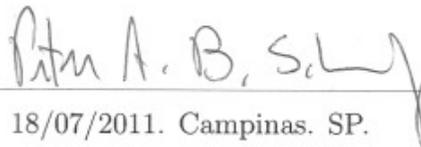


Acoplamento entre estados de borda e suas assinaturas em anéis quânticos e nanofitas de grafeno

Tese de Doutorado apresentada por:

Dario Andres Bahamon Ardila

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno Dario Andres Bahamon Ardila e aprovada pela comissão julgadora.



18/07/2011. Campinas. SP.

Orientador:

Dr. Peter A. B. Schulz

Co-orientadora:

Dra. Ana L. C. Pereira

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FISICA "GLEB WATAGHIN"
Julho 2011**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

B147a Bahamon Ardila, Dario Andres, 1976-
Acoplamento entre estados de borda e suas
assinaturas em anéis quânticos e nanofitas de grafeno /
Dario Andres Bahamon Ardila. -- Campinas, SP : [s.n.],
2011.

Orientadores: Peter Alexander Bleinroth Schulz, Ana
Luiza Cardoso Pereira.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Grafeno. 2. Estados de borda. 3. Bordas zigzag.
4. Bordas armchair. 5. Anéis quânticos. 6. Nanofitas.
7. Vacâncias. 8. Defeito linear. I. Schulz, Peter
Alexander Bleinroth. II. Pereira, Ana Luiza Cardoso.
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
“Gleb Wataghin”. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Coupling between edge states and their signatures in graphene quantum rings and graphene nanoribbons

Palavras-chave em inglês:

Graphene
Edge states
Zigzag edges
Armchair edges
Quantum rings
Nanoribbons
Vacancies
Linear defect

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Titulação: Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Peter Alexander Bleinroth Schulz [Orientador]

José Antonio Brum

Alex Antonelli

Caio Henrique Lewenkopf

Helio Chacham

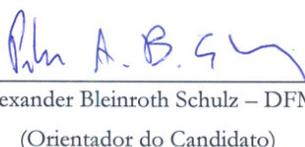
Data da Defesa: 18-07-2011

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **DARIO ANDRES BAHAMON ARDILA – RA 077643**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 18/07/2011.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz – DFMC/IFGW/UNICAMP
(Orientador do Candidato)



Prof. Dr. José Antonio Brum – DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Alex Antonelli – DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Caio Henrique Lewenkopf – IF/UFF



Prof. Dr. Helio Chacham – DF/UFMG

*Para Andrea, que sempre me acompanhou
nesta ideia louca que tive.*

*Àquele que é capaz de fazer infinitamente mais do que tudo
o que pedimos ou pensamos, de acordo com o seu poder que
atua em nós,
Efesios 3:20*

Agradecimentos

A Deus, que nos trouxe a este belo país e colocou ao nosso redor bons amigos e bons professores.

Ao Peter pela orientação, confiança e ideias que foram determinantes para o final feliz deste trabalho. Sua atitude de mente aberta, sua percepção da física e dos físicos me marcaram pessoal e profissionalmente

À Ana pela dedicação e o especial cuidado que teve por mim e pelo meu trabalho, seu permanente acompanhamento e ajuda foram essenciais para o esclarecimento de todo tipo de dúvidas (pessoais, conceitos físicos e detalhes de cálculo).

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao pessoal da CPG, Maria Ignez, Cassia, Armando, Gilvani e João que colaboraram com este trabalho através da diligência com que realizam suas atividades.

A todos os amigos que estiveram no meu caminho e que de alguma forma deram um *UP* ao meu espírito quando precisei.; especialmente: Carlos, Marta, Gisele, Silvinha, Maya, Antonio, Josue, Victor e William.

A minha família: meus pais, Dario e Stella, irmãos Juancho e Maria, tias Julia e Carmenza pelo apoio incondicional e as orações.

Resumo

Neste trabalho analisamos os efeitos das bordas nas propriedades eletrônicas e de transporte em estruturas finitas de grafeno, como nanofitas, pontos quânticos e anéis quânticos de grafeno. Nós focamos essencialmente no acoplamento entre os estados localizados nas bordas externas e estados localizados nas bordas internas, tais como as bordas internas dos anéis, vacâncias ou defeitos estendidos gerados pelas fronteiras de grão. Os cálculos são abordados no formalismo tight-binding para a rede hexagonal do grafeno. Para calcular as propriedades de transporte utilizamos o formalismo de Landauer-Büttiker e as funções de Green da rede. Para anéis quânticos observamos que a evolução dos estados localizados nas bordas internas, em função do campo magnético é oposta à dos estados localizados nas bordas externas. Tanto para anéis quânticos quanto para nanofitas, quando a magnitude do campo magnético gera um comprimento magnético maior do que a metade da separação entre as bordas internas e externas, os estados se acoplam levando à criação de gaps no espectro de auto-energias e ressonâncias de Fano na condutância. Este cenário é enriquecido pelo fato do grafeno ter duas sub-redes (novo grau de liberdade), identificando que uma mudança na sub-rede dos átomos mais externos ou mais internos dos braços vizinhos de um anel muda a distribuição de carga e que a sub-rede de uma vacância fortemente modifica a forma de linha da condutância em uma nanofita. O mapeamento da densidade local de estados, diferenciada por sub-rede, nos leva a propor uma possível imagem experimental da força de acoplamento, que caracteriza a forma de linha das ressonâncias Fano. Quando consideramos um defeito estendido na rede do grafeno (defeito linear como os recentemente observados experimentalmente) foi encontrado que ele age como uma borda interna, que adiciona um novo canal para elétrons de baixa energia, e que tem aplicações promissórias como um fio metálico quântico. Todos os nossos resultados são robustos quando a desordem nas bordas é incluído.

