0^\pm = x_0 \pm \delta$, com uma posição infinitesimal δ .

A generalização para o caso de uma sequência de N interfaces nas posições $x_i (i = 1, 2, \dots, N)$ é dada pelo produto das matrizes de transferência relativas a cada interface, ou seja,

$$\mathcal{T} = \prod_{i=1}^N [\Omega(x_i^-)]^{-1}\Omega(x_i^+). \quad (3.57)$$

3.2.1 Transmissão em barreira simples

A partir da matriz de transferência, dada por Eq. (3.57), podemos determinar o coeficiente de transmissão e reflexão, de onde podemos tirar importantes propriedades do espalhamento para portadores de carga no sistema considerado.

No caso particular de uma barreira simples, onde temos duas interfaces ($N = 2$), incluindo a Eq. (3.52) em (3.50) e fazendo $\mathcal{A} = 1, \mathcal{B} = r, \mathcal{E} = t, \mathcal{F} = 0$, onde normalizamos os coeficientes em relação ao coeficiente da onda incidente e denominamos r e t como os coeficientes de onda refletida e transmitida, respectivamente. Dessa forma, teremos

$$\begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \mathcal{T} \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} = \mathcal{T}_1 \mathcal{T}_2 \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.58)$$

Dessa expressão, é fácil ver que

$$t = \frac{1}{m_{11}}, \quad (3.59)$$

em que m_{ij} são os elementos da matrix \mathcal{T} .

Várias propriedades de transporte eletrônico podem ser obtidas a partir do coeficiente de transmissão (3.59). Nosso interesse estará voltado para o cálculo de condutância e fator Fano, que são grandezas importantes para o entendimento de transporte eletrônico de portadores de carga em sistemas de baixa dimensionalidade.

A partir da Eq. (3.59), podemos calcular a probabilidade de transmissão dada por

$$T = |t|^2 = \frac{1}{|m_{11}|^2}. \quad (3.60)$$

Para o caso específico de uma simples barreira, considerando as condições dadas por (3.8), a expressão da probabilidade de transmissão T é dada por

$$T = \frac{4f_o^2 f_b^2 \cos^2 \theta \cos^2 \phi}{4f_o^2 f_b^2 \cos^2 \theta \cos^2 \phi \cos^2(q_x d) + \sin^2(q_x d)(f_o^2 + f_b^2 - 2f_o f_b \sin \theta \sin \phi)^2}. \quad (3.61)$$

Se tomarmos $\Delta = 0$ e $\xi = 1$, teremos

$$f_o = s = \text{sgn}(E), \quad f_b = s' = \text{sgn}(E - U_0) \quad \text{e} \quad q_x = \sqrt{\frac{(E - U_0)^2}{(\hbar v_F)^2} - q_y^2}, \quad (3.62)$$

reduzindo a expressão (3.61) para

$$T = \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}{\cos^2 \theta \cos^2 \phi \cos^2(q_x d) + \sin^2(q_x d)(1 - ss' \sin \theta \sin \phi)^2}. \quad (3.63)$$

Esse resultado concorda com a Ref. [24], onde é considerado o caso particular de barreira de potencial em uma folha de grafeno sem *gap* e com velocidade de Fermi uniforme.

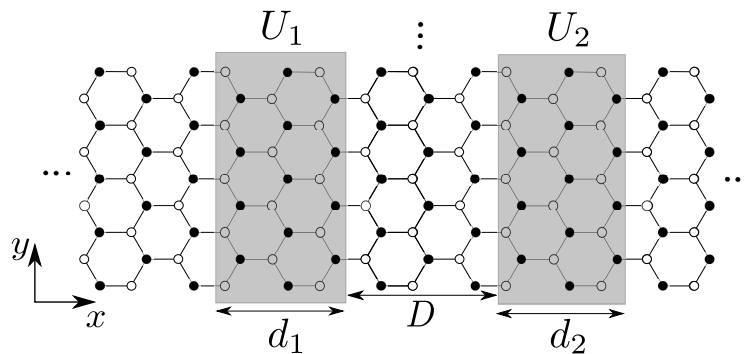
3.2.2 Transmissão em dupla barreira

Como discutido anteriormente, o método da matriz de transferência é uma ferramenta extremamente útil e versátil para resolver problemas unidimensionais que envolvem barreiras de potencial eletrostático, barreiras magnéticas, combinação de ambas, entre

outras. As propriedades de transporte eletrônico e estruturas de bandas de super-redes finitas (N barreiras) e infinitas, periódicas [96–98], quasi-periódicas [99] ou desordenadas [100] podem ser estudadas usando essa técnica.

Neste trabalho vamos nos limitar a estudar o caso de barreira simples e estender para uma estrutura ressonante constituída de duas barreiras simétricas, como apresentado na Fig. 3.5. A dupla barreira de potencial é a mais simples estrutura de tunelamento

Figura 3.5 – Dupla barreira retangular de potencial em uma monocamada de grafeno. As larguras de cada barreira são consideradas iguais a d . O espaçamento entre elas é D .



Fonte: Autor, 2019.

ressonante e foi proposta e demonstrada experimentalmente por Tsu, Chang e Ezaki [51, 52] nos laboratórios da IBM com a utilização de heteroestruturas do tipo GaAs/GaAlAs. Este foi o primeiro experimento que serviu como demonstração da quantização de energia em heteroestruturas semicondutoras.

Tunelamento ressonante ocorre quando a energia dos elétrons incidentes coincide com a energia dos estados quânticos criados dentro do poço entre as duas barreiras. Experimentos com dupla barreira foram estendidos para casos de múltiplas barreiras [53] e motivaram aplicações em diversos dispositivos baseados no efeito de tunelamento ressonante tais como transistor de efeito Stark [101], transistor de efeito de campo [102], lasers semicondutores de poço quântico [103] dentre outros tão importantes para a tecnologia atual de semicondutores.

Para o caso particular da dupla barreira, onde duplicaremos as mesmas condições impostas ao caso da barreira simples, com uma separação D entre elas (Fig. 3.5) e tomando as devidas condições de contorno para construir a matriz de transferência \mathcal{T} dada pela Eq. (3.57), iremos tomar $N = 4$ (pois agora temos duas barreiras e, portanto, 4 interfaces) para calcular a probabilidade de transmissão T que será útil para determinar

outros parâmetros que serão discutidos em seguida.

3.3 Tunelamento Klein

O tunelamento Klein é o nome dado a uma transição interbanda (por exemplo, a partir de uma banda de condução para uma banda de valência) que ocorre quando um elétron de Dirac sem massa atravessa uma barreira de potencial resultando em uma ausência de retroespalhamento desses elétrons. É uma propriedade “relativística” que é consequência da conservação do pseudo-spin dos portadores de carga que são governadas pela equação de Dirac [24, 93].

Apesar do termo “tunelamento” ser frequentemente usado, não podemos tratar como um efeito túnel genuíno como é conhecido na mecânica quântica não relativística. Na verdade, não são consideradas regiões proibidas classicamente e nem ondas evanescentes. Podemos entendê-lo como uma consequência direta dos seguintes pontos: (i) o casamento de estados com energia positiva (banda de condução) fora da região da barreira de potencial com estados de energia negativa (banda de valência) dentro da barreira e (ii) a conservação do pseudo-spin que permite essa transição. Além disso, o fator quiralidade entra como uma espécie de regra de seleção. Dessa forma, nem sempre a disponibilidade de estados de energia negativa dentro da barreira resultará em uma transição interbanda. Podemos citar, por exemplo, o caso da bicamada de grafeno (que possuem elétrons quirais massivos), onde os portadores de carga também são descritos por uma função de onda bispinorial e possuem estados de energia negativa dentro da barreira, porém, em contraste com o caso da monocamada de grafeno, não ocorre a transição interbanda e, portanto, não temos a manifestação do tunelamento Klein [24].

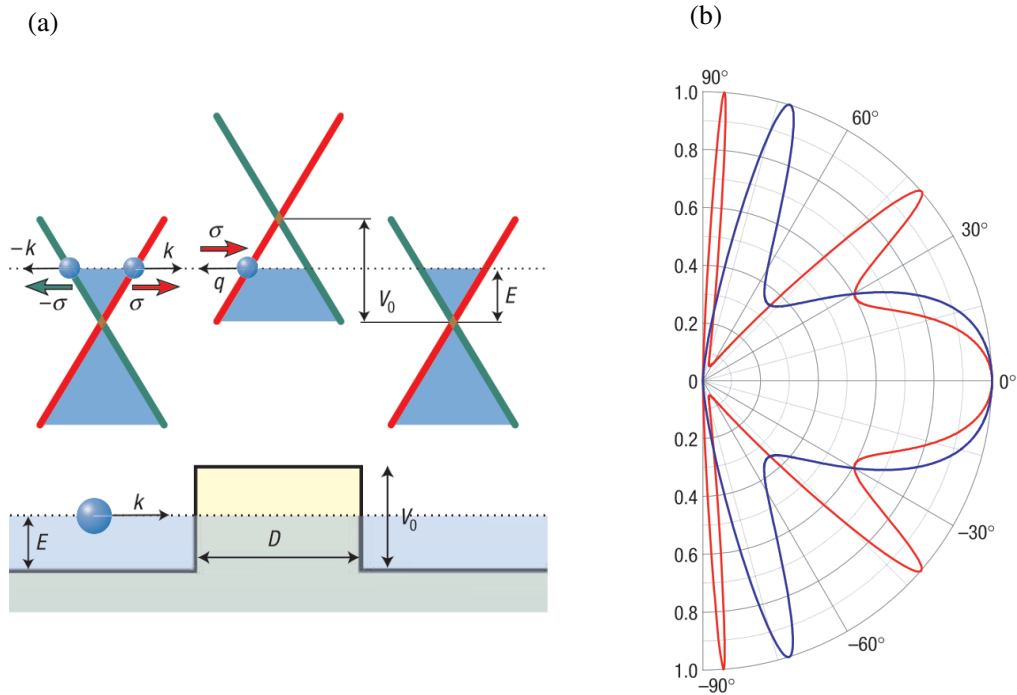
Evidências experimentais da observação do tunelamento Klein no grafeno foram realizadas a partir de medidas de resistência elétrica em dispositivos com junções do tipo n-p-n (p-n-p) com uma concordância quantitativa com a teoria [29, 30, 104, 105].

Para ilustrar a importância da conservação do pseudo-spin na ocorrência do tunelamento Klein, vamos analisar de forma mais quantitativa. Um dos primeiros trabalhos a apresentar tais resultados foi feito por Katsnelson et al. [24] dois anos depois do isolamento da monocamada de grafeno e do qual iremos nos basear.

Partindo da Eq. (3.63), podemos levantar a dependência angular da probabilidade

de transmissão de uma barreira simples de potencial. Considerando um elétron com momento \vec{k} ($E > 0$), a partir de um determinado ramo do espectro de energia (representado pela cor vermelha Fig. 3.6(a)), incidindo na direção positiva do lado esquerdo da região fora da barreira de potencial com altura $U_0 = V_0 > E$. Dentro da região da barreira, a banda de valência não está completamente preenchida devido ao efeito do potencial, levando a um estado de buraco com energia $-E$, propagando-se com sentido contrário à direção do elétron. Como temos o mesmo ramo no espectro de energia, o pseudo-spin $\hat{\sigma}$ terá a mesma direção nas duas regiões, ou seja, paralelo ao momento dos elétrons, \vec{k} , e anti-paralelo momento do buraco, \vec{q} , como está representado na Fig. Fig. 3.6(a).

Figura 3.6 – (a) Representação esquemática do espectro de energia próximo aos pontos de Dirac no grafeno, onde é mostrado três diagramas que localizam a posição da energia de Fermi E em cada região. As áreas preenchidas de azul correspondem a estados ocupados. (b) Probabilidade de transmissão através de uma barreira de potencial com largura $d = 100$ nm e altura $U_0 = V_0 = 200$ meV (curva vermelha) e $U_0 = V_0 = 285$ meV (curva azul) como função do ângulo de incidência de um elétron com energia $E = 80$ meV.



Fonte: Adaptada da Ref. [24].

A Fig. 3.6(b) mostra um exemplo de $T(\theta)$, calculado por Katsnelson et al. [24], usando a Eq. (3.63). Podemos notar que para incidência normal $\theta = 0$, temos uma transmissão máxima ($T = 1$), indicando o tunelamento Klein. Para outros ângulos também temos $T = 1$, que podem ter diferentes localizações, dependendo da largura D ou altura da barreira V_0 . Esse picos correspondem a ressonância de Fabry-Pérot que será detalhada

na seção seguinte.

Se tomarmos o limite para barreiras muito altas, ou seja, $|V_0| \gg E$, a Eq. (3.63) pode ser simplificada a

$$T = \frac{\cos^2 \phi}{1 - \cos^2(q_x D) \sin^2 \phi}, \quad (3.64)$$

que sob condições de ressonância ($T = 1$), teremos $q_x D = n\pi$, com $n = 0, \pm 1, \dots$. Para $\phi = 0$, teremos sempre $T = 1$, independentemente da altura ou largura da barreira. Isso é um comportamento característico de férmions de Dirac sem massa e está diretamente relacionado ao paradoxo de Klein da eletrodinâmica quântica, podendo ser compreendido pelo casamento das direções dos pseudo-spins dentro e fora da barreira. Devido a ausência de uma inversão no sentido do pseudo-spin, o estado de um elétron movendo para a direita, pode ser espalhado somente por um estado de elétron no mesmo sentido ou por um estado de buraco no sentido contrário, como está representado na Fig 3.6(a) [24].

Portanto, é oportuno destacar que a conservação do pseudo-spin e a simetria elétron-buraco são essenciais para entender o efeito do tunelamento Klein e, dessa forma, não podemos tratar como um efeito de tunelamento genuíno apresentado no contexto da mecânica quântica.

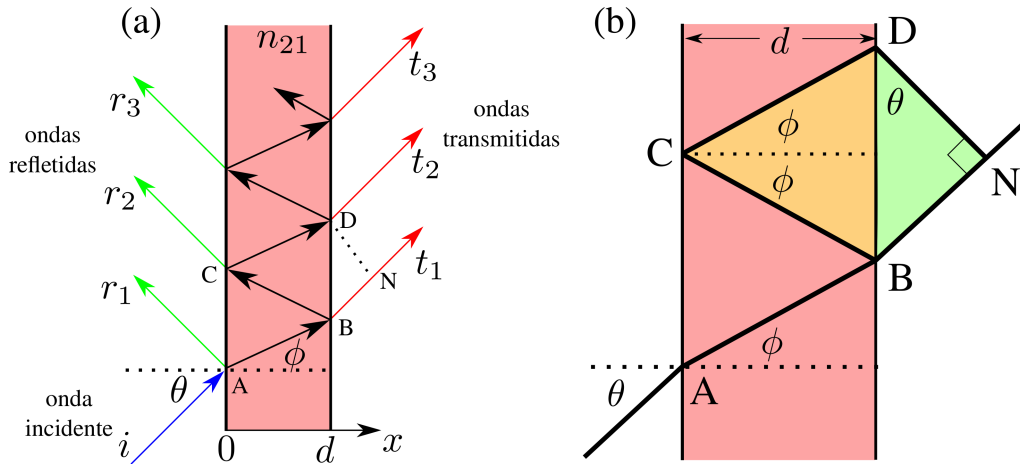
3.4 Ressonância de Fabry-Pérot em uma barreira de potencial

Um outro importante fenômeno relacionada à natureza ondulatória do elétron e que pode ser observado em processo de transmissão em barreiras de espalhamento é a ressonância Fabry-Pérot. Esse fenômeno ocorre devido às múltiplas reflexões e transmissões nas interfaces da barreira, resultando em interferências construtivas e destrutivas da função de onda. Retomando à analogia com a óptica, como discutido na subseção 3.1.5, podemos comparar a barreira de espalhamento como uma região de índice de refração diferente da parte externa da barreira.

Para entender melhor a origem da ressonância de Fabry-Pérot, vamos analisar uma barreira de espalhamento do ponto de vista da óptica, considerando-a como um meio de índice de refração n_{21} , dado pela Eq. (3.36), e largura d . Uma onda incide obliquamente

com ângulo de incidência θ na primeira interface, onde é dividida em uma onda refletida e transmitida. Essa última, por sua vez, sofre múltiplas reflexões nas duas bordas ($x = 0$ e $x = d$), como está representada na Fig. 3.7 (a).

Figura 3.7 – (a) Representação de uma onda incidindo em uma barreira de espalhamento e sofrendo múltiplas reflexões. (b) Esquema geométrico ampliado de (a).



Fonte: Autor, 2019.

A partir da Fig. 3.7 (b), onde é representando um esquema geométrico, analisamos o caso particular de duas ondas transmitidas, t_1 e t_2 , que, assim como as ondas na óptica, podemos calcular a diferença de caminho óptico entre essas duas ondas, ou seja,

$$\Delta l = n_{21}(BC + CD) - BN, \quad (3.65)$$

onde $BC = CD = d/\cos \phi$ e $BN = 2d \tan \phi \sin \theta$. Usando o análogo à lei de Snell, $\sin \theta = n_{21} \sin \phi$, obtemos

$$\Delta l = 2n_{21}d \cos \phi. \quad (3.66)$$

A transmissão, considerando as duas ondas transmitidas t_1 e t_2 , é obtida por $T_{12} = |t_1|^2 + |t_2|^2 + 2|t_1||t_2| \cos \delta$, onde $\delta = q_x \Delta l$ é a diferença de fase com vetor de onda q_x dentro da barreira, dado pela Eq. (3.20). A transmissão será máxima quando tivermos $|\delta_{\text{máx}}| = 0, 2\pi, 4\pi, \dots$ e mínimo quando $|\delta_{\text{min}}| = \pi, 3\pi, \dots$

Se considerarmos um número muito grande de reflexões e transmissões dentro da barreira (que podemos definir suas correspondentes amplitudes como r' e t'), também teremos um número muito grande de ondas refletidas e transmitidas na região externa

(para diferenciar, tomaremos as amplitudes r e t , respectivamente). Para calcular a transmissão total, devemos levar em consideração as diferentes combinações de ondas transmitidas através da barreira, ou seja, tt' , $tt'r'^2e^{i\delta}$, \dots , $tt'r'^{2(n-1)}e^{i(n-1)\delta}$, \dots . Dessa forma, a amplitude de transmissão total será dada por

$$\tau = tt'(1 + r'^2e^{i\delta} + \dots + r'^{2(n-1)}e^{i(n-1)\delta} + \dots) = \frac{tt'}{1 - r'^2e^{i\delta}}. \quad (3.67)$$

De onde podemos calcular a probabilidade de transmissão total $T = |\tau|^2 = \tau^*\tau$, que é dada por

$$T = \frac{1}{1 + \mathcal{F} \sin^2(\delta/2)}, \quad (3.68)$$

onde $\mathcal{F} = 4R/(1-R)^2$, que só depende da refletividade $R = |r|^2$, é conhecido como *finesse* da barreira. Na óptica, essa grandeza está relacionada à medida da nitidez das franjas de interferência.