Abstract

This work is concerned with the effects of the edges in the electronic and transport properties of finite structures of graphene, such as quantum dots, quantum rings and graphene nanoribbons. We primarily focus on the coupling between states located at the outer edges and states located at the inner edges, as internal edges of rings, vacancies or extended defects generated by the grain boundaries. The calculations are addressed within the tight-binding formalism for the hexagonal lattice. To calculate the transport properties we use the Landauer-Büttiker formalism and the recursive lattice Green's functions. For quantum rings we observed that the evolution of the states located at the inner edges, as a function of magnetic field is opposite to that of the states located on the outer edges. For quantum rings as well as graphene nanoribbons when the magnitude of the magnetic field creates a magnetic length larger than a half of the separation between the inner and outer edges, the states are coupled creating gaps in the self-energy spectrum and Fano resonances in the conductance of the graphene nanoribbons. This scenario is enriched when the sublattice is added as a new degree of freedom, identifying that a change in sublattice of the most external or most internal atoms of neighboring arms of a ring changes the charge distribution and the sublattice of a vacancy strongly modify the lineshape of the conductance. Sublattice differentiated Local density of states mapping for different lineshapes leading us to propose a possible experimental imaging of the coupling strength, which characterizes the lineshape of the Fano resonances. When we considered the recently experimentally observed extended defect, we found that it acts as an internal edge, which adds a new channel for low energy electrons, and would have promissory applications as metallic wire. All of our results are robust when edge disorder is included.

Sumário

1	Introdução	1
2	Propriedades eletrônicas do Grafeno	3
2.1	A Química	3
2.2	A rede	4
2.3	O sistema infinito	6
2.4	Bordas armchair e zigzag	8
2.4.1	Método tight-binding e estados de borda	11
2.5	Tight binding na presença de campo magnético	15
3	Transporte eletrônico e o formalismo das funções de Green	19
3.1	Formalismo de Landauer-Büttiker	19
3.2	Funções de Green da rede	21
3.3	Auto-energias e a eliminação dos contatos	23
3.4	Método recursivo das funções de Green da rede	25
3.4.1	Funções de Green da esquerda	26

3.4.2	Funções de Green da direita	28
3.4.3	Função de Green total	29
4	Estados de borda internos e externos em anéis quânticos de grafeno: um estudo numérico	31
4.1	Estados de bordas em anéis quânticos de grafeno	32
4.1.1	Efeitos do antidot sobre o espectro de energia	32
4.1.2	Diferentes evoluções para os estados de borda interna e externa	34
4.1.3	Acoplamento entre os estados da borda interna e externa	36
4.2	Largura, bordas e efeitos dos vértices em anéis quânticos	37
4.2.1	Larguras e gaps entre sub-bandas: sintonizando o acoplamento entre a borda interna e externa	37
4.2.2	Bordas zigzag <i>vs</i> bordas armchair: diferenças nos espectros do anel quântico em torno do ponto de Dirac	39
4.2.3	Assimetrias introduzidas pelos vértices em anéis quânticos com forma de losango	41
4.2.4	Anéis quânticos circulares: efeitos de bordas irregulares	42
4.3	Conclusões	45
5	Modificação de ressonâncias devido a vacâncias em nanofitas de grafeno	47
5.1	Uma vacância: estados discretos de energia incorporados em um contínuo	50
5.2	Dupla vacância	52
5.2.1	Efeitos de acoplamento entre as vacâncias: formas de linha da Condutância	53

5.2.2	Mapeamento de LDOS: Acoplamento de vacâncias e bordas . . .	55
5.2.3	Manipulando as escalas de comprimento: duplas vacâncias em um campo magnético	58
5.3	Conclusões	62
6	Terceira Margem para uma nanofita de grafeno: um modelo de cálculo tight binding	65
6.1	Modelo heurístico para um defeito estendido	67
6.2	Um fio embutido em uma nanofita zigzag	67
6.3	Condutância na presença do defeito estendido	69
6.4	Terceira borda metálica	73
6.5	Conclusões	75
7	Conclusões	77
A	Funções de Green dos contatos	79
B	Funções de Green da rede para o grafeno	83
B.0.1	Método recursivo das funções de Green da rede para nano-fitas com bordas zigzag	83
B.0.2	Método recursivo das funções de Green da rede para nano-fitas com bordas armchair	87
C	Distribuição de corrente	93
D	Publicações e conferências	95

Referências Bibliográficas

97

Capítulo **1**

Introdução

O carbono desempenha um papel único na natureza, forma muitos alótropos, sendo alguns conhecidos desde os tempos antigos, como o diamante e o grafite com sua forma tridimensional. Outros alótropos têm sido descobertos há dez ou vinte anos atrás, como os nanotubos com sua forma unidimensional [1, 2, 3] e os fulerenos com sua forma zero dimensional [4, 5]. No entanto, a forma bidimensional estava visivelmente ausente, resistindo a qualquer tentativa de observação experimental [6]. Esta esquiua forma bidimensional do carbono tem sido chamada grafeno [7], e, ironicamente, é provavelmente o alótropo de carbono, mais estudado, já que o grafeno é o ponto de partida para todos os cálculos de grafite, nanotubos de carbono e fulerenos. Os primeiros estudos do grafeno foram feito por P. R. Wallace [8] em 1947 para calcular a estrutura de bandas do grafite.