Uma vez conhecido $\delta = q_x \Delta l = 2q_x n_{21} d \cos \phi$ e calculando R a partir das funções de onda (3.32) e (3.33), podemos determinar a mesma Eq. (3.61) obtida pelo método da matriz de transferência. Nessa expressão, tomando $q_x d = n\pi$, encontramos as energias onde ocorre a ressonância (isto é, $T = 1$), que é dada por

$$E = U_0 \pm \hbar v_F \xi \sqrt{\frac{\Delta^2}{(\hbar v_F \xi)^2} + \left(q_y^2 + \frac{n^2 \pi^2}{d^2} \right)}. \quad (3.69)$$

No próximo capítulo mostraremos resultados de transmissão eletrônica através de barreiras de espalhamento no grafeno, onde poderemos identificar as ressonâncias de Fabry-Pérot nessas estruturas. Um diferença fundamental com os resultados obtidos a partir da equação de Dirac com aqueles para a equação de Schrödinger é que as ressonâncias de Fabry-Perot para o primeiro caso dependem do vetor de onda q_y e não somente de q_x [106].

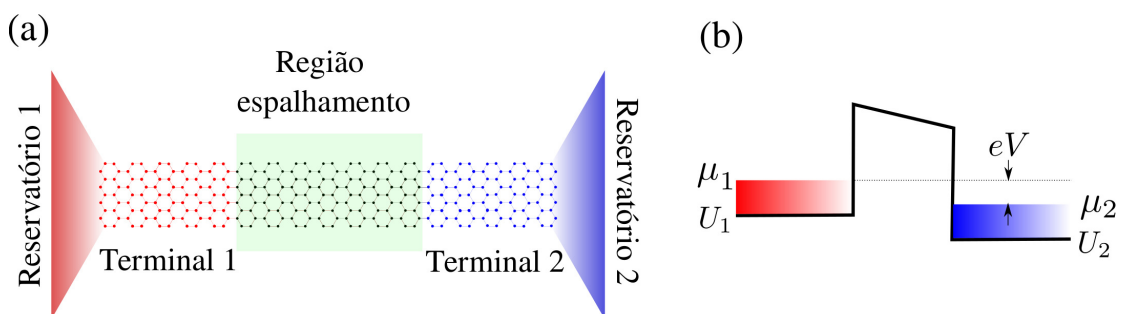
3.5 Formalismo Landauer-Büttiker

3.5.1 Condutância

Nas seções anteriores descrevemos um método para obter a probabilidade de transmissão de um elétron numa região contendo barreiras de espalhamento. Entretanto, esta probabilidade de transmissão não é uma grandeza mensurável experimentalmente. Portanto, necessitamos conectar a função $T(E, \phi)$ a uma quantidade que pode ser medida. Isso foi feito primeiramente por Landauer em 1957 [107], que demonstrou a relação entre a condutividade com a propabilidade de elétrons transmitir através da mesma. Essa relação ficou conhecida como fórmula de Landauer. Nessa seção vamos determinar tal expressão para sistemas de dois terminais. Sua extensão para sistemas multi-terminais, obtida por Büttiker [56], também pode ser derivada. O formalismo de Landauer-Büttiker, como é conhecido, é um método bem estabelecido e revisões detalhadas podem ser encontradas em [57, 108, 109].

Com o objetivo de quantificar a corrente elétrica através de um sistema de dois terminais quando este estiver sujeito a uma diferença de potencial V_{FD} , iremos considerar o transporte dos portadores de carga através de um dispositivo conectado a dois reservatórios ideais de elétrons, denominados fonte e dreno, o qual fornecem elétrons com várias energias e diferentes momentos através de terminais à região de espalhamento (como está representado pela Fig. 3.8).

Figura 3.8 – (a) Configuração de um dispositivo de dois terminais conectados a dois reservatórios com potenciais químicos diferentes. (b) Representação de uma barreira cercada por um mar de férmions de elétrons com positiva voltagem do lado direito e bandas planas imediatamente fora da barreira.



Fonte: Autor, 2019.

Em um sistema em equilíbrio, a distribuição de elétrons em cada reservatório é dado pela distribuição de Fermi-Dirac $f(E - \mu_\alpha)$, onde μ_α é o potencial químico do re-

servatório $\alpha = 1, 2$. No entanto, essa situação de equilíbrio deixa de ocorrer quando o sistema está submetido à uma diferença de potencial V_{FD} . Entretanto, se considerarmos V_{FD} pequeno, podemos considerar dois diferentes níveis “quase-Fermi” em cada reservatório [57].

O reservatório 1 (fonte), no equilíbrio termodinâmico, fornece elétrons de entrada com vetores de onda $\vec{k} = (k_x, k_y)$ com um potencial eletroquímico μ_1 . De forma análoga, o reservatório 2 (dreno) fornece elétrons com potencial eletroquímico μ_2 . A corrente elétrica, originada a partir da diferença de potencial estabelecida no canal, será devido a esses dois fluxos eletrônicos. Portanto, a expressão da corrente, originada a partir de elétrons no terminal α , é dada por [94]

$$I_\alpha = 4e \int_0^\infty f(E, \mu_\alpha) v_x(k) T(k) \frac{dk}{2\pi}, \quad (3.70)$$

onde e é a carga elétrica, o fator 4 é devido à degenerescência de spin (\uparrow, \downarrow) e vale (K, K') , $v_x(\vec{k})$ é a velocidade de grupo do elétron e está relacionado com a densidade de corrente que, nessa situação é unidimensional, ou seja, $j_x = nqv_x$. A função de Fermi $f(E, \mu_\alpha)$ dá a probabilidade de cada estado estar ocupado, governado pelo nível de Fermi μ_α do terminal esquerdo e $d\vec{k}/2\pi$ é introduzido como a contagem do número de estados $\vec{k} = (k_x, k_y)$.

É mais conveniente realizar a integração em (3.70) sobre a energia ao invés do número de onda. Isso pode ser feito por uma mudança de variável de integração

$$dk = \frac{dk}{dE} dE = \frac{1}{\hbar v_F} dE, \quad (3.71)$$

onde usamos a relação $E = \hbar v_F |\vec{k}|$.

A componente da velocidade na direção x é dada por

$$v_x = v_F \frac{k_x}{k} = v_F \cos(\theta), \quad (3.72)$$

onde θ é o ângulo entre os vetores de onda \vec{k} e \vec{k}_x . Sabendo que $\hbar = h/2\pi$ e usando as Eqs. (3.72) e (3.71) na Eq. (3.70), teremos

$$I_1 = \frac{4e}{h} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_{U_1}^\infty f(E, \mu_1) T(E, \theta) \cos(\theta) d\theta dE \quad (3.73)$$

$$I_2 = -\frac{4e}{h} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_{U_2}^{\infty} f(E, \mu_2) T(E, \theta) \cos(\theta) d\theta dE, \quad (3.74)$$

onde denotamos a parte inferior da banda do lead α por U_α e assumimos que o coeficiente de transmissão é o mesmo em ambos os lados da barreira. A corrente total é a soma das Eqs. (3.73) e (3.74), que resulta

$$I = I_1 + I_2 = \frac{4e}{h} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos(\theta) d\theta \int_{U_1}^{\infty} [f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)] T(E, \theta) dE, \quad (3.75)$$

onde fizemos $U_2 \rightarrow U_1$ na Eq. (3.74), uma vez que os elétrons no intervalo de U_2 para U_1 não contribuem para a corrente porque não existem estados propagantes com essas energias do lado esquerdo.

É importante notar que expressão geral (3.75) não é simplesmente proporcional a V_{FD} e, portanto, não obedece a lei de Ohm. Podemos fazer algumas aproximações, levando em consideração valores para tensão aplicada e temperatura:

- Quando temos V_{FD} grande e baixas temperaturas, a contribuição devido ao reservatório 2, com um baixo potencial químico, é desprezado e, portanto, a corrente total será devido exclusivamente ao reservatório 1:

$$I = \frac{4e}{h} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos(\theta) d\theta \int_{U_1}^{\infty} f(E, \mu_1) T(E, \theta) dE \quad (3.76)$$

- Em baixas temperatura ($k_B T < E_F - \mu$), onde os elétrons são altamente degenerados, a função de Fermi pode ser aproximada por uma função degrau e, dessa forma, teremos

$$I = \frac{4e}{h} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos(\theta) d\theta \int_{\mu_2}^{\mu_1} T(E, \theta) dE \quad (3.77)$$

- Se V_{SD} é muito pequeno, podemos aproximar a distribuição de Fermi-Dirac por uma expansão em Taylor em torno do valor médio do potencial químico $\mu = (\mu_1 + \mu_2)/2$, e, considerando que $\mu_1 - \mu_2 = eV_{FD}$, temos

$$f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2) \approx eV_{FD} \frac{\partial f(E, \mu)}{\partial \mu} = -eV_{FD} \frac{\partial f(E, \mu)}{\partial E}, \quad (3.78)$$

onde fizemos $\partial/\partial\mu \rightarrow -\partial/\partial E$ no último termo da expressão porque $f(E, \mu)$ é uma

função apenas da diferença $E - \mu$. Portanto

$$I = \frac{4e^2 V_{FD}}{h} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos(\theta) d\theta \int_{U_1}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) T(E, \theta) dE \quad (3.79)$$

Nesse limite, a corrente I é diretamente proporcional à tensão V_{FD} aplicada, tal que a lei de Ohm é mantida e, portanto, a condutância é dada por

$$G(E) = \frac{I}{V_{FD}} = \frac{4e^2}{h} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos(\theta) d\theta \int_{U_1}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) T(E, \theta) dE, \quad (3.80)$$

onde fator e^2/h é descrita como a unidade quântica de condutância, com magnitude $38,7 \mu\text{S}$ [94].

- Por fim, em temperaturas muito baixas ($T \rightarrow 0$, $\mu = E_F$), podemos aproximar $-\partial f(E, \mu)/\partial E \approx \delta(E - \mu) = \delta(E - E_F)$. Com tal aproximação, obtemos

$$G(E) = \frac{I}{V_{FD}} = \frac{4e^2}{h} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} T(E_F, \theta) \cos(\theta) d\theta, \quad (3.81)$$

Se considerarmos o sistema com largura W muito pequena, ou seja, um sistema quase unidimensional, teremos uma quantização da componente do vetor de onda nessa direção ($k_y = k_n$), como foi discutido antes para o caso das nanofitas de grafeno. Dessa forma, o estado em um dado terminal é a superposição de todos os modos possíveis, ou seja, $\Psi_n = \sum_n c_n e^{iq_x n} \varphi_n(y)$, onde q_x é a componente do vetor de onda na direção x para um dado valor de energia E e c_n são constantes complexas. As funções φ_n satisfazem as condições de contorno impostas pelas bordas e são ortonormais, $\int_0^W \varphi_n^* \varphi_{n'} dy = \delta_{nn'}$. Considerando o caso em que $T = 0$ K, a corrente total é dada pela soma das correntes de todos os n modos

$$I = \frac{4e}{h} \sum_n \int_{\mu_2}^{\mu_1} T_n dE. \quad (3.82)$$

Assumindo que T_n seja aproximadamente constante no intervalo $\mu_1 - \mu_2$, teremos

$$I = \frac{4e^2}{h} \sum_n T_n \left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{e} \right) \Rightarrow I = \left(\frac{4e^2}{h} \sum_n T_n \right) V_{FD}. \quad (3.83)$$

O termo entre parênteses é exatamente a condutância

$$G = \frac{4e^2}{h} \sum_n T_n. \quad (3.84)$$

Essa expressão (fórmula de Landauer) permite a análise de propriedades de transporte eletrônico em sistemas mesoscópicos a partir da probabilidade de transmissão. Assim, para o caso particular em que temos um condutor balístico, $T_n = 1$, a condutância será dada por

$$G = \frac{4e^2}{h} M, \quad (3.85)$$

onde M é o número total de modos transversais ocupados no canal [57].

3.5.2 Ruído em sistemas de dois terminais e fator Fano

Qualquer sinal que pode ser medido deve ser detectado contra um fundo de ruído. Em situações práticas, como por exemplo na área de telecomunicações, o ruído é altamente indesejado e deve ser suprimido tanto quanto possível. Entretanto, o ruído também pode conter informações sobre um determinado sistema físico. Nessa seção vamos examinar o efeito de um ruído em sistema mesoscópico de dois terminais, como apresentado na Fig. 3.8.

De modo geral, é mais conveniente analisar um ruído em termos de sua densidade espectral $S(\omega)$, que é uma transformada de Fourier da função correlação corrente-corrente, dada por [110]

$$S(\omega) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle \Delta I(t + t_0, T) \Delta I(t_0, T) \rangle dt, \quad (3.86)$$

onde $\Delta I(t, T)$ é a flutuação da corrente dependente do tempo para uma dada voltagem aplicada V_{FD} em uma dada temperatura T .

Existem duas fontes comuns de ruídos em sistemas de dois terminais: (i) ruído térmico ou ruído de Johnson, que é devido a flutuações térmicas. No limite de baixas frequências relativas ao frequência característica do sistema ($\hbar\omega \ll k_B T$), esse ruído não

depende da frequência e é conhecido como ruído branco. Nesse caso, a Eq. (3.86) será

$$S = 4k_B T G, \quad (3.87)$$

em que G é a condutância do sistema. (ii) Ruído de disparo (*shot noise*, em inglês) aparece devido a discretização da carga. No caso particular, quando essas partículas viajam no dispositivo sem correlação no tempo, esse tipo de ruído é conhecido como ruído de Poisson que pode também ser considerado um ruído branco para baixas frequências. Neste caso, a densidade espectral é dada por

$$S_{\text{Poisson}} = 2eI. \quad (3.88)$$

No formalismo de Landauer-Büttiker, a corrente se deve à transmissão de elétrons que ocupam estados de espalhamento. O princípio de Pauli proíbe a ocupação múltipla desses estados, que em sistemas de dois terminais necessariamente correlaciona a chegada de elétrons à fonte a partir de um único estado de espalhamento.

Seguindo o mesmo procedimento feito na seção anterior, a fórmula de Landauer para temperaturas finitas em sistemas de dois terminais é dada por

$$I = \frac{e}{h} \int_0^\infty dE [f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)] T_n(E). \quad (3.89)$$

Usando essa expressão na Eq. (3.86) e tomando a consideração de resposta linear, de modo que as probabilidades de transmissão sejam consideradas independentes da energia e avaliadas no potencial químico comum μ , teremos

$$S = 2 \frac{e^2}{h} \sum_n \left[2T_n^2 k_B T + T_n(1 - T_n) eV_{FD} \coth \left(\frac{eV_{FD}}{2k_B T} \right) \right]. \quad (3.90)$$

A Eq. (3.90) se reduz ao ruído de Johnson, Eq. (3.87), no limite $eV_{FD}/k_B T \rightarrow 0$. O segundo termo é o ruído de disparo que, no limite de temperatura zero ($T \rightarrow 0$), se reduz a

$$S_{\text{disparo}}(T \rightarrow 0) = 2eV_{FD} \frac{e^2}{h} \sum_n T_n(1 - T_n). \quad (3.91)$$

Como o ruído de disparo representa a flutuações devido à chegada não correlaci-

onada de elétrons, quando $T_n = 1$ os canais de transmissão estão totalmente abertos e temos transmissão completa de um fluxo estacionários de elétrons sem qualquer flutuação, os quais são suprimidas pelo princípio de exclusão de Pauli. Por outro lado, se $T_n = 0$, não teremos ruído de disparo porque simplesmente não teremos elétrons chegando naquele canal. O máximo ruído que um único canal pode contribuir aparentemente ocorre em $T_n = 1/2$, quando o canal está em um intermediário entre aberto e fechado e existem espaço para flutuações máximas.

No limite para transmissões baixas, $T_n \ll 1$, a Eq. (3.91) será

$$S_{\text{disparo}} \cong S_{\text{Poisson}} = 2eV_{FD} \frac{e^2}{h} \sum_n T_n = 2eI, \quad (3.92)$$

definido como ruído de Poisson induzido por elétrons independente e aleatório.

Uma forma de quantificar o ruído de disparo é usando uma propriedade importante denominada fator Fano (F), que é a medida entre a razão do ruído de disparo e o ruído de Poisson:

$$F = \frac{S_{\text{disparo}}}{S_{\text{Poisson}}} = \frac{\sum_n T_n(1 - T_n)}{\sum_n T_n}. \quad (3.93)$$

Algumas investificações sobre ruído de disparo tem sido relatados em nanoestruturas de grafeno. Quando a razão entre a largura W e o comprimento L de uma determinada amostra de são muito grandes ($W/L \rightarrow \infty$), o espaçamentos entre os modos torna-se pequeno e podemos substituir a soma sobre os canais por um integral, ou seja,

$$F = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} T(E, \theta)(1 - T(E, \theta)) \cos \theta d\theta}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} T(E, \theta) \cos \theta d\theta}. \quad (3.94)$$

Nesse limite, Tworzydło et al. mostrou que o fator Fano nos pontos de Dirac é igual a $1/3$, valor este que é o mesmo apresentado por sistemas difusivos [111]. Os casos limites são $F = 1$ (processo Poissoniano) e $F = 0$ (regimes balísticos). Cheianov e Falko também relataram valores de fator Fano não usuais em junções n-p no grafeno [112]. Enquanto Zuo e Guo investigaram propriedades de ruído de disparo em sistemas de dupla barreira

de potencial no grafeno e verificaram que o valor $F = 1/3$ ocorre em todos os mínimos de condutância incluindo pontos de Dirac [113]. Essa similaridade na supressão de ruído de disparo entre grafeno e metais difusivos é interpretada pela contribuição coletiva de canais abertos sem ruídos, $F = 0$, e canais fechados de ruído Poissoniano, $F = 1$, nos espectros de transmissão [111, 113–115].

A similaridade entre o valor do fator Fano no grafeno e em metais desordenados tem intrigado muitos pesquisadores e ainda é um tema bastante discutido. Zuo e Guo acrescentam que similaridade pode ser interpretada como um efeito combinado de tunelamento Klein, tunelamento ressonante e casamento de pseudospinor [113].

4

Transporte eletrônico no grafeno

Neste capítulo, vamos analisar as propriedades de transporte eletrônico para estruturas de grafeno para o caso de barreiras simples e duplas de espalhamento através de cálculos analíticos e numéricos. Para tal, iniciaremos com situações particulares envolvendo barreira simples de potencial em uma estrutura sem *gap*, $\Delta = 0$ (férmions de Dirac sem massa), e com *gap* de energia, $\Delta \neq 0$ (férmions de Dirac massivos). Iremos verificar de que maneira a modulação na velocidade de Fermi modifica o transporte eletrônico nesse sistema. Para os cálculos numéricos, parâmetros estruturais são ajustados de modo similar aos propostos por Katsnelson et al. [24] a título de verificação do nosso modelo. No final do capítulo, estenderemos para situação de barreira dupla.