Em 2004 um grupo de físicos da Universidade de Manchester, liderados por Andre Geim e Kostya Novoselov, utilizaram um método muito diferente para fazer uma revolução nessa área de estudo. Eles começaram com o grafite tridimensional, extraíram uma folha única (uma monocamada de átomos) a partir dele, através de uma técnica chamada dissociação micromecânica (micromechanical cleavage) ou comumente chamada de “método da fita adesiva”, no qual um pedaço de fita adesiva é usada para descascar flocos de grafeno fora de um pedaço de grafite, que é essencialmente um empilhamento de folhas de grafeno. A mesma técnica foi usada pelo mesmo grupo para obter cristais bidimensionais de $NbSe_2$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ e MoS_2 [9]. Surpreendentemente, essa abordagem permitiu a produção de amostras de grafeno de alta qualidade e tamanho grande (até 100 μm), que imediatamente desencadeou uma atividade experimental e teórica enorme [10, 11, 12, 13, 14, 15]. Além disso, a qualidade das amostras produzidas é tão boa, que é possível observar transporte balístico [10], Efeito Hall Quântico inteiro [11, 16] e fracionário [17, 18].

O grafeno fornece uma grande quantidade de física nova. Além de ser um cristal puramente bidimensional, tem uma estrutura eletrônica única, que é fundamentalmente diferente de tudo o que era conhecido antes. O grafeno é considerado um promissor candidato para futuros dispositivos eletrônicos [19]. Alguns grupos demonstraram que o grafeno pode ser cortado em diversos formatos e tamanhos, abrindo as portas para a fabricação de nanodispositivos entre as quais se têm: nanofitas [20, 21, 22], pontos quânticos [23, 24] e anéis quânticos [25]. As propriedades eletrônicas dos nanodispositivos construídos a partir deste material são em grande parte, regidas pelo tamanho e pela estrutura da borda do dispositivo. Especialmente, é sabido que as duas formas básicas da borda, zigzag e armchair, levam a diferentes espectros eletrônicos para as nanofitas de grafeno [26, 27]. Cálculos baseados no método tight binding mostram que nanofitas com bordas zigzag são sempre metálicas e nanofitas com bordas armchair podem ser metálicas ou semicondutores, dependendo de sua largura [26, 27].

No presente trabalho estudamos o efeito do acoplamento entre os estados localizados na borda externa e na borda interna e seus efeitos no espectro de energia e na condutância. Focamos nos aspectos geométricos de uma camada bidimensional e no estudo das propriedades específicas do grafeno manipuladas na escala atômica. Como bordas internas podemos entender bordas em torno de vacâncias ou os contornos de grão. As vacâncias são um dos defeitos mais prováveis de serem induzidos na estrutura de grafeno por irradiação de prótons [28] e podem ser vistas simplesmente como a ausência de um átomo em uma determinada posição da rede. Quando um átomo é removido, um estado localizado em torno da vacância aparece [29], modificando as propriedades eletrônicas do grafeno. Para grandes amostras o problema é que quando aumenta o tamanho, a rede de grafeno hexagonal quebra-se inevitavelmente em muitos domínios monocristalinos, com contornos de grão entre domínios adjacentes, resultando em uma ruptura da estrutura cristalográfica, obtendo-se assim uma borda interna que modifica o transporte eletrônico devido ao descasamento do momento eletrônico através da nova borda [30]. Existem diferentes tipos de contorno de grão determinados pelo modo como cada átomo é ligado a seus três vizinhos mais próximos [30, 31].

O plano de trabalho que seguiremos é o seguinte. No capítulo 2 discutem-se as propriedades eletrônicas do grafeno, assim como as principais características das nanofitas de grafeno. No capítulo 3 apresentamos as funções de Green para a rede quadrada e sua generalização para a rede hexagonal, já que este foi o método usado neste trabalho para calcular a condutância. No capítulo 4 apresentamos e discutimos os espectros calculados de energia como função do campo magnético para diferentes anéis quânticos. No capítulo 5 o transporte eletrônico coerente ao longo de nanofitas metálicas com bordas zigzag e armchair na presença de uma ou duas vacâncias é analisado. No capítulo 6 as propriedades eletrônicas e de transporte de um defeito linear embutido em uma nanofita zigzag são mostradas. E, finalmente, no capítulo 7 as conclusões são apresentadas

Capítulo 2

Propriedades eletrônicas do Grafeno

2.1 A Química

O carbono, além de ser o constituinte principal da matéria orgânica da terra, é a base de outros compostos que têm características muito diferentes entre si. Por exemplo, o grafite é um bom condutor da eletricidade mas tem dureza baixa, tanto assim que quando se escreve com grafite, flocos do material são tirados. Por outro lado, o diamante é o mais duro de todos os minerais, porém ruim como condutor da eletricidade. Todas essas características podem ser entendidas a partir da estrutura eletrônica do carbono e das ligações que ele faz. Cada átomo de carbono tem seis elétrons arranjados na configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. O orbital $1s^2$ contém dois elétrons fortemente ligados que são chamados de elétrons de caroço. Os restantes quatro ocupam os orbitais $2s^2 2p^2$ e são chamados de elétrons de valência. Todas as propriedades dos materiais feitos de carbono se descrevem usando os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ e as ligações covalentes que eles formam [3]. No carbono três hibridações são possíveis: sp , sp^2 e sp^3 que podem se escrever como [32]:

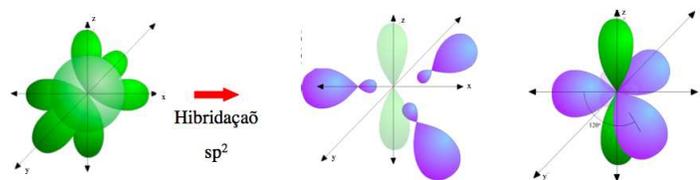


Figura 2.1: Orbitais sp^2 . Modificado de [33]

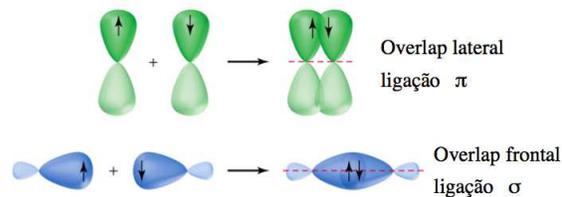


Figura 2.2: Representação das ligações σ e π

$$\begin{aligned}
 |0\rangle &= A|s\rangle + \sqrt{1 - A^2}|p_z\rangle \\
 |1\rangle &= \sqrt{(1 - A^2)/3}|s\rangle - \sqrt{2/3}|p_x\rangle - A/\sqrt{3}|p_z\rangle \\
 |2\rangle &= \sqrt{(1 - A^2)/3}|s\rangle - \sqrt{1/6}|p_x\rangle - \sqrt{1/2}|p_y\rangle - A/\sqrt{3}|p_z\rangle \\
 |3\rangle &= \sqrt{(1 - A^2)/3}|s\rangle + \sqrt{1/6}|p_x\rangle + \sqrt{1/2}|p_y\rangle - A/\sqrt{3}|p_z\rangle
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Onde A é um parâmetro que descreve o grau de hibridação entre os orbitais s e p e $|0\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ e $|3\rangle$ são os estados hibridizados. Para $A = 0$ temos a hibridação sp^2 , o estado $|0\rangle$ está orientado na direção do eixo z e corresponde ao orbital p_z e os outros três estados estão no plano xy com um ângulo de 120° entre eles, como se pode ver na Figura 2.1. Quando outro átomo está próximo se produz-se a hibridação entre os orbitais dos diferentes átomos e em termos da orientação podem acontecer ligações σ quanto acontece um overlapping frontal dos orbitais ou ligações π quando acontece um overlapping lateral, como se vê na Figura 2.2.

Na Figura 2.3 mostra-se a relação de dispersão para as bandas σ e π do grafeno [3], onde se vê que as bandas se cruzam sem gerar gap. Isso ocorre porque o Hamiltoniano não tem nenhum termo entre os dois tipos de orbitais [3, 32, 34]. Também é claro que para baixas energias a física do grafeno pode ser descrita só usando os orbitais π [8].

2.2 A rede

A geometria da rede do grafeno se mostra na Figura 2.4a, onde é claramente visível sua estrutura hexagonal ou de favo de mel. Não é uma rede de Bravais, mas pode ser estudada como uma rede triangular com dois átomos na base [35] $\vec{0}$ (átomo A-vermelho) e $\vec{\delta} = (-a, 0)$ (átomo B-azul) onde $a = 1.42 \text{ \AA}$ é a distância entre átomos vizinhos (não confundir com a constante de rede $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a\sqrt{3}$). Embora sejam todos átomos de

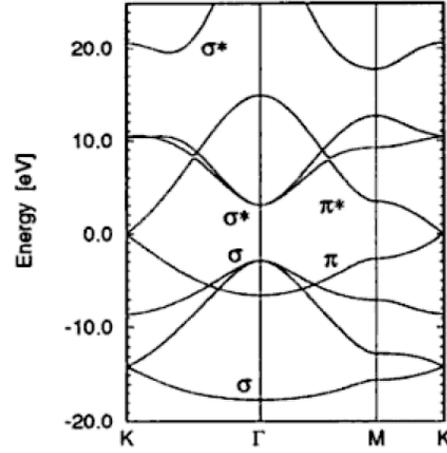


Figura 2.3: Relação de dispersão para as bandas σ e π do grafeno [3].

carbono, definem-se assim duas subredes: a rede dos átomos A e a rede dos átomos B. Também é mostrada a célula unitária como o losango verde e os vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 :

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{3a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{3a}{2}, -\frac{a\sqrt{3}}{2} \right) \quad (2.2)$$

Na Figura 2.4b vê-se a primeira zona de Brillouin com os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 definidos como:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi\sqrt{3}}{3a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi\sqrt{3}}{3a} \right), \quad (2.3)$$

e também os pontos K e K' que são equivalentes a cada um dos pontos na zona de Brillouin que podem ser obtidos adicionando-se o vetor $m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2$, onde m e n são inteiros. Da definição anterior têm-se três vértices da zona Brillouin equivalentes a K e três vértices equivalentes a K'. Estes pontos são chamados de pontos de Dirac [13], como veremos mais para frente.

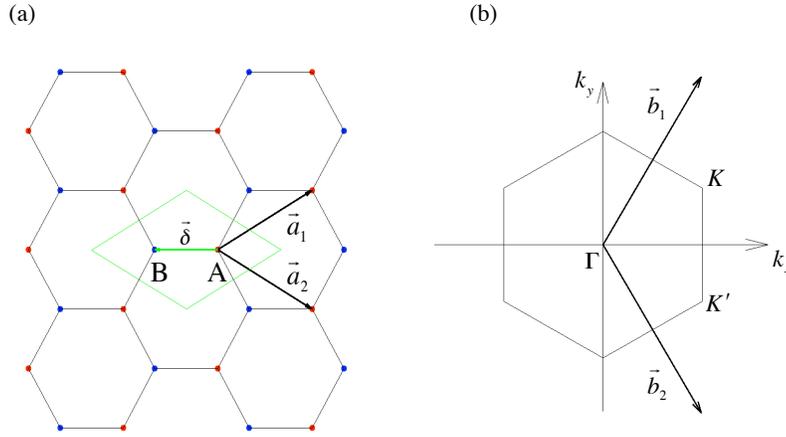


Figura 2.4: (a) Rede real. (b) Rede recíproca.