4.1 Barreira simples de potencial

O sistema de barreira simples de potencial é aquele esquematizado na Fig. 3.3, onde faremos discussões de casos específicos que serão tratados a seguir.

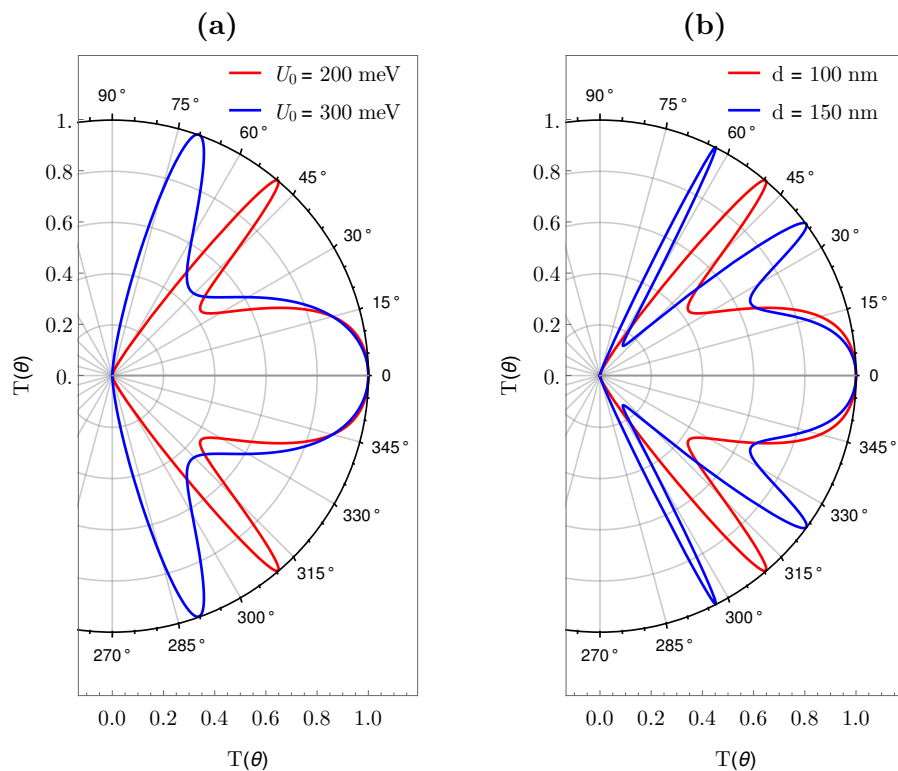
4.1.1 Grafeno sem *gap* e velocidade de Fermi uniforme

Na Fig 4.1, apresentamos um gráfico em coordenadas polares da probabilidade de transmissão, para elétrons incidentes através de uma barreira retangular de potencial em um sistema com férmions de Dirac sem massa ($\Delta = 0$). Na Fig 4.1(a) fixamos a energia incidente do elétron, $E = 80$ meV, a largura da barreira de potencial, $d = 100$ nm, e verificamos o efeito da altura da barreira U_0 na transmissão. Observamos que existe uma forte dependência da transmissão com a direção na qual o portador incide na barreira,

exibindo uma transmissão máxima para uma incidência normal, $\theta = 0$, para dois valores distintos de U_0 , esse resultado concorda com aqueles obtidos por Katsnelson et al. [24] e é um comportamento característico do tunelamento relativístico de férmions de Dirac sem massa, estando diretamente relacionada ao paradoxo de Klein da Eletrodinâmica Quântica.

A partir da Eq. (3.63), onde tomamos $U_0 \gg E$, podemos notar que diferentemente dos elétrons não relativísticos, governados pela equação de Schrödinger, a transmissão é máxima através da barreira independentemente da altura da mesma. Essa característica pode ser entendida através da conservação do pseudospin e a simetria elétron-buraco que são essenciais nesse processo e que foram devidamente explicados na seção Sec. 3.3.

Figura 4.1 – Probabilidade de transmissão T através de uma barreira simples de potencial com largura em função do ângulo de incidência θ para uma monocamada de grafeno. A energia incidente E dos elétrons foi fixada como $E = 80$ meV.



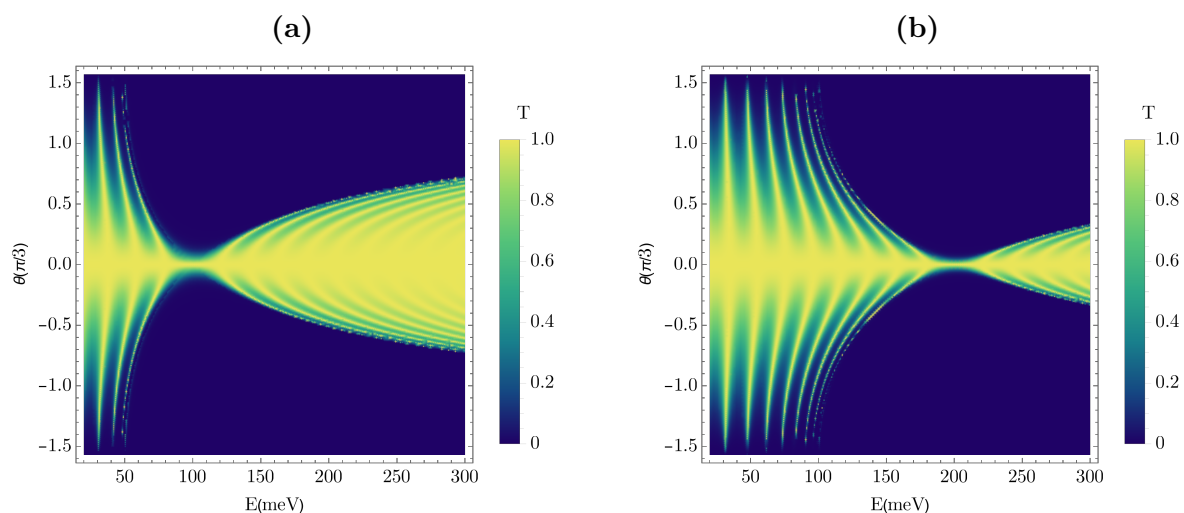
Fonte: Autor, 2019.

Notamos também que na Fig 4.1 aparecem modos ressonantes para valores de $\theta \neq 0$, essa condição ocorre quando $q_x d = n\pi$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$), que é quando todos os portadores de carga atravessam a barreira. Esses modos podem variar com mudança tanto na altura da barreira U_0 , que influencia diretamente o valor de q_x , Fig 4.1(a), como

na sua largura d , Fig 4.1(b).

Na Fig. 4.2, apresentamos resultados da transmissão, em forma de um gráfico de contorno, em termos da energia incidente, E , e ângulo de incidência, θ . As diferentes tonalidades, partindo de um azul escuro a um amarelo esverdeado, corresponde a diferentes valores de T no intervalo de 0 a 1, respectivamente, como está mostrado na barra de nível. Como esperado, observamos transmissão máxima para $\theta = 0$, independentemente da relação $E - U_0$. Podemos ver também que a probabilidade de transmissão oscila à medida que a energia aumenta para certos valores de θ , indo a zero para valores próximos à altura da barreira e ângulos relativamente grandes. Para ângulo próximo a incidência normal, notamos que a parte oscilante vai quase a zero, mas volta a ter modos oscilantes para valores de energias maiores que U_0 . Isso pode ser entendido em termos do valor do momento q_x , quando este assume valores reais, temos modos oscilantes, mas quando passa a ser puramente imaginário, a transmissão é determinada por estados evanescentes na região da barreira.

Figura 4.2 – Gráfico de contorno da probabilidade de transmissão em termos da energia do elétron incidente e seu ângulo de incidência para uma altura de barreira (a) $U_0 = 100$ meV e (b) $U_0 = 200$ meV. Os demais valores são mantidos, ou seja, $d = 100$ nm, $\Delta = 0$ e $\xi = 1$.



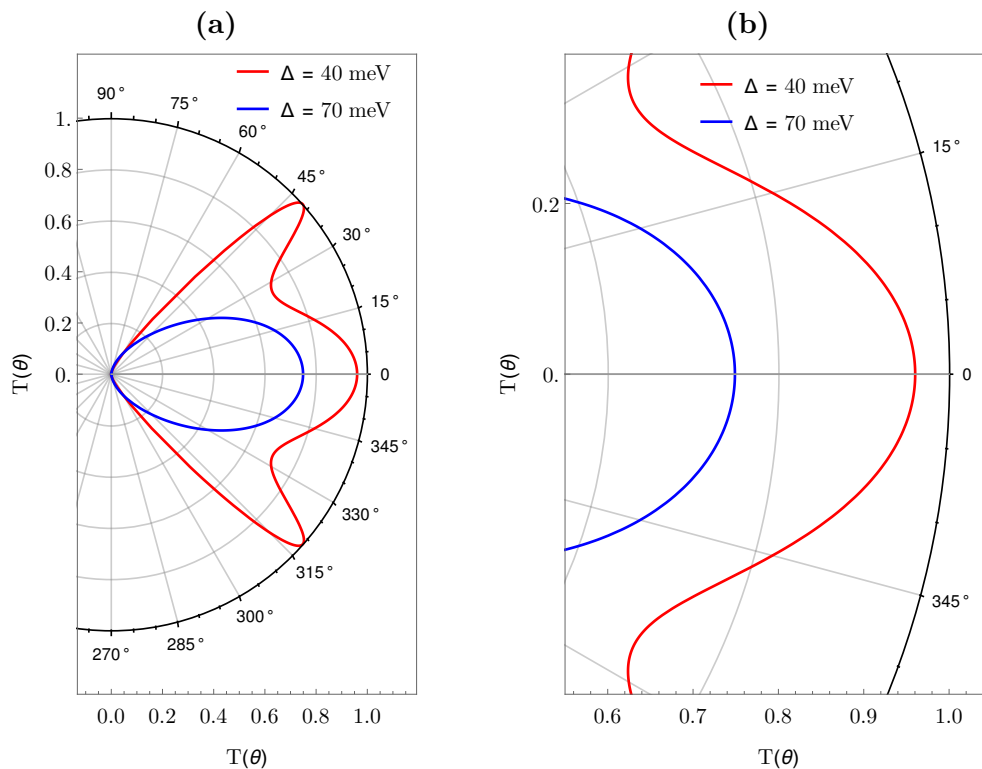
Fonte: Autor, 2019.

É interessante observar que quando o potencial passa de $U_0 = 100$ meV, Fig. 4.2(a), para $U_0 = 200$ meV, Fig. 4.2(b), a configuração do gráfico modifica, mas, em torno da região onde a energia está próxima a altura do potencial, é mantida uma estreita faixa em que a transmissão é máxima, próximo ao ângulo de incidência normal.

4.1.2 Grafeno com *gap* e velocidade de Fermi uniforme

Agora examinamos nosso sistema de barreira simples considerando um *gap* de energia ao longo de toda a estrutura do grafeno, inclusive dentro da própria região da barreira. O efeito desse *gap* induzido é mostrado na Fig. 4.3. Podemos ver que, diferentemente do caso de grafeno sem *gap*, onde a barreira é completamente transparente para férmions de Dirac com incidência normal à barreira de potencial, a transmissão T para grafeno com *gap* apresenta valor menor que 1 para a incidência normal, como é mostrado na Fig. 4.3(a) e destacado na Fig. 4.3(b) com *zoom* para valores de θ pequenos. Como comentado antes, essa característica de abertura de *gap* de energia é de certo modo desejável para, por exemplo, controle de corrente em dispositivos baseados em grafeno tais como diodos, transistores entre outros.

Figura 4.3 – (a) Probabilidade de transmissão T através de uma barreira simples de potencial com largura em função do ângulo de incidência θ para uma monocamada de grafeno com *gap* induzido ao longo de toda a estrutura. A energia incidente E e a altura da barreira de potencial foram fixadas como $E = 80$ meV e $U_0 = 100$ meV, assim como a largura $d = 100$ nm. (b) Região ampliada próximo a valores pequenos de θ pequenos, onde o tunelamento de Klein deixa de existir.

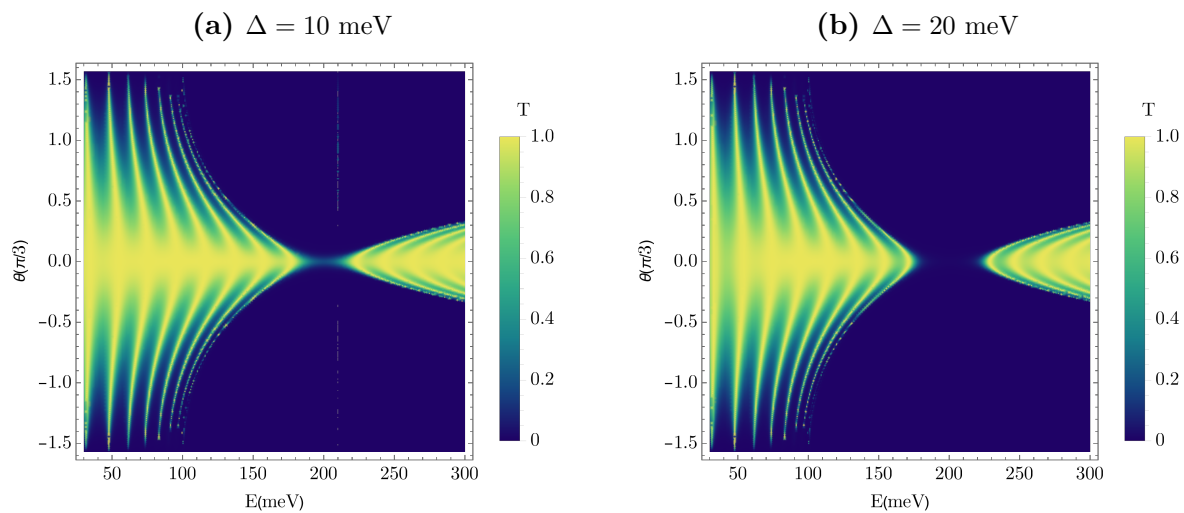


Fonte: Autor, 2019.

Como feito para o caso sem *gap*, plotamos um gráfico de contorno da probabilidade

de transmissão em termos da energia incidente e do ângulo de incidência, levando em consideração a *gap* de energia. Na Fig. 4.4, temos o gráfico para uma barreira de potencial com altura $U_0 = 200$ meV e dois valores pequenos de Δ : Fig. 4.4(a) $\Delta = 10$ meV e Fig. 4.4(b) $\Delta = 20$ meV. Notamos uma propriedade marcante nesse sistema em relação ao caso sem *gap*, onde não observávamos processo de retroespalhamento na incidência normal. A probabilidade de transmissão é suprimida na região em torno do valor de U_0 para elétrons incidindo na direção normal devido à característica evanescente da função de onda dos elétrons na barreira.

Figura 4.4 – Gráfico de contorno da transmissão em termos da energia do elétron incidente e seu ângulo de incidência para uma altura de barreira fixa $U_0 = 200$ meV e variando o *gap* de energia (a) $U_0 = 200$ meV.



Fonte: Autor, 2019.

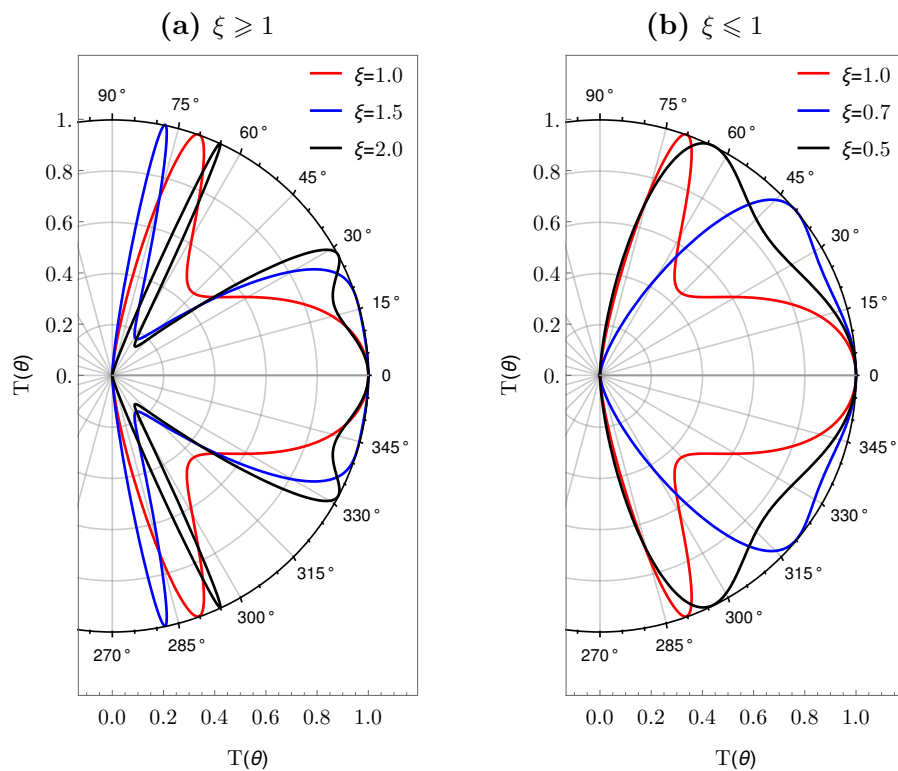
4.1.3 Grafeno com velocidade de Fermi variável

Os resultados anteriores mostram a dependência da probabilidade de transmissão em termos de ângulo de incidência e energia incidente dos portadores de carga no grafeno penetrando em uma barreira de potencial com e sem *gap* de energia em sua estrutura. Nessa seção, iremos incluir um outro efeito, a modulação da velocidade de Fermi na região da barreira.

Levando em consideração uma barreira de potencial em uma estrutura com e sem *gap*, investigamos o efeito da velocidade de Fermi nas propriedades de transporte. Já foi verificado experimentalmente que a velocidade de Fermi em uma monocamada de grafeno

pode variar seu valor. Por exemplo, Hwang et al. [43] induziram uma velocidade de Fermi com valor $2,5 \times 10^6$ m/s sobre substrato de Quartz e cerca de $0,85 \times 10^6$ m/s sobre metal. Na Fig. 4.5(a) mostramos o efeito da velocidade de Fermi para valores maiores do que aquele apresentado no grafeno puro ($\xi > 1$) em uma barreira de potencial ($U_0 = 300$ meV, $d = 100$ nm) sem *gap*. Na Fig. 4.5(b), tomamos os mesmos dados de (a) com valor de velocidade de Fermi menores ($\xi < 1$) que no grafeno puro.