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (2.4)$$

2.3 O sistema infinito

Para descrever as propriedades eletrônicas de uma folha infinita de grafeno vamos usar o método tight-binding que permite o hopping dos elétrons de um átomo para seu vizinho mais próximo, e onde o Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (|\varphi_i^A\rangle\langle\varphi_j^B| + |\varphi_j^B\rangle\langle\varphi_i^A|) \quad (2.5)$$

onde $\langle\vec{r}|\varphi_i^{A/B}\rangle = \varphi(\vec{r} - \vec{R}_{A/B})$ é orbital $2p_z$ no átomo da subrede A ou B, $t \approx 2.7$ eV [13] é a energia de hopping e a somatória é feita sobre vizinhos mais próximos. Como foi mostrado na seção anterior, o grafeno tem dois átomos por célula unitária. Isso leva a que a escolha da função de onda tight-binding para o sistema infinito ou semi-infinito não seja única [36]. Uma opção é usar os orbitais $2p_z$ centrados nos dois átomos da célula unitária e o mesmo fator de fase ou usar os orbitais $2p_z$ centrados nos dois

átomos da célula unitária com fases diferentes (método usado em [8, 13, 3]). Seguindo a primeira opção define-se a função de onda como:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \{\alpha(\vec{k})|\varphi_n^A\rangle + \beta(\vec{k})|\varphi_n^B\rangle\} \quad (2.6)$$

onde N é o numero de células unitárias, $\vec{R}_n = m\vec{a}_1 + l\vec{a}_2$ é a posição da célula unitária, que por simplicidade vai ser também a posição do átomo da subrede A. O átomo da subrede B está na posição $\vec{R}_n^B = \vec{R}_n + \vec{\delta}$ e $\alpha(\vec{k})$ e $\beta(\vec{k})$ são constantes que dependem de \vec{k} . Seguindo o procedimento padrão [35] constroem-se $\langle\varphi_j^A|H|\Psi\rangle$ e $\langle\varphi_j^B|H|\Psi\rangle$ para obter as equações:

$$\begin{aligned} E\alpha(\vec{k}) &= -t \left(1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} \right) \beta(\vec{k}) \\ E\beta(\vec{k}) &= -t \left(1 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} \right) \alpha(\vec{k}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Que facilmente podem ser reescritas, definindo $f(\vec{k}) = -t(1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2})$

$$E \begin{pmatrix} \alpha(\vec{k}) \\ \beta(\vec{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & f(\vec{k}) \\ f^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha(\vec{k}) \\ \beta(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

E assim obter a equação para as auto energias

$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right)} \quad (2.9)$$

onde o sinal positivo se aplica à banda superior π^* e o sinal menos se aplica à banda inferior π . Também é evidente que o espectro é simétrico com respeito ao zero de energia, como se vê na Figura 2.5. Vê-se ainda um zoom para baixas energias, onde se aprecia que a dispersão é linear e não parabólica nessa região. O nível de Fermi encontra-se justamente na energia $E = 0$, já que se têm dois elétrons por célula unitária significando que a primeira banda está totalmente preenchida.

O zero de energia acontece nos pontos K e K' (definidos na Equação 2.4). Fazendo uma expansão em série perto de esses pontos ($f(\vec{K} + \vec{q}) = f(\vec{K}) + \vec{q} \cdot \vec{\nabla} f(\vec{K})$) observamos

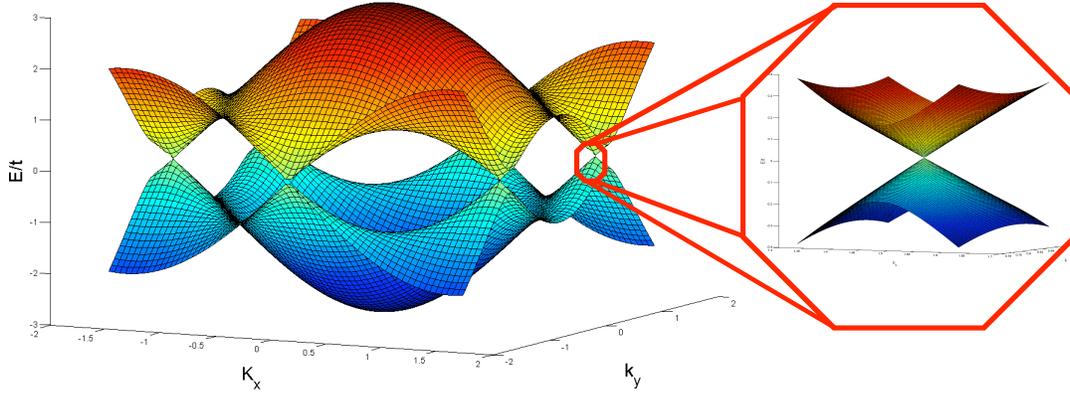


Figura 2.5: Bandas de energia com zoom perto do zero de energia.

de fato que a relação de dispersão é linear, próprio de partículas relativísticas. Por isso estes pontos são chamados de pontos de Dirac e são muito importantes na descrição das propriedades eletrônicas, para baixas energias, no grafeno:

$$E = \hbar v_F \sqrt{q_x^2 + q_y^2} = \pm \hbar v_F |\vec{q}| \quad (2.10)$$

onde \vec{q} é o momento relativo desde os pontos K ou K' e $\hbar v_F = \frac{3ta}{2} \approx 10^6 m/s$ é a velocidade de Fermi que é constante. Mas não é só a relação de dispersão linear que é própria de partículas relativísticas a função de onda também vai obedecer a equação de Dirac [13, 37].

2.4 Bordas armchair e zigzag

Se cortarmos uma folha infinita de grafeno, podem ser obtidos dois tipos de bordas (Figura 2.6). Cortando pelo eixo indicado como x na Figura 2.6, vamos obter a borda tipo armchair e cortando pelo eixo y vamos obter a borda tipo zigzag. Na Figura 2.6 são mostradas nanofitas com os dois tipos de bordas, onde mostram-se a nova célula unitária e os novos vetores de rede ($\vec{a}_a = (3a, 0)$ e $\vec{a}_z = (0, \sqrt{3}a)$). Da Figura 2.6 também pode-se observar que a borda zigzag só tem um átomo mais externo, no caso

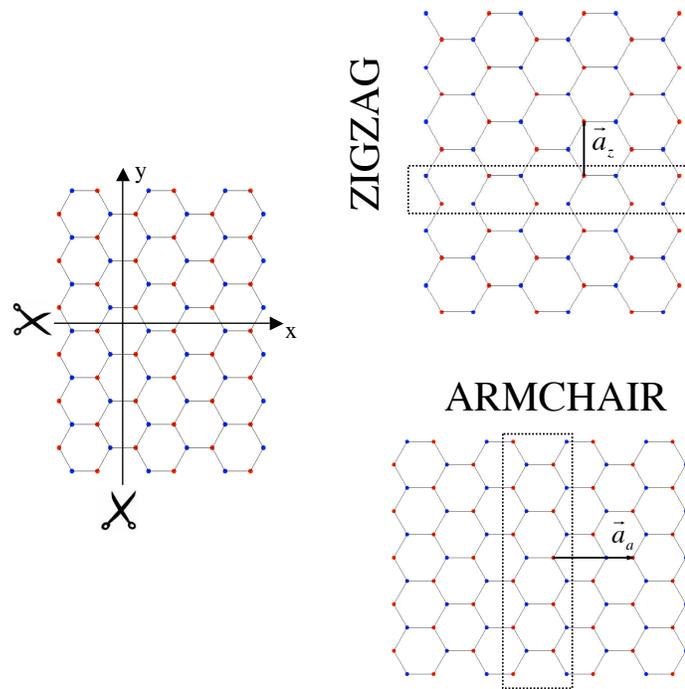


Figura 2.6: Bordas armchair e zigzag.

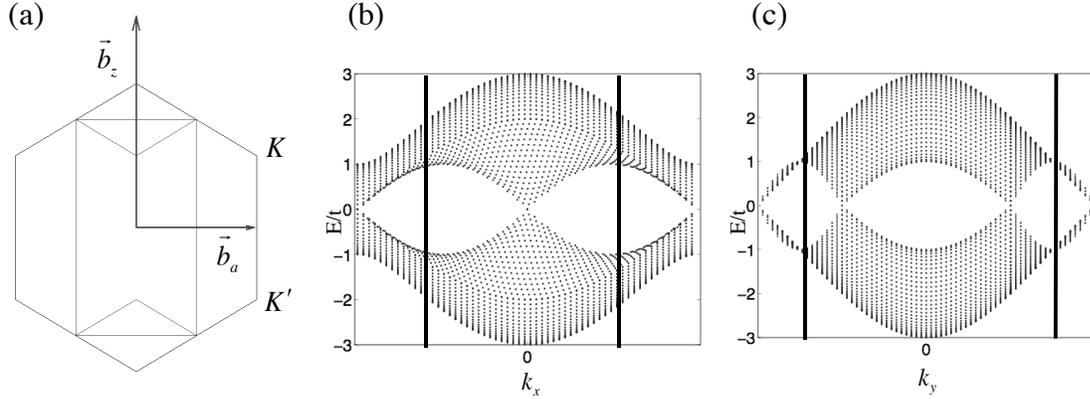


Figura 2.7: (a) Primeira zona de Brillouin para as nanofitas com bordas armchair e zigzag. (b) Projeção da estrutura de bandas para o eixo armchair. (c) Projeção da estrutura de bandas para o eixo zigzag.

mostrado átomo da subrede B na borda da esquerda e átomo da subrede A na borda da direita, enquanto para as bordas armchair têm-se dois átomos mais externos que são de subredes diferentes.

Numa primeira aproximação, as propriedades eletrônicas das nanofitas com os diferentes tipos de bordas poderiam ser obtidas da projeção da estrutura de bandas da folha infinita (ver Figura 2.5) no eixo k_x para as bordas armchair e no eixo k_y para as bordas zigzag [26]. Na Figura 2.7a mostra-se como a primeira zona de Brillouin hexagonal se dobra em um retângulo. Mostra-se também \vec{b}_a e \vec{b}_z que são os vetores da rede recíproca para as nanofitas com bordas armchair e zigzag respectivamente. Pelo dobramento da zona de Brillouin e a projeção no eixo \vec{b}_a os pontos K e K' vão aparecer em $k = 0$ para as nano fitas com bordas armchair. A projeção no eixo \vec{b}_z vai levar o ponto K para $k = 2\pi/3$ e K' para $k = -2\pi/3$ para as nano fitas com bordas zigzag. Na Figura 2.7b e 2.7c observa-se a projeção para os diferentes eixos e vê-se a dispersão linear nos pontos previsto pelo dobramento da zona de Brillouin. Já que a zona de Brillouin da folha infinita é maior do que a zona das nanofitas, as linhas na projeção estão indicando o tamanho verdadeiro da zona da nanofita ou que fica para fora teria que ser dobrado para dentro da zona.

2.4.1 Método tight-binding e estados de borda

Para obter a estrutura de bandas para as nanofitas vamos usar o método tight-binding, para isso definimos a célula unitária como a caixa de linha tracejada da Figura 2.8a. Cada célula tem $2N$ átomos, onde N é o número de linhas zigzag para a nanofita zigzag e o número de linhas de dímero para as nanofitas armchair. Nos painéis da direita de Figura 2.8 encontra-se também a representação das nanofitas na rede tijolo à vista, que é um equivalente topológico da rede hexagonal [38]. Como se pode ver, as linhas zigzag são esticadas mas os vetores de rede ($|\vec{a}_z| = \sqrt{3}a$, $|\vec{a}_a| = 3a$) e a área de um hexágono ($A = 3\sqrt{3}a^2/2$) não mudam. Esta rede topologicamente equivalente será particularmente útil para estudar as propriedades eletrônicas das nano estruturas de grafeno na presença do campo magnético [39].