Figura 4.5 – Probabilidade de transmissão T através de uma barreira simples de potencial com largura $d = 100$ nm e altura $U_0 = 300$ meV em função do ângulo de incidência θ para uma monocamada de grafeno. A velocidade de Fermi é variável dentro da região da barreira de potencial. A energia incidente E dos elétrons foi fixada como $E = 80$ meV e consideramos o caso de grafeno sem *gap*



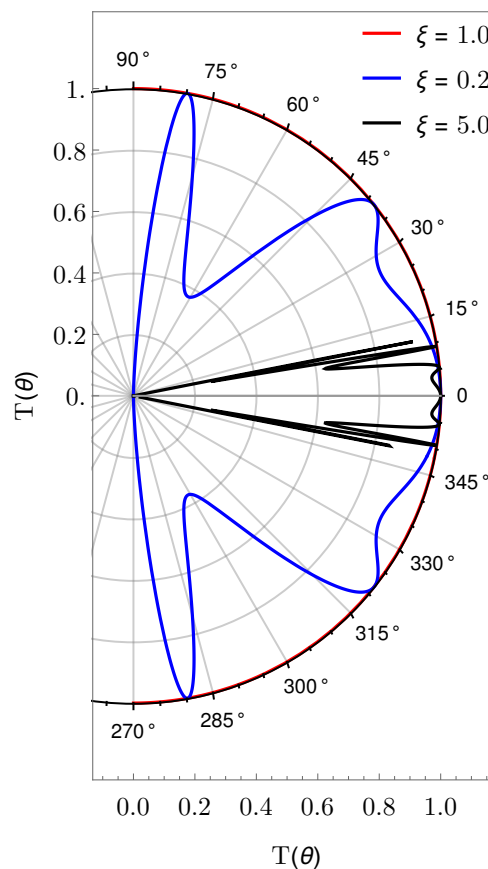
Fonte: Autor, 2019.

Na Fig. 4.5(a) é evidente que quando a velocidade de Fermi na região da barreira de potencial é maior do que a velocidade fora da barreira, novos canais de tunelamento surgem. Para a incidência normal, ainda continuamos a ter transmissão máxima para quaisquer valores de velocidade de Fermi, ou seja, o tunelamento Klein ainda prevalece. No entanto, devemos destacar que esse resultado mostra a possibilidade de controlar a transmissão de elétrons através da barreira, para ângulos diferente de zero, ajustando o valor da velocidade de Fermi dos portadores de carga, criando, dessa forma, uma nova

rota para controle de Férmions de Dirac no grafeno.

Fazendo $U_0 = 0$, ou seja, considerando apenas uma faixa de velocidade variável em uma estrutura de grafeno sem *gap*, e ajustando valores dos parâmetros análogos àqueles de Concha & Tešanović [87], verificamos o efeito exclusivamente da modulação da velocidade de Fermi em uma região d . A Fig.4.6 mostra esse resultado para essa faixa de velocidade que também pode ser denominada de barreira de velocidade.

Figura 4.6 – Probabilidade de transmissão através de uma barreira de velocidade. Os valores escolhidos são agora $E = 100$ meV e $d = 350$ nm.



Fonte: Autor, 2019.

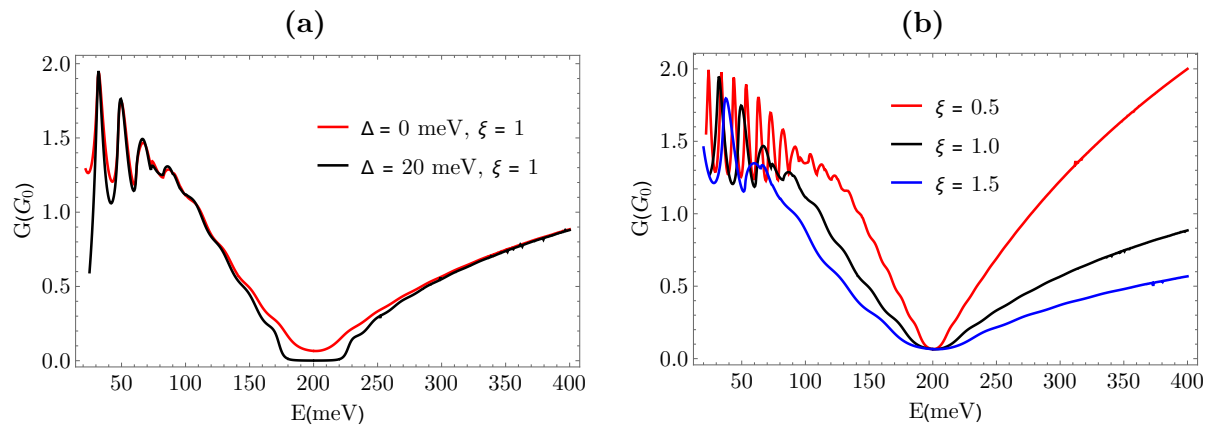
Nossos resultados, usando a técnica de matriz de transferência, concondam exatamente como os obtidos por Concha e Tešanović [87]. Portanto, a existência de transmissão máxima em determinados ângulos de incidência, caracterizam o comportamento ressonante do sistema.

4.1.4 Condutância

Fechamos essa parte de estudos de transporte de portadores de carga em uma simples barreira de potencial e velocidade de Fermi no grafeno, analisando uma outra importante propriedade física nesse sistema, a condutância. Uma vez conhecida a probabilidade de transmissão, a condutância pode ser calculada usando a equação de Landauer-Büttiker (3.80).

Na Fig. 4.7(a) plotamos o gráfico da condutância em termos de energia para uma simples barreira de potencial com largura $d = 100$ nm e altura $U_0 = 200$ meV com velocidade uniforme, ou seja, $\xi = 1$ ao longo de toda a estrutura para $\Delta = 0$ meV (curva vermelha) e $\Delta = 20$ meV (curva preta). Observa-se uma região de alargamento para condutância nula à medida que aumentamos o termo Δ . Isso está diretamente relacionado com a faixa proibida que surge no gráfico de transmissão com *gap* (observado na Fig. 4.4). Não existe condutância para energias menores que o Δ , assim como para regiões $U_0 + \Delta < E < U_0 - \Delta$, pois q_x vai a zero e conseqüentemente T e G .

Figura 4.7 – Condutância versus energia de Fermi através de uma simples barreira de potencial com largura $d = 100$ nm e altura $U_0 = 200$ meV para uma monocamada de grafeno com (a) $\xi = 1$, $\Delta = 0$ e $\Delta = 20$ e (b) $\xi = 0,5; 1,0; 1,5$ para $\Delta = 0$.



Fonte: Autor, 2019.

Para o segundo caso, Fig. 4.7(b), plotamos o gráfico da condutância em termos da energia, considerando $\Delta = 0$ e com valores de d e U_0 mantidos. Levamos em conta a variação da velocidade de Fermi na região da barreira, onde foram usados $\xi = 0,5; 1,0$ e $2,0$. Podemos ver nesse caso que, à medida que a energia aumenta, a condutância tem um comportamento oscilatório, mais pronunciado no caso $\xi = 0,5$ e apresenta um vale quando a energia se aproxima da altura da barreira. Quando a velocidade de Fermi na

região das barreiras é modificada, podemos observar um aumento (redução) no valor da condutância para velocidade de Fermi menores (maiores) que aquela do grafeno puro. Isso pode ser entendido fazendo uma analogia óptica (verificando a Eq. 3.36), onde para $\xi > 1$ o índice de refração aumentaria e conseqüentemente o ângulo crítico, reduzindo a quantidade de portadores de carga penetrando na barreira.

4.2 Transporte quântico em barreira dupla

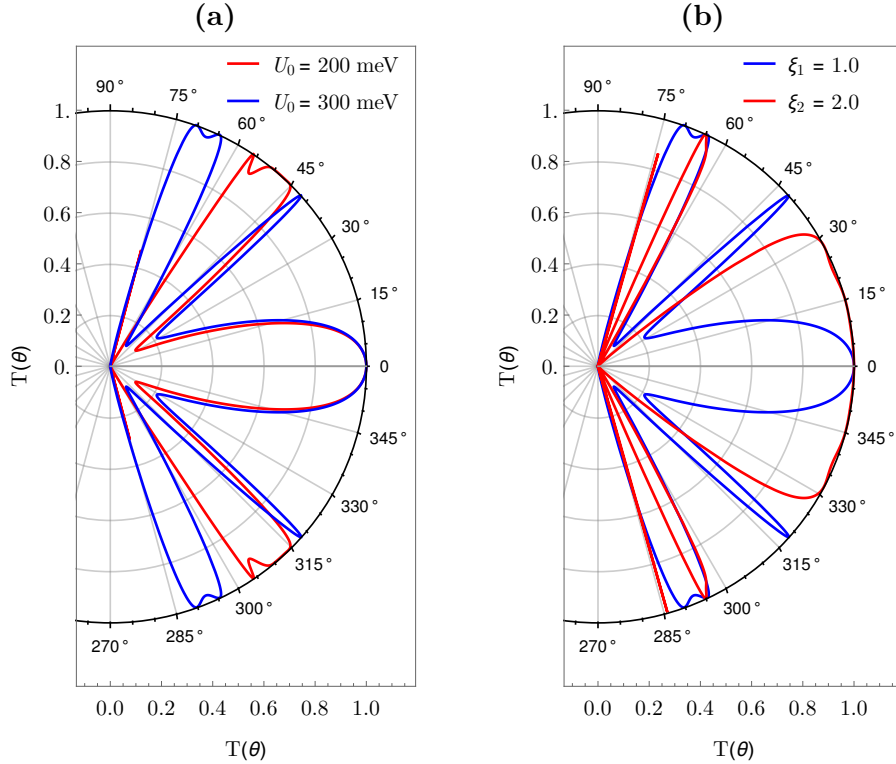
Passamos a analisar um sistema de dupla barreira de potencial e velocidade em uma monocamada de grafeno com e sem *gap* de energia. Esse sistema está representado pela Fig. 3.5, onde $U_{1(2)}$, $d_{1(2)}$, $\xi_{1(2)}$ são a altura do potencial, largura da barreira, e razão entre as velocidades para a primeira (segunda) barreira e D é a distância entre as duas barreiras. A extensão para esse novo sistema é relativamente simples, uma vez que agora teremos quatro interfaces, faremos $N = 4$ na Eq. (3.57) e conseqüentemente obtemos a matriz \mathcal{T} para em seguida extrair a probabilidade de transmissão.

4.2.1 Grafeno sem *gap* e barreira de potencial e velocidade

Nessa seção, vamos analisar as propriedades de transporte em uma dupla barreira de potencial considerando o grafeno sem *gap* de energia. As duas barreiras estão separadas por uma distância D e surgem a partir de efeitos de um potencial eletrostático (*gate*) modulada pela velocidade de Fermi como representado pela Fig. 3.5.

A Fig. 4.8(a) mostra a probabilidade de transmissão T através de duas barreiras de potencial em função do ângulo de incidência θ para uma monocamada de grafeno sem *gap* com $U_1 = U_2 = 200(300)$ meV para curva em vermelho (azul), $d_1 = d_2 = D = 100$ nm com velocidade de Fermi uniforme. A energia incidente dos elétrons foi fixada em $E = 80$ meV. Podemos observar que a transmissão permanece máxima para incidência normal, que confirma novamente o tunelamento de Klein para os portadores de carga através de barreira de potencial. Por outro lado, observamos um aumento nos estados ressonantes para outros valores de θ . Esse efeito pode ser entendido considerando que agora temos duas condições de ressonância, uma associada às ressonâncias de Fabry-Pérot que diz respeito às interferências internas (ver Sec. 3.4) das ondas na região das barreiras e outra aos estados quase-ligados localizados na região entre as barreiras que se comporta

Figura 4.8 – Probabilidade de transmissão T através de duas barreiras de potencial em função do ângulo de incidência θ para uma monocamada de grafeno sem *gap*. Consideramos o caso de velocidade uniforme (a) para dois valores de potenciais $U_1 = U_2 = U_0 = 200$ e 300 meV. (b) Para um dado valor de $U_1 = U_2 = 300$ meV, variamos ξ nas duas barreiras. A energia incidente E dos elétrons foi fixada como $E = 80$ meV.

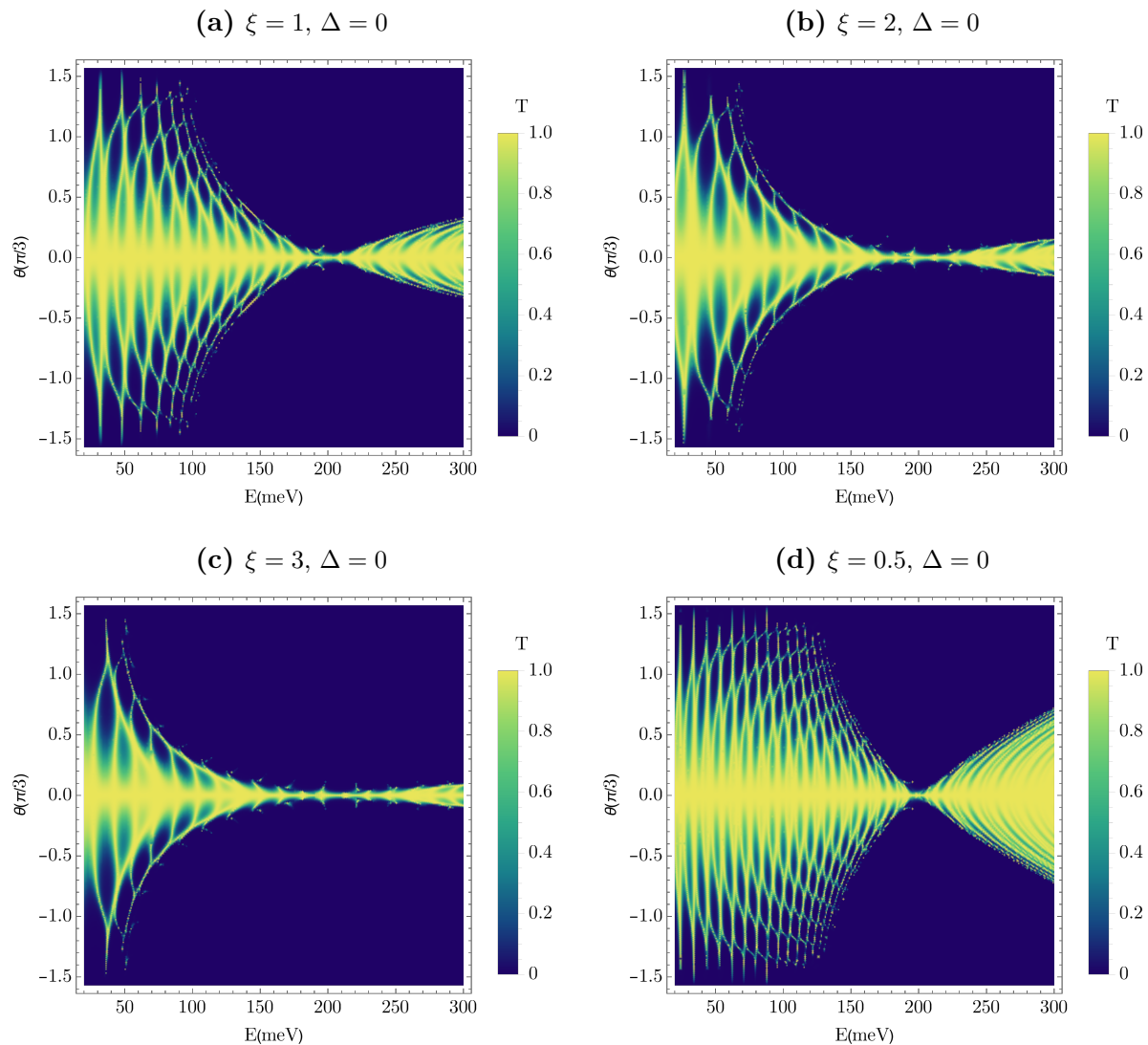


Fonte: Autor, 2019.

como um poço de potencial finito. Dessa forma, quando a energia do elétron incidente é alinhada com as energias dos estados quase ligados do poço, surgem efeitos ressonantes. Com o aumento da altura das duas barreiras, é esperado mais canais de transmissão, pois teremos mais estados ligados. Isso de fato ocorre quando mudamos $U_0 = 200$ meV para $U_0 = 300$ meV.

Analisando o efeito da mudança da velocidade de Fermi na região das barreiras de potencial, mantemos a altura das duas barreiras fixas, $U_1 = U_2 = U_0 = 300$ meV, e dobramos o valor da velocidade de Fermi dentro das regiões de espalhamento. O resultado é mostrado na Fig. 4.8(b) para $\xi = 1$ (velocidade de Fermi uniforme) e $\xi = 2$ (o dobro da velocidade de Fermi normal). Podemos observar que a modulação na velocidade de Fermi muda o comportamento da probabilidade de transmissão, onde para ângulos $\theta < 30^\circ$, surge um aumento na probabilidade de transmissão máxima e uma mudança nos picos ressonantes para os demais ângulos.

Figura 4.9 – Gráfico de densidade da probabilidade de transmissão em termos da energia do elétron incidente e seu ângulo de incidência para dupla barreira sem *gap* de energia. Consideramos o valor do potencial nas duas barreiras $U_0 = 200$ meV. A velocidade de Fermi em (a) é considerada uniforme ao longo de toda a estrutura e variável dentro das regiões das barreiras com valores (b) $\xi = 2$, (c) $\xi = 3$, (b) $\xi = 0,5$.



Fonte: Autor, 2019.

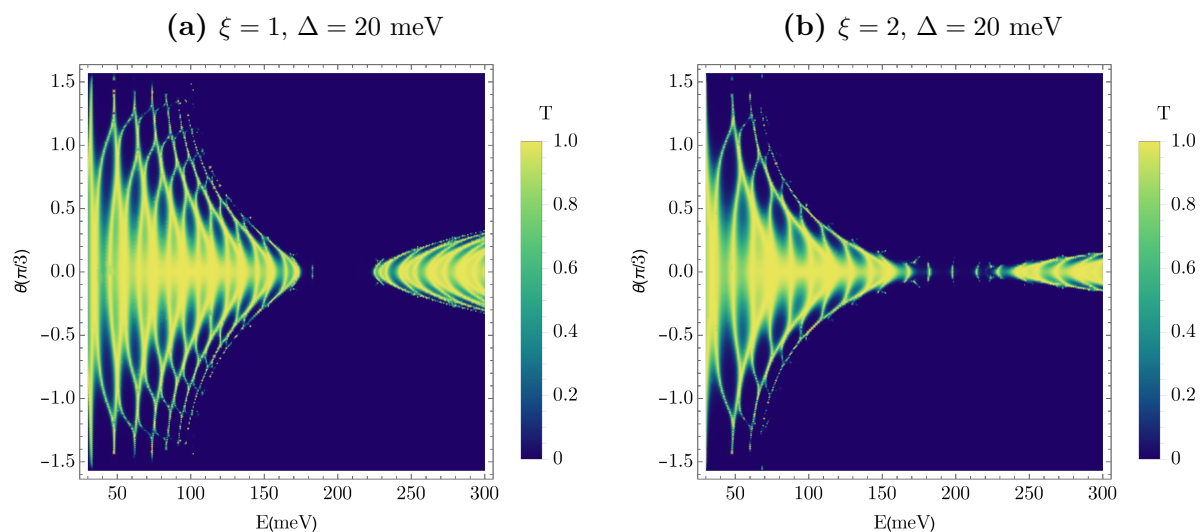
Como foi feito para o sistema de barreira simples, plotamos um gráfico de contorno do coeficiente de transmissão, para elétrons incidentes na dupla barreira com energia E , em função do ângulo de incidência θ . A Fig. 4.9(a) mostra esse gráfico para dupla barreira de potencial com velocidade de Fermi uniforme. Novamente podemos observar a dependência da transmissão com o ângulo de incidência e a energia, mas diferente do caso de uma barreira simples, teremos mais modos ressonantes devido à combinação dos efeitos da ressonância de Fabry-Pèrot e a transmissão ressonante devido aos estados

quase ligados da região entre as barreiras. Em todas as situações, temos para $\theta = 0$ a transmissão máxima $T = 1$ (tunelamento de Klein), isso ocorre devido ao comportamento quiral das quasepartículas, como discutido antes.

4.2.2 Grafeno com gap e barreira de potencial e velocidade

Em todas as situações discutidas anteriormente para o transporte eletrônico em monocamada de grafeno com dupla barreira de potencial, consideramos $\Delta = 0$, onde foi observado o efeito do tunelamento de Klein para portadores de carga incidindo de forma normal à barreira de espalhamento. Para verificar de que forma o termo de *gap* pode influenciar a transmissão em estruturas de dupla barreira, vamos reproduzir os resultados levantados na Fig. 4.9(a) e (b) considerando $\Delta \neq 0$.

Figura 4.10 – Gráfico de densidade da probabilidade de transmissão em função da energia do elétron e seu ângulo de incidência para dupla barreira. Consideramos valores de $U_0 = 200$ meV e $\Delta = 20$ meV nas duas barreiras, ajustando $\xi = 1$ em (a) e $\xi = 2$ em (b).

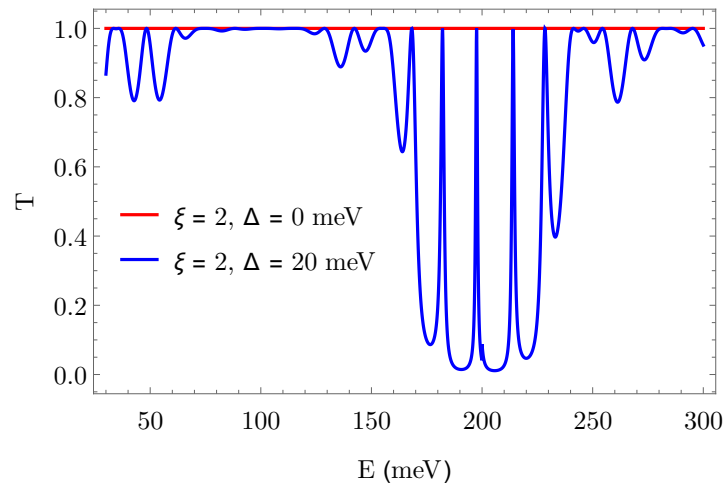


Fonte: Autor, 2019.

Observamos que, em ambos os casos da Fig. 4.10, surgem estados ressonantes dentro do *gap* de transmissão que não ocorre para o caso de uma barreira simples. Destacamos esse comportamento na Fig. 4.11, onde plotamos a probabilidade de transmissão em função da energia para incidência normal com os mesmos parâmetros da Fig. 4.9(b) (com $\Delta = 0$) e Fig. 4.10(b) (com $\Delta = 20$ meV).

Esses picos interiores à região proibida de transmissão estão associados aos estados quase ligados dentro da região entre as duas barreiras. A localização desses estreitos picos

Figura 4.11 – Probabilidade de transmissão em termos da energia do elétron incidente para dupla barreira. Consideramos o valor do potencial nas duas barreiras $U_0 = 200$ meV e $\xi = 2$ e incidência normal ($\theta = 0$) para os casos $\Delta = 0$ e $\Delta = 20$ meV.



Fonte: Autor, 2019.

dependem da escolha dos parâmetros das barreiras bem como do *gap* de energia e podem ser usadas, por exemplo, como filtros de onda. Podemos ver o resultado para o caso particular $\Delta = 0$, curva em vermelho, onde é evidente o tunelamento de Klein.

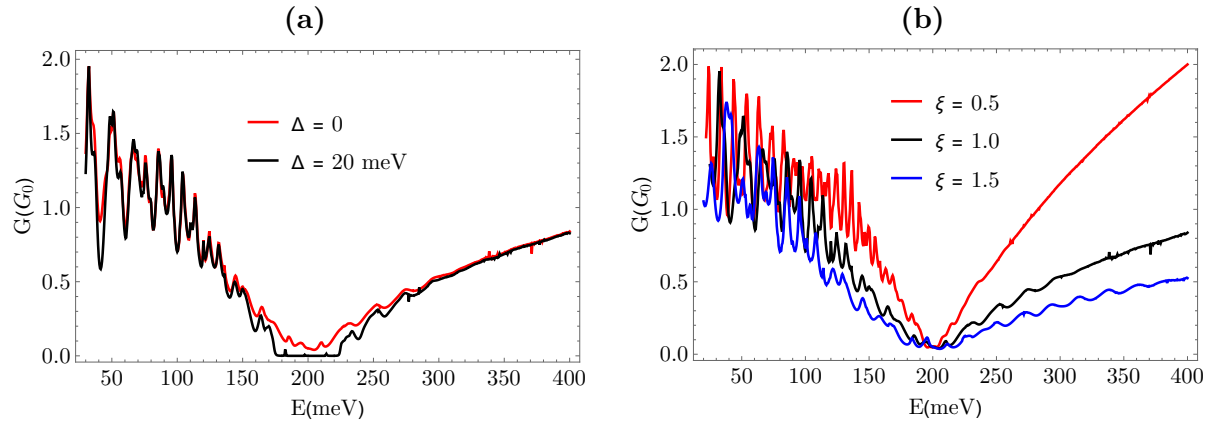
4.2.3 Condutância

Como feito para o caso de uma barreira, plotamos a condutância para o caso de dupla barreira de potencial e velocidade. A Fig. 4.12(a) mostra a condutância em termos de energia para a dupla barreira de potencial com velocidade uniforme para dois valores de *gap* de energia ($\Delta = 0$ e $\Delta = 20$ meV).

Na Fig. 4.12(b) plotamos o gráfico da condutância, considerando $\Delta = 0$ e diferentes valores para a velocidade de Fermi na região da barreira. Os resultados apresentam uma ligeira diferença em relação àqueles da barreira simples, pois percebemos um aumento na oscilação devido aos estados ressonantes criados entre as duas barreiras.

Podemos ver que a medida que a energia aumenta, a condutância tem um comportamento oscilatório e apresenta um vale quando a energia se aproxima da altura das barreiras, se alargando a medida que o *gap* aumenta. Isso está diretamente relacionado com a faixa proibida que surge no gráfico de transmissão com *gap*. Não existe condutância para energias menores que o Δ , assim como para regiões $U_0 + \Delta < E < U_0 - \Delta$. Quando variamos a velocidade de Fermi na região das barreiras, a condutância aumenta para va-

Figura 4.12 – Condutância versus energia de Fermi através de uma dupla barreira de potencial com largura $d_1 = d_2 = D = 100$ nm e altura $U_0 = 200$ meV para uma monocamada de grafeno com (a) $\xi = 1$, $\Delta = 0$ e $\Delta = 20$ e (b) $\xi = 0,5; 1,0; 1,5$ para $\Delta = 0$.



Fonte: Autor, 2019.

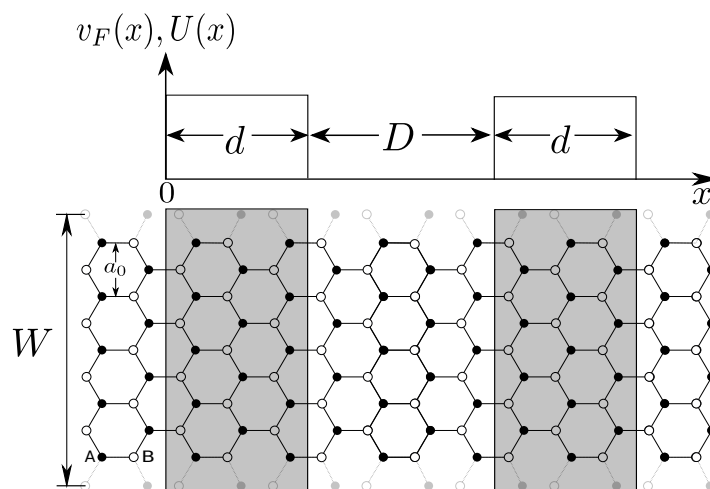
lores de $\xi < 1$ e decresce para $\xi > 1$. Novamente, podemos entender esse efeito fazendo a mesma analogia óptica (verificando a Eq. 3.36) para cada barreira, onde para $\xi > 1$ o índice de refração aumenta e conseqüentemente o ângulo crítico, reduzindo a quantidade de portadores de carga penetrando na barreira.

5

Propriedade de transporte em nanofitas de grafeno do tipo armchair

Neste capítulo, discutiremos as propriedades de transmissão para barreiras em nanofitas de grafeno do tipo *armchair*, analogamente ao que foi feito para o caso do grafeno no capítulo anterior. Por outro lado, o termo de *gap* para o sistema das nanofitas será devido ao confinamento lateral, uma vez que tomaremos nanofitas extremamente estreitas. Dessa forma, teremos que considerar os modos propagantes discretizados no espaço dos momentos ao invés de ângulos entre os vetores de onda. Um esquema de tal sistema está representado na Fig. 5.1.

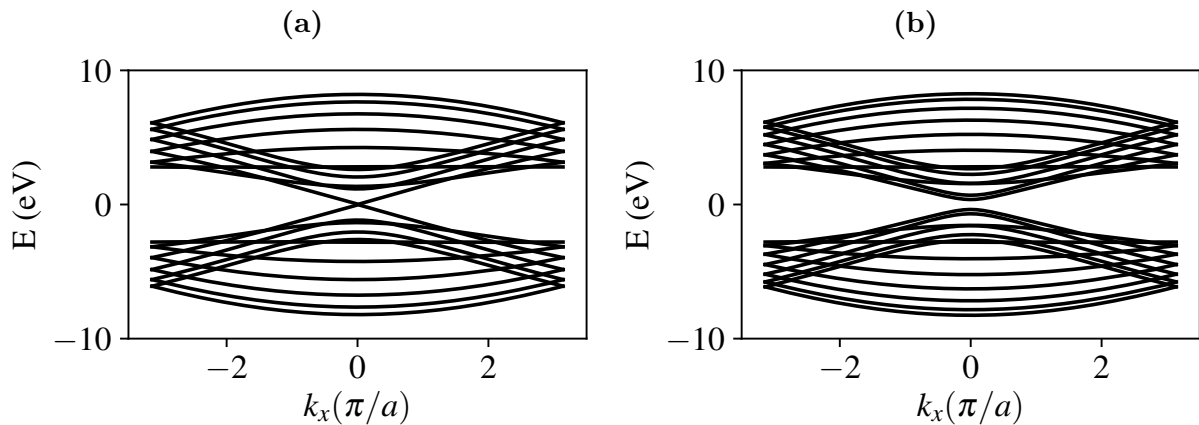
Figura 5.1 – Nanofita do tipo *armchair* com barreiras de potencial moduladas pela velocidade de Fermi. As nanofitas do tipo *armchair* podem apresentar propriedades metálicas ou semicondutora dependendo da largura W .



Fonte: Autor, 2019.

Iremos considerar nanofitas do tipo metálica (sem *gap* de energia) e semicondutora (com *gap* de energia). Para o primeiro caso, tomamos uma nanofita com $W = 6a_0$ e no outro, $W = 7a_0$. Não existe motivo especial para a escolha desses valores de W , apenas destacar que o efeito do *gap* de energia será mais evidenciado em nanofitas com larguras bem estreitas, ou seja, da ordem desses valores de W . Levantando a relação de dispersão para essas configurações com $k_y = 0$,¹ percebemos que essa pequena diferença na largura da nanofita provoca uma mudança na relação de dispersão da energia em torno de $E = 0$ eV. Podemos observar, para o caso em que $W = 6a_0$ (Fig. 5.2(a)) a banda de condução intercepta a banda de valência, conferindo o caráter metálico a essa nanofita. Por outro lado, para o caso $W = 7a_0$, temos a abertura de um *gap* de energia, como pode ser visto na Fig. 5.2(b).

Figura 5.2 – Relação de dispersão para nanofitas de grafeno com bordas *armchair* com largura (a) $W = 6a_0$ (caso metálico) e (b) $W = 7a_0$ (caso semicondutor).



Fonte: Autor, 2019.

5.1 Transmissão em barreiras de potencial e velocidade em aGNR

Nessa seção, iremos fornecer análises detalhadas da transmissão de elétrons em uma nanofita de grafeno do tipo *armchair* com barreira simples de potencial modulada pela velocidade de Fermi. Serão considerados tanto casos de nanofitas metálicas como

¹Os cálculos da relação de dispersão para nanofitas mostrados na Fig. 5.2(a) e (b) foram realizados com o uso do KWANT, um software livre voltado para cálculos numéricos baseado em modelos *tight-binding* usando linguagem de programação Python [84].

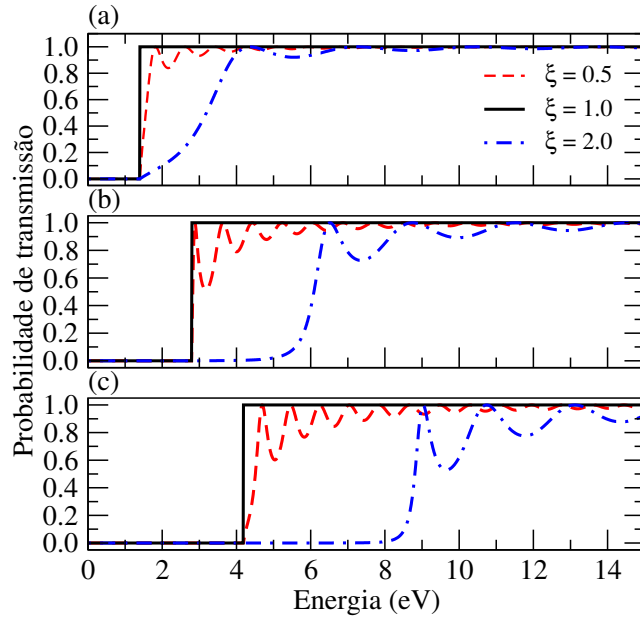
semicondutoras. Os resultados apresentados levam em consideração somente nanofitas de grafeno cuja relação de dispersão está centrada em $k = 0$. Isto é vantajoso para estruturas de tunelamento, uma vez que os níveis ressonantes sejam mais espaçados e menos afetados pela desordem [116].

5.1.1 Nanofita de grafeno do tipo *armchair* metálica

Barreira simples de velocidade

Inicialmente, discutiremos os resultados numéricos para a probabilidade de transmissão, condutância e fator Fano para sistemas aGNR com barreiras de velocidade. A Fig. 5.3 mostra o gráfico da transmissão como função da energia para os primeiros modos com modulação de velocidade de Fermi $\xi = v_b/v_F$.

Figura 5.3 – Probabilidade de transmissão como função da energia incidente para os modos (a) $n = 1$, (b) $n = 2$ e (c) $n = 3$ com razão de velocidade de Fermi ξ distintas. Os parâmetros são ajustados com $N_b = 1$, $p = 11$, $U_0 = 0$ eV, $W = 1,48$ nm and $d = 1,23$ nm.



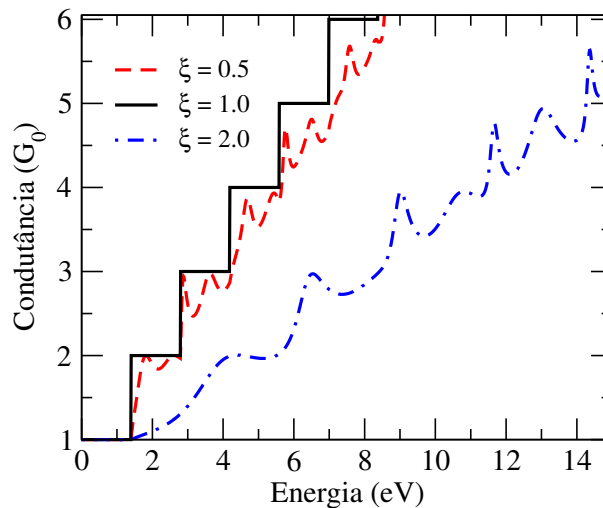
Fonte: Autor, 2019.

Como colocado na seção 2.6.2, W satisfaz a condição $W = (p+1)a_0/2$ ($a_0 = 0,246$ nm [117]). Iremos considerar que $W = 6a_0 = 1,48$ nm. Portanto, tais nanofitas comportam até $p = 11$ modos. O caso particular com $\xi = 1$ representa uma nanofita de grafeno sem defeito. Devido à conservação de pseudospin no grafeno, processos de retroespalhamento são ausentes para o modo $n = 0$. Este fato faz com que a barreira de velocidade

seja completamente transparente para todas as energias nesse modo, correspondendo ao tunelamento de Klein. Os modos com $n > 0$ não transmitem em baixas energias. A transmissão só é alcançada acima de um limite de energia que aumenta com n . Para barreiras com velocidade de Fermi maior que a do canal principal, esse limiar é deslocado para energias ainda maiores.

Na Fig. 5.4, é mostrado a correspondente condutância em função da energia para nanofita metálica com uma barreiras simples de velocidade. A linha sólida representa a condutância de uma nanofita pura. Os plateaus de condutância indicam que um novo modo pode se propagar ao longo do canal. Quando uma barreira de velocidade é incluída, a transmissão é afetada e os saltos descontínuos são suavizados. É importante ressaltar que a transmissão é muito mais sensível à modificação na velocidade quando a velocidade de Fermi na barreira é maior do que no canal principal. Um comportamento similar foi obtido em uma nanofita de grafeno sob tensão, onde as propriedades de transporte são dependentes dos vales K e K' [118].

Figura 5.4 – Condutância em função da energia para $N_b = 1$, $p = 11$, $U_0 = 0$ eV, $W = 1,48$ nm, $d = 1,23$ nm e diferentes valores da razão entre as velocidades ξ . O caso $\xi = 1$ corresponde à nanofita sem barreira.