Da Figura 2.8a pode-se escrever o Hamiltoniano para a nanofita zigzag, onde M é o número de células unitárias:

$$H = -t \sum_{m,n}^{M,N} \{ |a, m, n\rangle \langle b, m - 1/2, n| + |a, m, n\rangle \langle b, m, n + 1| + |a, m, n\rangle \langle b, m + 1/2, n| + h.c. \} \quad (2.11)$$

A função de onda se escreve como:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{m,n}^{M,N} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \{ \alpha(\vec{k}, n) |a, m, n\rangle + \beta(\vec{k}, n) |b, m, n\rangle \} \quad (2.12)$$

Onde $|a(b), m, n\rangle$ é o orbital $2p_z$ no átomo da subrede $A(B)$ que está na posição n da célula unitária m definida pelo vetor $\vec{R}_m = m\vec{a}_z$. Como só se tem simetria translacional no eixo zigzag as constantes α e β vão ser função de \vec{k} e n . Seguindo o mesmo procedimento da Equação 2.7 se obtém:

$$\begin{aligned} E\alpha(k, n) &= -t \{ \beta(k, n) 2\cos\left(\frac{ka_z}{2}\right) + \beta(k, n + 1) \} \\ E\beta(k, n) &= -t \{ \alpha(k, n) 2\cos\left(\frac{ka_z}{2}\right) + \alpha(k, n - 1) \} \end{aligned} \quad (2.13)$$

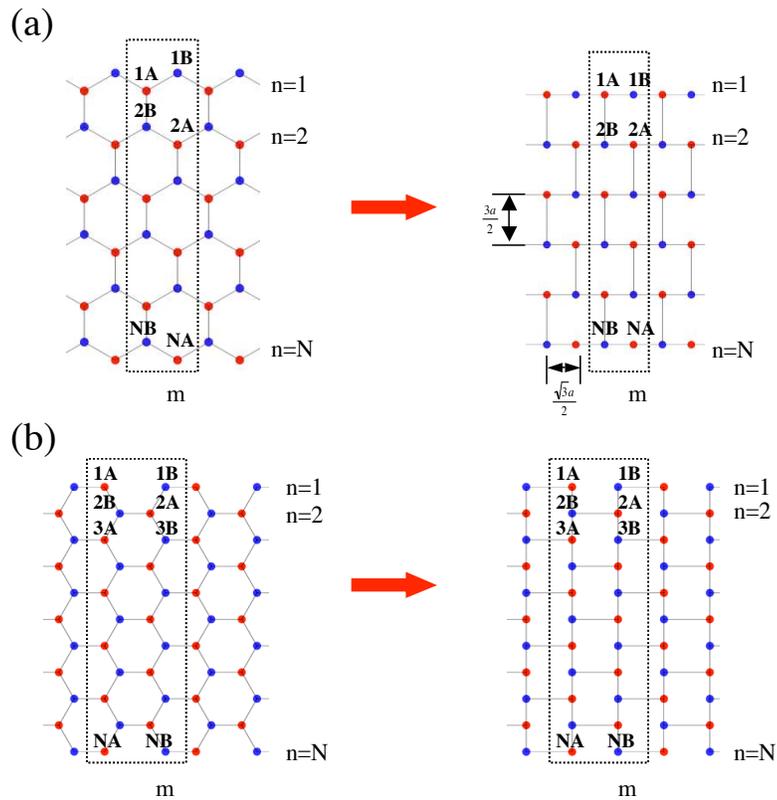


Figura 2.8: O retângulo de linha tracejada representa a célula unitária usada para calcular a estrutura de bandas para: (a) Esquerda - nano fita zigzag. Direita - nano fita zigzag na representação de rede tijolo à vista. (b) Esquerda - nano fita armchair. Direita - nano fita armchair na representação de rede tijolo à vista

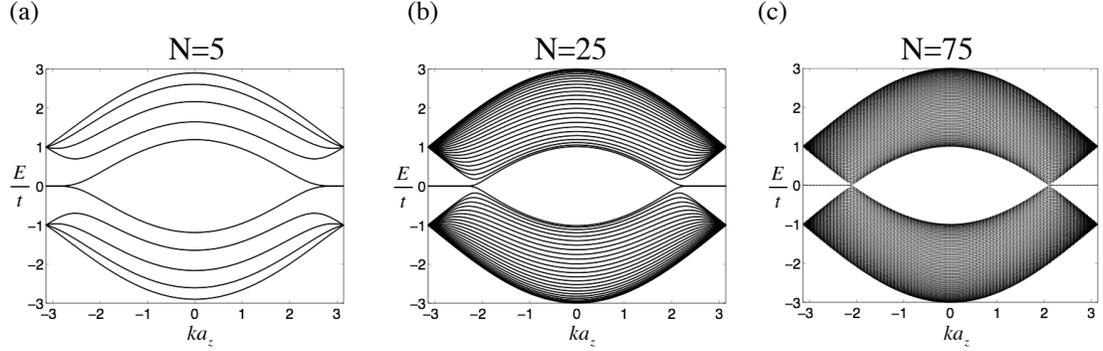


Figura 2.9: Estrutura de bandas para nano fitas zigzag de diferentes larguras (a) $N=5$, (b) $N=25$ e (c) $N=75$

Com as condições de contorno $\alpha(k, 0) = 0$ e $\beta(k, N + 1) = 0$, as equações 2.13 são resolvidas numericamente para obter a estrutura de bandas para nano fitas zigzag de diferentes larguras, como se observa na Figura 2.9, observa-se claramente nesta figura que as nano fitas zigzag são metálicas, a banda de condução e a banda de valência se tocam em dois pontos, como foi previsto da dobradura da zona de Brillouin, mas uma discrepância notável surge: uma banda plana no nível de Fermi ($E/t = 0$) aparece e se torna mais plana nas regiões de $2\pi/3 < k < \pi$ e $-2\pi/3 > k > -\pi$ assim quanto a nanofita fica mais larga. Esta banda é originada pelos estados de borda [13, 26, 27] como veremos.