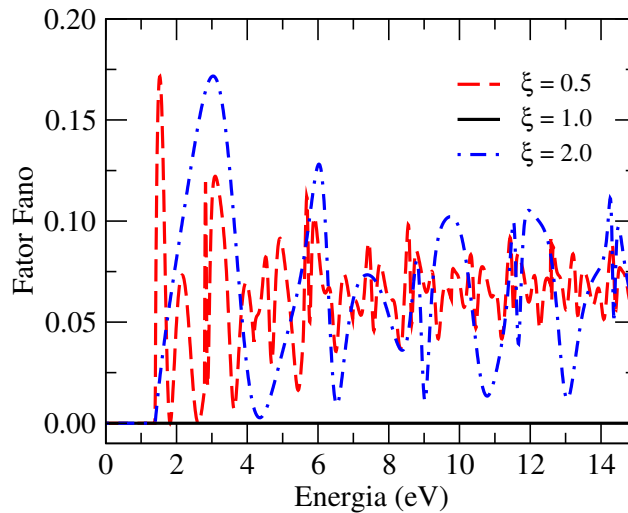


Fonte: Autor, 2019.

O fator Fano para o caso de barreira simples de velocidade na nanofita é mostrado na Fig. 5.5. Esse fator é zero para nanofita ideal com velocidade uniforme e sem barreira de potencial por não possuir regiões de espalhamento e a transmissão é máxima para todos os modos propagantes. Na presença de modulação da velocidade, o fator Fano permanece nulo para baixas energias, pois somente o modo $n = 0$, sem retroespalhamento, pode

propagar nesse regime. Em energias maiores, oscila em torno de um pequeno valor finito, um comportamento típico encontrado em sistemas metálicos com defeito [119].

Figura 5.5 – Fator Fano, F , em termos da energia para $N_b = 1$, $p = 11$, $U_0 = 0$ eV, $W = 1,48$ nm, $d = 1,23$ nm e diferentes valores para a razão entre as velocidades ξ . F é nulo para uma perfeita nanofita, bem como para energias baixas, independentemente do valor de ξ . Na presença de uma barreira de velocidade, F descreve um caráter oscilatório típico de canais metálicos com defeitos.



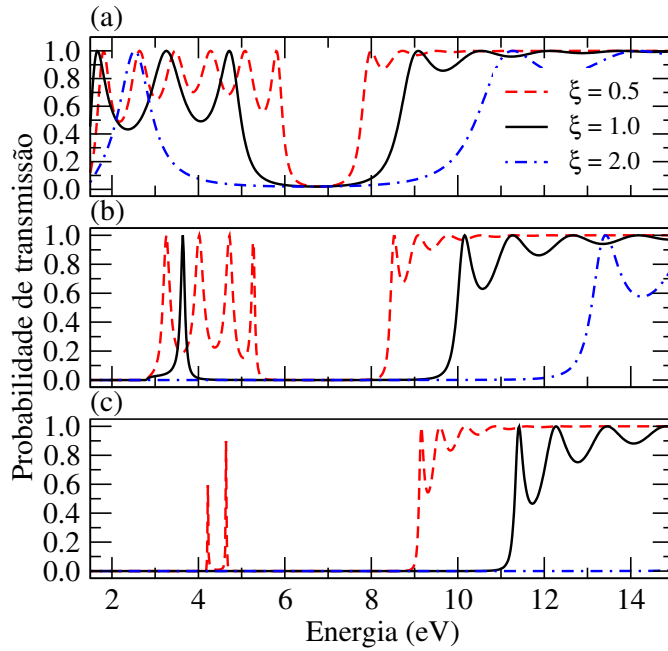
Fonte: Autor, 2019.

Barreira simples de potencial e velocidade

Nesse tópico, iremos considerar o efeito conjunto de barreira de potencial modulada pela velocidade de Fermi. Na Fig. 5.6, nós mostramos a probabilidade de transmissão para os primeiros três modos harmônicos para elétrons incidentes em uma única barreira de potencial colocada em uma nanofita metálica. Baseada no trabalho de Zhou et al. [117], ajustamos o valor da altura da barreira de potencial como $U_0 = 6.9$ eV, tipicamente 2,5 vezes a energia de *hopping* no grafeno. O modo $n = 0$ também é completamente transparente para uma barreira de potencial. Para outros modos, a transmissão é oscilatória com um mínimo para elétrons com energia próximo a altura da barreira U_0 , situação análoga à observada para a transmissão na folha de grafeno infinita. Curvas para diferentes valores da razão de velocidades ξ dentro da barreira são mostrados. É interessante notar que velocidade de Fermi menores (maiores) na barreira em relação às demais regiões, reduz (aumenta) o *gap* de transmissão em torno de U_0 .

A condutância através de uma nanofita metálica do tipo *armchair* com barreira de

Figura 5.6 – Probabilidade de transmissão em função da energia incidente para os modos (a) $n = 1$, (b) $n = 2$ e (c) $n = 3$. Com os seguintes parâmetros $N_b = 1$, $p = 11$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,48$ nm e $d = 1,23$ nm. Notamos que o *gap* de transmissão aumenta com ξ .

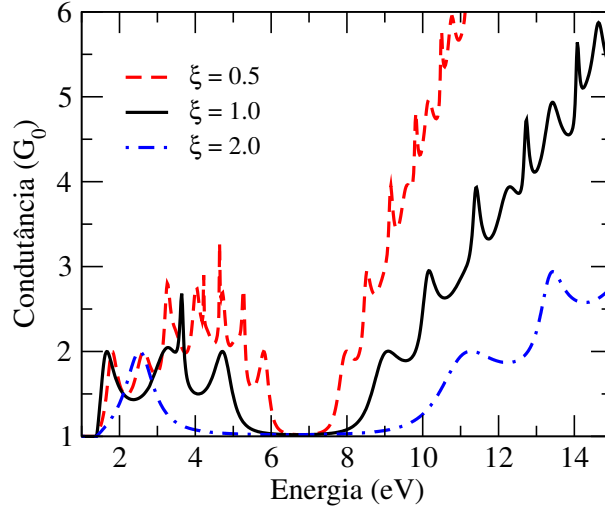


Fonte: Autor, 2019.

potencial é mostrado na Fig. 5.7 para os mesmos valores de ξ . Para velocidade de Fermi uniforme, $\xi = 1$, a condutância tem um mínimo quando a energia é aproximadamente igual à altura da barreira, além daquela em torno de $E = 0$. Para energias acima de U_0 , a condutância aumenta, mostrando picos devido à transmissão de modos de ordem superior. Quando a velocidade de Fermi na barreira, v_b , é maior que aquela ao longo da nanofita, v_F , a transmissão é, portanto, suprimida. Por outro lado, a ação redutora na condutância devido a barreira de potencial pode ser suprimida pela redução da velocidade de Fermi na região de barreira.

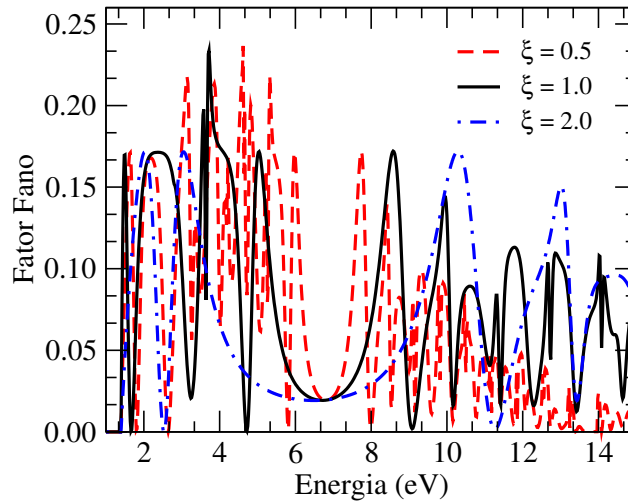
Para concluir nossa análise em nanofitas metálicas, levantamos o gráfico do fator Fano para os mesmos parâmetros dados pela Fig. 5.7. Podemos observar na Fig. 5.8 que, nas proximidades de U_0 , o fator Fano exibe um valor mínimo com um comportamento oscilatório para regiões afastadas desse valor. As oscilações em torno de valores pequenos do fator Fano também são típicas de canais metálicos com defeitos. No entanto, vale a pena enfatizar que uma velocidade de Fermi reduzida na região de barreira atua de forma a reduzir efetivamente a barreira. Esse recurso não apenas melhora a condutividade, como discutido acima, mas também reduz o fator Fano em altas energias.

Figura 5.7 – Condutância em função da energia para $N_b = 1$, $p = 11$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,48$ nm, $d = 1,23$ nm e diferentes valores para a razão de velocidades ξ . Notamos que a redução na velocidade de Fermi $\xi < 1$ na região da barreira de potencial aumenta a transmissão através da mesma, especialmente em energias maiores.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 5.8 – Fator Fano em função da energia para $N_b = 1$, $p = 11$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,48$ nm, $d = 1,23$ nm e diferentes valores de ξ . Notemos que o fator Fano é substancialmente reduzido em altas energias para $\xi < 1$.



Fonte: Autor, 2019.

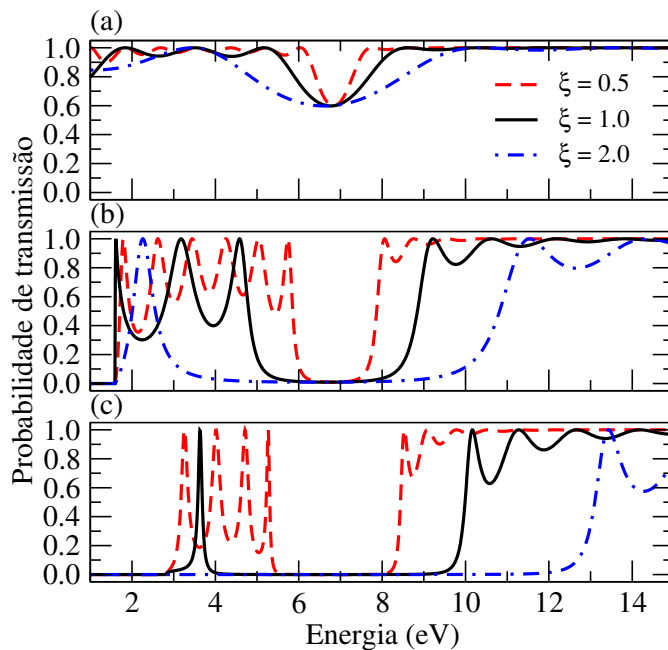
5.1.2 Nanofita semicondutora

Nesta seção, apresentamos alguns resultados para nanofitas de grafeno com bordas *armchair* do tipo semicondutora com $W = 7a_0$ (~ 1.72 nm). Para essa largura, o canal comporta até 13 modos propagantes. Seguiremos o mesmo procedimento realizado para o caso aGNR metálico.

Concentraremos inicialmente no caráter de transmissão de uma barreira de potencial com a modificação na velocidade de Fermi na região da barreira. O comportamento de uma única barreira de velocidade é semelhante ao caso metálico analisado, mas extraindo a contribuição do modo uniforme ausente. No canal semiconductor, uma única barreira de velocidade leva a uma condutância nula a baixas energias.

Na Fig. 5.9, apresentamos a transmissão em função da energia para os primeiros três modos na nanofita semicondutora com $W = 7a_0$. Notamos que os primeiros modos de transmissão apresentam alguns graus de retroespalhamento, que é mais pronunciado para energias em torno de U_0 . Como consequência, não ocorre o tunelamento de Klein. Os modos de alta ordem possuem espectros de transmissão bastante semelhantes aos dos canais metálicos. Todos apresentam *gap* de transmissão em torno de U_0 que aumenta com ξ .

Figura 5.9 – Probabilidade de transmissão como função da energia incidente para distintos valores da razão entre as velocidades ξ para os modos (a) $n = 0$, (b) $n = 1$ e (c) $n = 2$. Os parâmetros são ajustados como $N_b = 1$, $p = 13$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,72$ nm and $d = 1,23$ nm. O primeiro modo de transmissão apresenta algum grau de retroespalhamento com um mínimo de transmissão em torno de U .

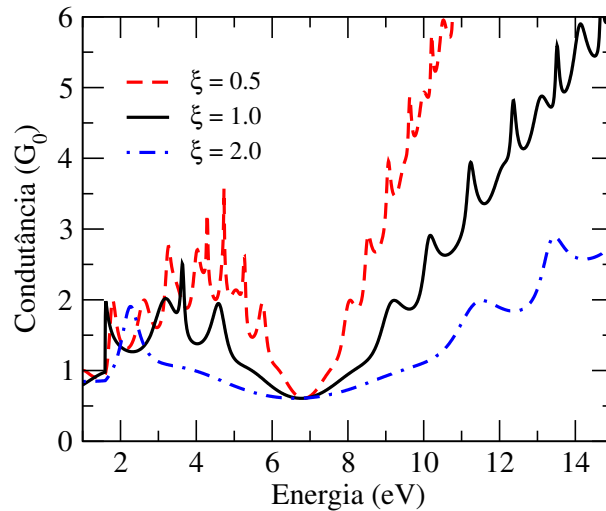


Fonte: Autor, 2019.

A forma como a condutância depende da energia está mostrado na Fig. 5.10. O comportamento geral é bastante semelhante ao apresentado anteriormente para o caso metálico, com uma melhoria da transmissão sendo alcançada para $\xi < 1$. No entanto, é

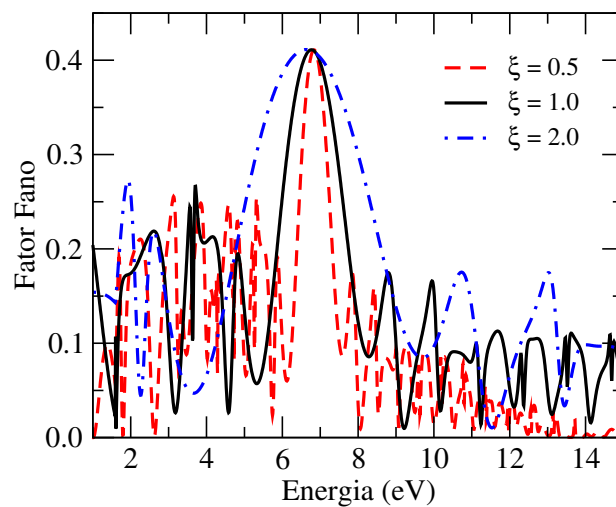
importante ter em mente que a condutância no canal semiconductor é menor que a unidade na região próxima a $E = U_0$. Essa característica afeta o fator Fano, que agora apresenta um máximo pronunciado em torno de $E = U_0$, conforme evidenciado em Fig. 5.11.

Figura 5.10 – Condutância em função da energia para nanofita semicondutora com $N_b = 1$, $p = 13$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,72$ nm, $d = 1,23$ nm e diferentes valores da razão de velocidade ξ . Em torno de $E = U$ a condutância normalizada é menor que a unidade, refletindo na ausência de modos não espalhados.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 5.11 – Fator fano em função da energia para $N_b = 1$, $p = 13$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,72$ nm, $d = 1,23$ nm e diferentes valores de ξ . É notado um pronunciado pico em torno de $E = U$, típico de canais semicondutores.



Fonte: Autor, 2019.

5.2 Dupla barreira

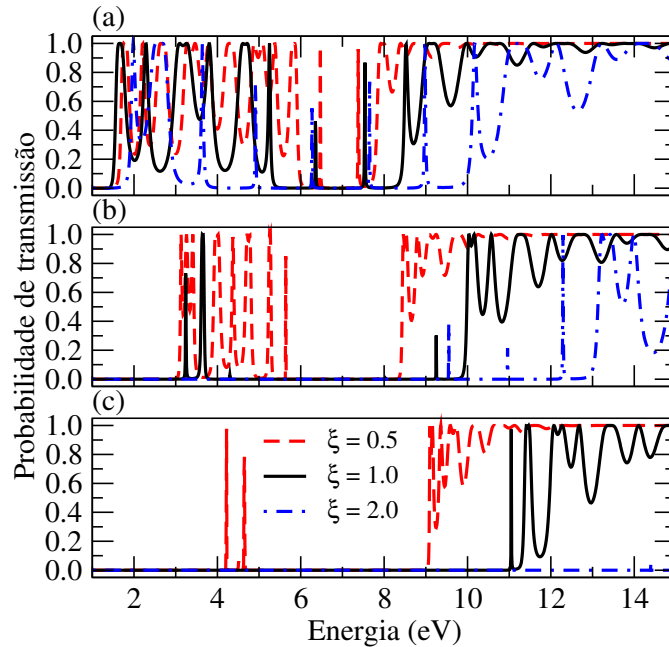
Nessa seção, estendemos os resultados obtidos previamente para o caso de uma dupla barreira de potencial modulada pela velocidade de Fermi para nanofitas tanto metálicas como semicondutoras. O sistema está mostrado na Fig. 5.1, onde consideramos $W = 6a_0$ ($W = 7a_0$) para nanofitas metálicas (semicondutoras). Vamos ilustrar o comportamento geral usando o caso particular para a distância entre as barreiras $D = d = 5a_0$, onde d é a largura de cada barreira. As principais características permanecem qualitativamente as mesmas para outras escolhas dos parâmetros geométricos das barreiras.

5.2.1 Barreiras de potencial e velocidade de Fermi para nanofitas metálicas

Para uma dupla barreira disposta em uma nanofita metálica com $W = 6a_0$, a Fig. 5.12 mostra a probabilidade de transmissão como função da energia incidente para os três primeiros modos espalhados. Destacamos novamente que o modo $n = 0$ não apresenta retroespalhamento e é transmitido perfeitamente. O principal aspecto que surge agora, resultante da interferência entre as ondas espalhadas pelas duas barreiras, é o surgimento de modos localizados ressonantes dentro do *gap* de transmissão de modos espalhados de baixa ordem. Além disso, o fenômeno de interferência também leva a oscilações mais vigorosas na transmissão. A presença de modos de transmissão localizados dentro do *gap* de transmissão também é sinalizada nas curvas de condutância, como mostrado na Fig. 5.13. Podem ser observados picos estreitos próximos a $E = U_0$.

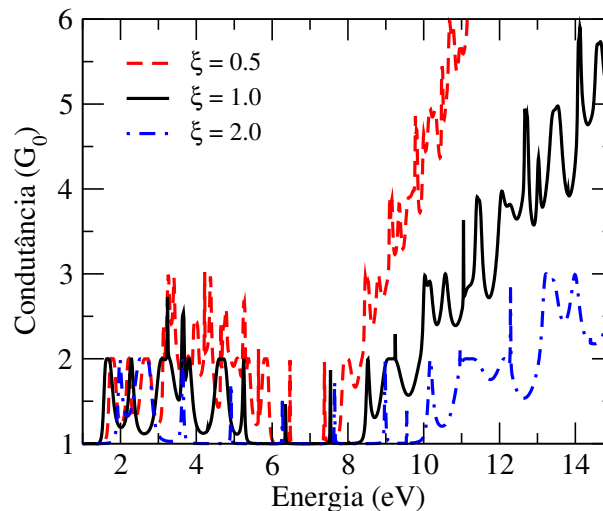
Apesar de apresentar oscilações mais intensas em comparação com o caso de barreira simples, a diferença entre as velocidades de Fermi dentro e fora da barreira ainda desempenha um papel significativo. Por um lado, $\xi < 1$ pode cancelar parcialmente a supressão da transmissão na barreira de potencial e por outro ($\xi > 1$) reduz a transmissão e amplia a região central sem afetar significativamente as ressonâncias localizadas. O fator Fano tem um comportamento similar ao descrito no caso de barreira única com picos adicionais nos modos ressonantes localizados.

Figura 5.12 – Probabilidade de transmissão como função da energia incidente para modos (a) $n = 1$, (b) $n = 2$ and (c) $n = 3$ para dupla barreira de potencial modulada pela velocidade de Fermi. Os parâmetros são $N_b = 2$, $p = 11$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,48$ nm, $d = D = 1,23$ nm. Notamos a emergência de modos de transmissão localizados dentro do *gap* para $n = 1$.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 5.13 – Condutância em função da energia para $N_b = 2$, $p = 11$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,48$ nm, $d = D = 1,23$ nm e diferentes valores de ξ . Novos picos ressonantes aparecem em torno de $E = U_0$ devido ao efeito de interferência entre as funções de onda espalhadas dentro das duas barreiras.

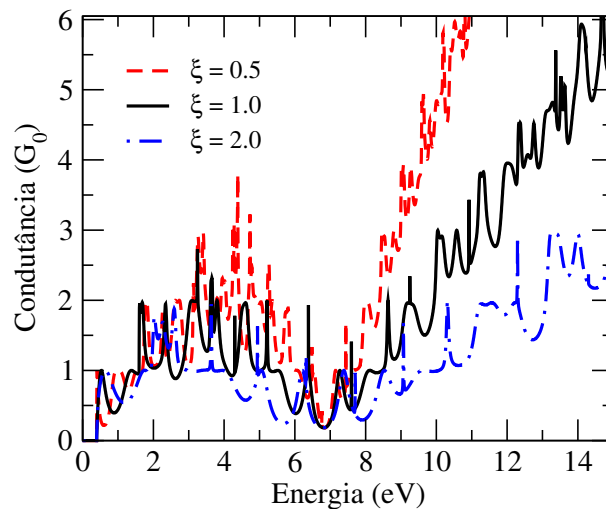


Fonte: Autor, 2019.

5.2.2 Dupla barreira em uma nanofita de grafeno semicondutora

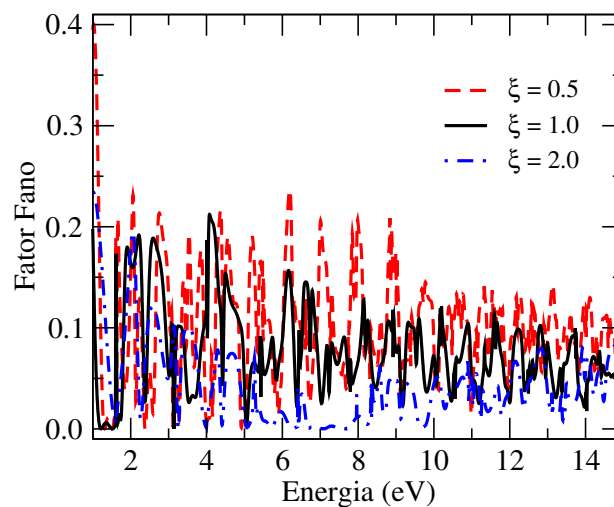
Para concluir nossa análise, consideramos o caso de uma dupla barreira de potencial modulada pela velocidade de Fermi em uma nanofita de grafeno semicondutora. O espectro de condutância para este caso é mostrado na Fig. 5.14.

Figura 5.14 – Condutância em função da energia para $N_b = 2$, $p = 13$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,72$ nm, $d = D = 1,23$ nm e diferentes valores de ξ . Notamos a presença de picos localizados em torno de U_0 .



Fonte: Autor, 2019.

Figura 5.15 – Fator fano em função da energia para $N_b = 2$, $p = 13$, $U_0 = 6,9$ eV, $W = 1,72$ nm, $d = D = 1,23$ nm e diferentes valores de ξ . Existem pronunciados picos em torno de U_0 para a geometria de dupla barreira devido à presença de modos ressonantes localizados na região central do espectro.



Fonte: Autor, 2019.

Observamos que o comportamento geral é semelhante ao descrito para o caso de barreira única, com oscilações maiores e picos ressonantes próximos a $E = U_0$. A presença de picos ressonantes em torno de U_0 compromete o fator Fano nesta região, como mostrado na Fig. 5.15. O máximo valor de F em torno de U_0 , que é claramente visível no caso de barreira única, é suprimido para uma geometria de barreira dupla.

6

Considerações Finais e Perspectivas

Em suma, foi investigado as propriedades de transporte no grafeno e em nanofitas de grafeno com estruturas de barreiras, onde consideramos, em ambos os casos, o tunelamento de elétrons através de barreiras retangulares simples e dupla de potencial elétrico moduladas por uma variação na velocidade de Fermi dos portadores de carga. Para isso, utilizamos o Hamiltoniano de Dirac efetivo, obtido a partir de uma expansão em baixas energias, próximas aos pontos de Dirac. Usando a continuidade das funções de onda nas interfaces entre as regiões dentro e fora da barreira, obtemos a matriz de transferência com o intuito de determinar a probabilidade de transmissão dos férmions de Dirac através das barreiras consideradas. A partir disto, usando o formalismo de Landauer-Büttiker e calculamos a condutância dos dois sistemas assim como o fator Fano, que está associado ao ruído de disparo (*shot noise*, em inglês).

Para o caso de monocamada de grafeno, incluímos barreiras de espalhamento para o grafeno sem termo de *gap* e verificamos como a modulação da velocidade de Fermi dentro da região da barreira de potencial influencia as propriedades de transporte. Para o caso particular de uma barreira simples, notamos que a probabilidade de transmissão apresenta modos ressonantes para incidência de elétrons com $\theta \neq 0$ e que, para regiões de incidência normal, a barreira permanece perfeitamente transparente, sendo uma característica peculiar dos férmions de Dirac sem massa denominado de tunelamento de Klein. A modulação da velocidade de Fermi na região da barreira modifica a configuração da probabilidade de transmissão, sendo que para $\xi < 1$, temos um aumento no número de estados transmitidos, resultado em uma efeito de maior oscilação na condutância para $E < U_0$ e um aumento efetivo na mesma para $E > U_0$. Quando temos $\xi > 1$, ou seja, a

velocidade de Fermi na região da barreira é maior que aquela do grafeno, observamos um efeito contrário, onde as oscilações da condutância se tornam mais suaves para $E < U_0$ e uma redução é observado para $E > U_0$. Quando levamos em consideração o termo de *gap*, efeitos análogos são encontrados, mas a ausência de transmissão máxima para incidência normal surge para energia em torno da altura da barreira de potencial U_0 .

Considerando o caso para dupla barreira de potencial com modulação da velocidade de Fermi dentro de ambas barreiras, pudemos observar que existe uma marcante diferença da transmissão através desse sistema quando comparamos aos resultados de barreiras simples. Um aumento do número de estados ressonantes é observado. O tunelamento ressonante é uma direta consequência da ressonância de Fabry-Pérot. Além disso, diferentemente do caso de barreira simples de potencial no grafeno com termo de *gap*, picos de transmissão são observados dentro da região proibida.

Por fim, estendemos nossa abordagem para o caso de nanofitas de grafeno do tipo *armchair*. Investigamos as propriedades de tunelamento através de barreira simples e dupla de potencial modulada pela velocidade de Fermi tanto para aGNRs do tipo metálica como semicondutora. Diferentemente do caso do grafeno, calculamos a condutância e o fator Fano através da probabilidade de transmissão associada ao conjunto completo de modos propagantes ao longo do canal. Mostramos que em estruturas de barreira simples de velocidade, ou seja, sem barreira de potencial, a condutância é fracamente suprimida quando v_b na região da barreira é menor que a região da nanofita. Por outro lado, quando $v_b > v_F$ ($\xi > 1$) ocorre uma significativa redução da condutância. No que diz respeito ao fator Fano, o mesmo apresenta comportamento similar para ambos os casos, mesmo quando a nanofita tem comportamento metálico ou semicondutor. Quando incluímos o potencial modulado pela velocidade de Fermi, temos que para $v_b < v_F$, o retroespalhamento causado pela presença de U_0 é reduzido, levando a um aumento na transmissão. Outra propriedade apresentada diz respeito ao intervalo de energia em torno de U_0 , o qual temos modos propagantes apenas de mais baixa ordem, torna-se mais estreito à medida que v_b é reduzida. O fator Fano apresenta comportamento distinto quando tratamos o caso metálico e semicondutor. No primeiro caso, F apresenta valores mínimos na região em torno de $E = U_0$, enquanto para nanofitas semicondutoras temos um valor máximo nessa mesma região. Quando tratamos dupla barreira em nanofitas metálicas e semicondutoras, observamos um número maior de modos ressonantes devido à presença

de estados ligados de energias na região intermediária às duas barreiras, similar o que foi apresentado para o caso do grafeno.

De modo geral, os resultados apresentados nesse trabalho para condutância e seu associado ruído (representado pelo fator Fano) em nanoestruturas de grafeno podem ser ajustados por modulação da velocidade de Fermi na região de barreiras de potencial. Tais estudos podem abrir novas rotas para ajuste de transporte eletrônico em sistemas de baixa dimensionalidade, que podem ser explorados para o desenvolvimento de novos tipos de dispositivos nano-eletrônicos. Além disso, o ferramental matemático aqui tratado pode ser usado para estudos de propriedades de transporte, via modelo contínuo, de sistemas mais gerais que incluem outros tipos de efeitos externos ao Hamiltoniano de Dirac como, por exemplo, *strain*, campos eletromagnéticos, interação spin-órbita, dentre outros.

Como perspectivas futuras, estudaremos propriedades de transporte eletrônico resolvidos em spin e vale em simples e múltiplas barreiras (super-redes) [120–124], pois propriedades de polarização tanto em spins e vales, levando em consideração a modulação da velocidade de Fermi, ainda são temas pouco explorados na literatura [125,126] e podem contribuir para o desenvolvimento de dispositivos baseados em grafeno dentro do campo da spintrônica bem como da valetrônica.

Referências Bibliográficas

- 1 NETO, A. C.; GUINEA, F.; PERES, N.; NOVOSELOV, K.; GEIM, A. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, v. 81, p. 109, 2009.
- 2 CHENG, L.-C.; JIANG, X.; WANG, J.; CHEN, C.; LIU, R.-S. Nano-bio effects: interaction of nanomaterials with cells. *Nanoscale*, v. 5, n. 9, p. 3547, 2013.
- 3 PETROSKI, H. *The pencil: A history of design and circumstance*. [S.l.]: Alfred a Knopf Incorporated, 1992.
- 4 ANDREONI, W. *The physics of fullerene-based and fullerene-related materials*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2000. v. 23.
- 5 KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, n. 6042, p. 162, 1985.
- 6 OSAWA, E.; KROTO, H.; FOWLER, P.; WASSERMAN, E. The Evolution of the Football Structure for the C 60 Molecule: A Retrospective. *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering*, p. 1, 1993.
- 7 IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991.
- 8 SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical properties of carbon nanotubes*. [S.l.]: World Scientific, 1998.
- 9 IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, v. 363, n. 6430, p. 603, 1993.
- 10 LIU, M. et al. A graphene-based broadband optical modulator. *Nature*, v. 474, n. 7349, p. 64, 2011.
- 11 VICARELLI, L. et al. Graphene field-effect transistors as room-temperature terahertz detectors. *Nature Materials*, v. 11, n. 10, p. 865, 2012.
- 12 SCHWIERZ, F. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, v. 5, n. 7, p. 487, 2010.
- 13 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

- 14 NOBELPRIZE.ORG. *The Nobel Prize in Physics 2010*. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>. Acesso em: 31 mai. 2019.
- 15 WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, v. 71, n. 9, p. 622, 1947.
- 16 BREY, L.; FERTIG, H. A. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Physical Review B*, v. 73, n. 23, p. 235411, 2006.
- 17 NETO, A. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. Drawing conclusions from graphene. *Physics World*, v. 19, n. 11, p. 33, 2006.
- 18 ZHANG, Y.; TAN, Y.-W.; STORMER, H. L.; KIM, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, v. 438, n. 7065, p. 201–204, 2005.
- 19 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, v. 438, n. 7065, p. 197, 2005.
- 20 DU, X.; SKACHKO, I.; DUERR, F.; LUICAN, A.; ANDREI, E. Y. Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene. *Nature*, v. 462, n. 7270, p. 192, 2009.
- 21 BOLOTIN, K. I.; GHAHARI, F.; SHULMAN, M. D.; STORMER, H. L.; KIM, P. Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene. *Nature*, v. 462, n. 7270, p. 196, 2009.
- 22 MOROZOV, S. et al. Strong suppression of weak localization in graphene. *Physical Review Letters*, v. 97, n. 1, p. 016801, 2006.
- 23 ZIEGLER, K. Minimal conductivity of graphene: nonuniversal values from the Kubo formula. *Physical Review B*, v. 75, n. 23, p. 233407, 2007.
- 24 KATSNELSON, M.; NOVOSELOV, K.; GEIM, A. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature Physics*, v. 2, n. 9, p. 620, 2006.
- 25 GREINER, W.; MUELLER, B.; RAFELSKI, J. *Quantum Electrodynamics of Strong Fields*. [S.l.]: Springer, Berlin, 1985.
- 26 KLEIN, O. Die Reflexion von Elektronen an einem Potentialsprung nach der relativistischen Dynamik von Dirac. *Zeitschrift für Physik*, v. 53, n. 3-4, p. 157, 1929.
- 27 HUARD, B. et al. Transport measurements across a tunable potential barrier in graphene. *Physical Review Letters*, v. 98, n. 23, p. 236803, 2007.
- 28 GORBACHEV, R. V.; MAYOROV, A. S.; SAVCHENKO, A. K.; HORSELL, D. W.; GUINEA, F. Conductance of pnp graphene structures with “air-bridge” top gates. *Nano Letters*, v. 8, n. 7, p. 1995, 2008.
- 29 STANDER, N.; HUARD, B.; GOLDHABER-GORDON, D. Evidence for Klein tunneling in graphene p- n junctions. *Physical Review Letters*, v. 102, n. 2, p. 026807, 2009.

- 30 YOUNG, A. F.; KIM, P. Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions. *Nature Physics*, v. 5, n. 3, p. 222, 2009.
- 31 XUE, J. et al. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Materials*, v. 10, n. 4, p. 282, 2011.
- 32 SAN-JOSE, P.; GUTIÉRREZ-RUBIO, A.; STURLA, M.; GUINEA, F. Electronic structure of spontaneously strained graphene on hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, v. 90, n. 11, p. 115152, 2014.
- 33 WOODS, C. et al. Commensurate–incommensurate transition in graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Physics*, v. 10, n. 6, p. 451, 2014.
- 34 GIOVANNETTI, G.; KHOMYAKOV, P. A.; BROCKS, G.; KELLY, P. J.; BRINK, J. V. D. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. *Physical Review B*, v. 76, n. 7, p. 073103, 2007.
- 35 RATNIKOV, P. V. Superlattice based on graphene on a strip substrate. *JETP Letters*, v. 90, n. 6, p. 469, 2009.
- 36 SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, v. 97, n. 21, p. 216803, 2006.
- 37 BARONE, V.; HOD, O.; SCUSERIA, G. E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Letters*, v. 6, n. 12, p. 2748, 2006.
- 38 WAKABAYASHI, K.; FUJITA, M.; AJIKI, H.; SIGRIST, M. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B*, v. 59, n. 12, p. 8271, 1999.
- 39 PERES, N. M. R. Scattering in one-dimensional heterostructures described by the Dirac equation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 9, p. 095501, 2009.
- 40 RAOUX, A. et al. Velocity-modulation control of electron-wave propagation in graphene. *Physical Review B*, v. 81, n. 7, p. 073407, 2010.
- 41 KRSTAJIĆ, P.; VASILOPOULOS, P. Ballistic transport through graphene nanostructures of velocity and potential barriers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 23, n. 13, p. 135302, 2011.
- 42 LIMA, J. R.; PEREIRA, L. F. C.; BEZERRA, C. Controlling resonant tunneling in graphene via Fermi velocity engineering. *Journal of Applied Physics*, v. 119, n. 24, p. 244301, 2016.
- 43 HWANG, C. et al. Fermi velocity engineering in graphene by substrate modification. *Nature*, v. 2, n. 590, p. 1, 2012.
- 44 ATTACCALITE, C.; RUBIO, A. Fermi velocity renormalization in doped graphene. *Physica Status Solidi (B)*, v. 246, n. 11-12, p. 2523, 2009.
- 45 PELLEGRINO, F.; ANGILELLA, G.; PUCCI, R. Transport properties of graphene across strain-induced nonuniform velocity profiles. *Physical Review B*, v. 84, n. 19, p. 195404, 2011.

- 46 PARK, C.-H.; YANG, L.; SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Anisotropic behaviours of massless Dirac fermions in graphene under periodic potentials. *Nature Physics*, v. 4, n. 3, p. 213, 2008.
- 47 DU, X.; SKACHKO, I.; BARKER, A.; ANDREI, E. Y. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*, v. 3, n. 8, p. 491, 2008.
- 48 TAPASZTO, L. et al. Tuning the electronic structure of graphene by ion irradiation. *Physical Review B*, v. 78, n. 23, p. 233407, 2008.
- 49 YUAN, J.-H.; CHENG, Z.; ZENG, Q.-J.; ZHANG, J.-P.; ZHANG, J.-J. Velocity-controlled guiding of electron in graphene: Analogy of optical waveguides. *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 10, p. 103706, 2011.
- 50 DÍAZ-FERNÁNDEZ, A.; CHICO, L.; GONZÁLEZ, J.; DOMÍNGUEZ-ADAME, F. Tuning the Fermi velocity in Dirac materials with an electric field. *Scientific reports*, v. 7, n. 1, p. 8058, 2017.
- 51 TSU, R.; ESAKI, L. Tunneling in a finite superlattice. *Applied Physics Letters*, v. 22, n. 11, p. 562, 1973.
- 52 CHANG, L.; ESAKI, L.; TSU, R. Resonant tunneling in semiconductor double barriers. *Applied Physics Letters*, v. 24, n. 12, p. 593–595, 1974.
- 53 ESAKI, L.; CHANG, L. New Transport Phenomenon in a Semiconductor Superlattice. *Physical Review Letters*, v. 33, n. 8, p. 495, 1974.
- 54 KATSNELSON, M. I.; KATSNELSON, M. I. *Graphene: carbon in two dimensions*. [S.l.]: Cambridge university press, 2012.
- 55 ANDO, T. Theory of electronic states and transport in carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 74, n. 3, p. 777, 2005.
- 56 BÜTTIKER, M.; IMRY, Y.; LANDAUER, R.; PINHAS, S. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Physical Review B*, v. 31, n. 10, p. 6207, 1985.
- 57 DATTA, S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1997.
- 58 LEE, C.; WEI, X.; KY SAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, v. 321, n. 5887, p. 385, 2008.
- 59 TORRES, L. E. F.; ROCHE, S.; CHARLIER, J.-C. *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2014.
- 60 KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley New York, 1996. v. 8.
- 61 REICH, S.; MAULTZSCH, J.; THOMSEN, C.; ORDEJON, P. Tight-binding description of graphene. *Physical Review B*, v. 66, n. 3, p. 035412, 2002.

- 62 DARTORA, C.; JIMENEZ, M. J. S.; ZANELLA, F. Os fundamentos da física dos férmions de Dirac sem massa em (1+2)-D e o grafeno. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 37, n. 3, p. 3301, 2015.
- 63 ALLAIN, P. E.; FUCHS, J.-N. Klein tunneling in graphene: optics with massless electrons. *The European Physical Journal B*, v. 83, n. 3, p. 301, 2011.
- 64 SEMENOFF, G. W. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly. *Physical Review Letters*, v. 53, n. 26, p. 2449, 1984.
- 65 AKHMEROV, A.; BEENAKKER, C. Boundary conditions for Dirac fermions on a terminated honeycomb lattice. *Physical Review B*, APS, v. 77, n. 8, p. 085423, 2008.
- 66 AMBROSI, A.; CHUA, C. K.; BONANNI, A.; PUMERA, M. Electrochemistry of graphene and related materials. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 14, p. 7150, 2014.
- 67 YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 22, p. 11700–11715, 2015.
- 68 BOSTWICK, A.; OHTA, T.; SEYLLER, T.; HORN, K.; ROTENBERG, E. Quasiparticle dynamics in graphene. *Nature physics*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 36, 2007.
- 69 SPRINKLE, M. et al. First direct observation of a nearly ideal graphene band structure. *Physical Review Letters*, APS, v. 103, n. 22, p. 226803, 2009.
- 70 HWANG, C. et al. Direct measurement of quantum phases in graphene via photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, APS, v. 84, n. 12, p. 125422, 2011.
- 71 NAKADA, K.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, v. 54, n. 24, p. 17954, 1996.
- 72 CELIS, A. et al. Graphene nanoribbons: fabrication, properties and devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 49, n. 14, p. 143001, 2016.
- 73 WAKABAYASHI, K.; TAKANE, Y.; YAMAMOTO, M.; SIGRIST, M. Electronic transport properties of graphene nanoribbons. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 11, n. 9, p. 095016, 2009.
- 74 JIAO, L.; WANG, X.; DIANKOV, G.; WANG, H.; DAI, H. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group, n. 5, p. 321, 2010.
- 75 JIA, X. et al. Controlled formation of sharp zigzag and armchair edges in graphitic nanoribbons. *Science*, v. 323, n. 5922, p. 1701, 2009.
- 76 HAN, M. Y.; ÖZYILMAZ, B.; ZHANG, Y.; KIM, P. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, v. 98, n. 20, p. 206805, 2007.
- 77 WAKABAYASHI, K.; SASAKI, K.-i.; NAKANISHI, T.; ENOKI, T. Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 11, n. 5, p. 54504, 2010.

- 78 FUJITA, M.; WAKABAYASHI, K.; NAKADA, K.; KUSAKABE, K. Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 65, n. 7, p. 1920–1923, 1996.
- 79 NIIMI, Y. et al. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges. *Physical Review B*, v. 73, p. 085421, 2006.
- 80 DUBOIS, S.-M.; ZANOLLI, Z.; DECLERCK, X.; CHARLIER, J.-C. Electronic properties and quantum transport in graphene-based nanostructures. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, v. 72, n. 1, p. 1, 2009.
- 81 ARRIETA, J. M. *Modelling of plasmonic and graphene nanodevices*. [S.l.]: Springer, 2014.
- 82 WAKABAYASHI, K. Electronic transport properties of nanographite ribbon junctions. *Physical Review B*, v. 64, n. 12, p. 125428, 2001.
- 83 PERES, N.; GUINEA, F.; NETO, A. C. Electronic properties of disordered two-dimensional carbon. *Physical Review B*, v. 73, n. 12, p. 125411, 2006.
- 84 GROTH, C. W.; WIMMER, M.; AKHMEROV, A. R.; WAIN TAL, X. Kwant: a software package for quantum transport. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 16, n. 6, p. 063065, 2014.
- 85 SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 444, n. 7117, p. 347, 2006.
- 86 GREINER, W. et al. *Relativistic quantum mechanics*. [S.l.]: Springer, 1990. v. 3.
- 87 CONCHA, A.; TEŠANOVIĆ, Z. Effect of a velocity barrier on the ballistic transport of Dirac fermions. *Physical Review B*, v. 82, n. 3, p. 033413, 2010.
- 88 LIU, L.; LI, Y.-X.; LIU, J.-J. Transport properties of Dirac electrons in graphene based double velocity-barrier structures in electric and magnetic fields. *Physics Letters A*, v. 376, n. 45, p. 3342, 2012.
- 89 ROOS, O. von. Position-dependent effective masses in semiconductor theory. *Physical Review B*, v. 27, n. 12, p. 7547, 1983.
- 90 LEVY-LEBLOND, J.-M. Position-dependent effective mass and Galilean invariance. *Physical Review A*, v. 52, n. 3, p. 1845, 1995.
- 91 LIMA, J. R.; VIEIRA, M.; FURTADO, C.; MORAES, F.; FILGUEIRAS, C. Yet another position-dependent mass quantum model. *Journal of Mathematical Physics*, v. 53, n. 7, p. 072101, 2012.
- 92 LEBEGUE, S.; KLINTENBERG, M.; ERIKSSON, O.; KATSNELSON, M. Accurate electronic band gap of pure and functionalized graphene from GW calculations. *Physical Review B*, v. 79, n. 24, p. 245117, 2009.
- 93 CHEIANOV, V. V.; FAL'KO, V.; ALTSHULER, B. The focusing of electron flow and a Veselago lens in graphene pn junctions. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 315, n. 5816, p. 1252, 2007.

- 94 DAVIES, J. H. *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1998.
- 95 NGUYEN, H. C.; NGUYEN, V. L. Tunneling of Dirac electrons through one-dimensional potentials in graphene: a T-matrix approach. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 4, p. 045305, 2009.
- 96 BARBIER, M.; PEETERS, F.; VASILOPOULOS, P.; JR, J. M. P. Dirac and Klein-Gordon particles in one-dimensional periodic potentials. *Physical Review B*, APS, v. 77, n. 11, p. 115446, 2008.
- 97 XU, Y.; HE, Y.; YANG, Y. Transmission gaps in graphene superlattices with periodic potential patterns. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 457, p. 188, 2015.
- 98 WANG, L.-G.; ZHU, S.-Y. Electronic band gaps and transport properties in graphene superlattices with one-dimensional periodic potentials of square barriers. *Physical Review B*, APS, v. 81, n. 20, p. 205444, 2010.
- 99 ZHAO, P.-L.; CHEN, X. Electronic band gap and transport in Fibonacci quasi-periodic graphene superlattice. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 99, n. 18, p. 182108, 2011.
- 100 ESMAILPOUR, A.; MESHKIN, H.; ASGARI, R. Conductance of graphene superlattices with correlated disorder in velocity profiles. *Solid state communications*, Elsevier, v. 152, n. 20, p. 1896–1901, 2012.
- 101 BONNEFOI, A.; CHOW, D.; MCGILL, T. Inverted base-collector tunnel transistors. *Applied Physics Letters*, v. 47, n. 8, p. 888, 1985.
- 102 CAPASSO, F.; SEN, S.; CHO, A. Y. Negative transconductance resonant tunneling field-effect transistor. *Applied physics letters*, v. 51, n. 7, p. 526, 1987.
- 103 GRAVE, I. et al. Monolithic integration of a resonant tunneling diode and a quantum well semiconductor laser. *Applied Physics Letters*, v. 58, n. 2, p. 110, 1991.
- 104 SHYTOV, A. V.; RUDNER, M. S.; LEVITOV, L. S. Klein backscattering and Fabry-Pérot interference in graphene heterojunctions. *Physical review letters*, APS, v. 101, n. 15, p. 156804, 2008.
- 105 JR, J. V.; LIU, G.; BAO, W.; LAU, C. N. Electrical transport in high-quality graphene pnp junctions. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 11, n. 9, p. 095008, 2009.
- 106 MASIR, M. R.; VASILOPOULOS, P.; PEETERS, F. Fabry-Pérot resonances in graphene microstructures: Influence of a magnetic field. *Physical Review B*, APS, v. 82, n. 11, p. 115417, 2010.
- 107 LANDAUER, R. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research and Development*, v. 1, n. 3, p. 223–231, 1957.
- 108 FERRY, D. K.; GOODNICK, S. M.; BIRD, J. *Transport in nanostructures*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2009.

- 109 BLANTER, Y. M.; BÜTTIKER, M. Shot noise in mesoscopic conductors. *Physics Reports*, v. 336, n. 1-2, p. 1, 2000.
- 110 TAYLOR, P. L.; TAYLOR, P. L.; HEINONEN, O. et al. *A quantum approach to condensed matter physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2002.
- 111 TWORZYDŁO, J.; TRAUZETTEL, B.; TITOV, M.; RYCERZ, A.; BEENAKKER, C. W. Sub-Poissonian shot noise in graphene. *Physical Review Letters*, v. 96, n. 24, p. 246802, 2006.
- 112 CHEIANOV, V. V.; FALKO, V. I. Selective transmission of Dirac electrons and ballistic magnetoresistance of n-p junctions in graphene. *Physical review b*, APS, v. 74, n. 4, p. 041403, 2006.
- 113 ZHU, R.; GUO, Y. Shot noise in the graphene-based double-barrier structures. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 91, n. 25, p. 252113, 2007.
- 114 DANNEAU, R. et al. Shot noise in ballistic graphene. *Physical Review Letters*, v. 100, n. 19, p. 196802, 2008.
- 115 GUO, X.-X.; LIU, D.; LI, Y.-X. Conductance and shot noise in graphene superlattice. *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 24, p. 242101, 2011.
- 116 MUNÁRRIZ, J.; DOMÍNGUEZ-ADAME, F.; MALYSHEV, A. Toward graphene-based quantum interference devices. *Nanotechnology*, v. 22, n. 36, p. 365201, 2011.
- 117 ZHOU, B.; ZHOU, B.; LIAO, W.; ZHOU, G. Electronic transport for armchair graphene nanoribbons with a potential barrier. *Physics Letters A*, v. 374, n. 5, p. 761, 2010.
- 118 WU, Z.; ZHAI, F.; PEETERS, F. M. .; XU, H. Q.; CHANG, K. Valley-Dependent Brewster Angles and Goos-Hänchen Effect in Strained Graphene. *Physics Review Letters*, v. 106, p. 176802, 2011.
- 119 LIMA, J. R.; BARBOSA, A. L.; BEZERRA, C. G.; PEREIRA, L. F. C. Tuning the Fano factor of graphene via Fermi velocity modulation. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 97, p. 105, 2018.
- 120 BERCIoux, D.; MARTINO, A. D. Spin-resolved scattering through spin-orbit nanostructures in graphene. *Physical Review B*, v. 81, n. 16, p. 165410, 2010.
- 121 LENZ, L.; URBAN, D. F.; BERCIoux, D. Rashba spin-orbit interaction in graphene armchair nanoribbons. *The European Physical Journal B*, v. 86, n. 12, p. 502, 2013.
- 122 SHAKOURI, K.; MASIR, M. R.; JELLAL, A.; CHOUBABI, E.; PEETERS, F. Effect of spin-orbit couplings in graphene with and without potential modulation. *Physical Review B*, v. 88, n. 11, p. 115408, 2013.
- 123 MISSAULT, N.; VASILOPOULOS, P.; VARGIAMIDIS, V.; PEETERS, F.; DUPPEN, B. V. Spin-and valley-dependent transport through arrays of ferromagnetic silicene junctions. *Physical Review B*, v. 92, n. 19, p. 195423, 2015.

-
- 124 ZHANG, Y.-T.; ZHAI, F. Strain enhanced spin polarization in graphene with Rashba spin-orbit coupling and exchange effects. *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 3, p. 033705, 2012.
- 125 SATTARI, F. Spin-dependent shot noise in magnetic graphene superlattice. *Superlattices and Microstructures*, v. 86, p. 29, 2015.
- 126 SATTARI, F.; MIRERSHADI, S. Spin-dependent conductance and shot noise in graphene based periodic velocity barrier. *Superlattices and Microstructures*, v. 111, p. 438, 2017.

Apêndice **A**

Artigo publicado: **Physics Letters A**

- NASCIMENTO, A. C. S.; LIMA, R. P. A.; LYRA, M. L. e LIMA, J. R. F. Electronic transport on graphene armchair-edge nanoribbons with Fermi velocity and potential barriers. *Physics Letters A*, v. 383, p. 2416 - 2423, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.04.052>



Electronic transport on graphene armchair-edge nanoribbons with Fermi velocity and potential barriers



A.C.S. Nascimento^{a,c}, R.P.A. Lima^{b,c}, M.L. Lyra^{c,*}, J.R.F. Lima^d

^a GTMCOQ, Instituto Federal do Piauí - Campus Parnaíba, Parnaíba, PI 64211-145, Brazil

^b GISC, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL 57072-900, Brazil

^c GFTC, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL 57072-900, Brazil

^d Departamento de Física, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE 52171-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 February 2019

Received in revised form 22 April 2019

Accepted 24 April 2019

Available online 30 April 2019

Communicated by R. Wu

Keywords:

Graphene nanoribbons

Electronic transport

Scattering barriers

Transfer matrix

ABSTRACT

The transport properties of Dirac fermions through armchair-edge graphene nanoribbons (AGNRs) with a single and double rectangular Fermi velocity v_F and electrostatic potential U barriers is investigated. We employ a transfer matrix method (TMM) to compute the transmission coefficient of the full set of propagating mode which is used to obtain the conductance and Fano factor spectra for both metallic and semiconducting nanoribbons. We show that a reduced Fermi velocity within the barrier region can partially suppress the backscattering resulting from the electrostatic potential. In a double barrier structure, the emergence of high-order transmitting modes is shown to substantially reduce the Fano factor in the spectral region around U . These results indicate that the simultaneous tuning of v_F and U in barrier regions can be explored to control the electronic transport in graphene-based nanoelectronics structures.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since the discovery of graphene in 2004 [1], it has attracted a lot of interest due to its connection between different branches of physics as well as its technological potential of applications. In order to use graphene in nanodevices, it is important to understand the electronic and transport properties of a nanoscale size sample, such as a nanoribbon or nanoflake, since the properties of these nanostructures may be different from those of the bulk configuration [2–5]. For instance, it is very well known that a monolayer graphene sheet is a gapless semimetal, while an armchair-edge graphene nanoribbon can be metallic or semiconductor depending on the width of the nanoribbon [6–8]. For the realization of these applications, it is also necessary to manipulate the transport properties of graphene.

Superlattices have provided a powerful tool for manipulation of the electronic and transport properties of materials [9–11]. For this reason, the effects of a superlattice structure in graphene is a subject of intense research nowadays. The superlattice can be, for instance, periodic (ordered) [12–14], disordered [15–17] or quasi-periodic [18–22]. The superlattice structure can be gen-

erated, for instance, by electrostatic potentials [23–26], magnetic barriers [27–31], strain [32–36] and Fermi velocity barriers [37]. It has been demonstrated that a periodic electrostatic potential leads to the appearance of extra Dirac points [38,39] and that it also affects the transport properties, inducing an anisotropy in the group velocity and leading to the called electron beam supercollimation [40,41]. It was also evidenced that the presence of a magnetic barrier can break the valley degeneracy, which enables the use of graphene in the fabrication of valleytronic devices [42,43]. For a strain-induced graphene superlattice, it was shown that it can accommodate additional quasiparticle states and also that it deforms the Dirac cones, modulating the electronic structure of graphene [44]. In AGNRs, it was obtained that the conductance oscillates as a function of the width of an electrostatic barrier [45] and also that magnetic barriers can open an energy gap in a metallic AGNR [46].

In particular, it has been shown that a Fermi velocity modulation in graphene can be used to control the energy gap [47], to create waveguides for electrons [48,49], to transform the electronic and transport properties of periodic to quasi-periodic superlattices [50], to tune the Fano factor at the Dirac point [51] and also to control the transmittance from 0 to 1, which can be used to turn on/off the electronic transport in graphene [52]. The Fermi velocity in graphene can be modulated, for instance, by doping [53], by strain [54], by substrate modifications [55] and also by placing

* Corresponding author.

E-mail address: marcelo@fis.ufal.br (M.L. Lyra).

Apêndice B

Resumos publicados em eventos

- NASCIMENTO, A. C. S.; LIMA, R. P. A.; LYRA, M. L. e LIMA, J. R. F. Quantum conductance of graphene nanoribbons with Fermi velocity and potential barriers. In: ENCONTRO DE OUTONO DA SBF, 2019, Aracajú;
- NASCIMENTO, A. C. S.; LIMA, R. P. A. Electronic transport in graphene with Fermi-velocity and potential barriers varying in space. In: XVI ESCOLA BRASILEIRA DE ESTRUTURA ELETRÔNICA, 2018, Santa Maria;
- NASCIMENTO, A. C. S.; LIMA, R. P. A. Fabry-Pérot resonance in graphene double velocity barrier. In: XI WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, 2018, Maceió;
- NASCIMENTO, A. C. S.; LIMA, R. P. A. Transport properties for Fermi velocity barrier in graphene nanoribbon. In: XL ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2017, Armação de Búzios;
- NASCIMENTO, A. C. S.; LIMA, R. P. A. Electronic properties through velocity barrier in graphene nanoribbons: an analytical tight-binding approach. In: X WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, 2017, Maceió;
- LIMA, R. P. A.; NASCIMENTO, A. C. S. Resonant tunneling through a finite-width potential barrier in graphene nanoribbons. In: 30th MARIAN SMOLUCHOWSKI SYMPOSIUM ON STATISTICAL PHYSICS, 2017, Kraków;
- LIMA, R. P. A.; NASCIMENTO, A. C. S. Resonant tunneling through a finite-width potential barrier in graphene nanoribbons. In: GRAPHENE CONFERENCE, 2017, Barcelona;
- NASCIMENTO, A. C. S.; LIMA, R. P. A. Propriedades de transporte de sistemas quânticos com modulação periódica na velocidade de Fermi. In: IX WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, 2016, Maceió.