Para estudar a nova banda plana no nível de Fermi, vamos fixar $E = 0$ na Equação 2.13 [13] e resolver as equações para obter uma expressão para as constantes α e β em cada sítio da rede:

$$\begin{aligned}\alpha(k, n - 1) &= \left[-2\cos\left(\frac{ka_z}{2}\right) \right]^{N-n+1} \alpha(k, N) \\ \beta(k, n + 1) &= \left[-2\cos\left(\frac{ka_z}{2}\right) \right]^n \beta(k, 1)\end{aligned}\tag{2.14}$$

Para que a função de onda possa convergir em cada sítio da rede de uma folha semi-

infinita é necessário que $|2\cos(\frac{ka_z}{2})| \leq 1$. Esta condição define uma região de possíveis valores $2\pi/3 \leq |ka_z| \leq \pi$, como foi visualizado na Figura 2.9. Porém, o mais interessante é calcular $ka_z = \pi$ na Equação 2.14 o que leva a que a função de onda fique totalmente localizada na borda zigzag, apenas $\alpha(k, N)$ e $\beta(k, 1)$ são diferentes de zero. Quando o valor de ka_z muda de π para $2\pi/3$, a função de onda penetra gradualmente a nano fita, mas sempre decaindo de uma linha zigzag para outra por um fator de $-2\cos(\frac{ka_z}{2})$ o que vai gerar um perfil de um decaimento exponencial para nano fitas muito largas [27].

Da Figura 2.8b pode-se escrever o Hamiltoniano para a nano fita armchair como:

$$H = -t \sum_{m,n}^{M,N} \{ |a, m, n\rangle \langle b, m - 1/2, n| + |a, m, n\rangle \langle b, m, n - 1| + |a, m, n\rangle \langle b, m, n + 1| + h.c. \} \quad (2.15)$$

que seguindo o procedimento igual ao feito com as nano fitas zigzag permite obter a equação:

$$\begin{aligned} E\alpha(k, n) &= -t\{\beta(k, n)e^{-i\frac{ka_a}{2}} + \beta(k, n - 1) + \beta(k, n + 1)\} \\ E\beta(k, n) &= -t\{\alpha(k, n)e^{i\frac{ka_a}{2}} + \alpha(k, n - 1) + \alpha(k, n + 1)\} \end{aligned} \quad (2.16)$$

que junto com as condições de contorno $\alpha(k, 0) = 0$, $\beta(k, 0) = 0$, $\alpha(k, N + 1) = 0$ e $\beta(k, N + 1) = 0$ podem ser resolvidas para obter a estrutura de bandas de Figura 2.10

É evidente que o sistema é metálico ou semiconductor dependendo da largura da nanofita, como se vê na Figura 2.10a e 2.10c onde o sistema é metálico e na Figura 2.10b onde o sistema desenvolve um gap de energia para $ka_a = 0$. Este comportamento pode ser estudado propondo como solução analítica em $ka_a = 0$: $\alpha(k, n) = A\sin(\frac{p\pi}{N+1}n)$ e $\beta(k, n) = B\sin(\frac{p\pi}{N+1}n)$ onde $p = 1, 2, \dots, N$ e A e B são constantes [40]; substituindo na equação 2.16 obtemos o valor das auto energias no centro da zona de Brillouin:

$$E = \pm \left\{ 1 + 2\cos\left(\frac{p\pi}{N+1}\right) \right\} \quad (2.17)$$

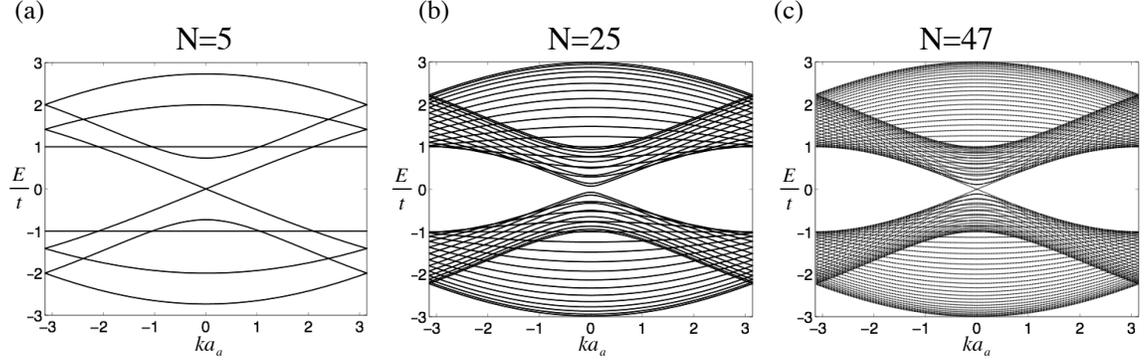


Figura 2.10: Estrutura de bandas para nano fitas armchair de diferentes larguras (a) $N=5$, (b) $N=25$ e (c) $N=47$

que para o caso metálico ($E = 0$) vai levar à relação $\frac{p\pi}{N+1} = \frac{2\pi}{3}$, fixando assim as larguras $N = 3m - 1$ (m inteiro), para as quais as nano fitas armchair são metálicas [26, 40].

Como foi mostrado, os dois tipos de bordas (zigzag e armchair) mudam de forma não trivial as propriedades eletrônicas das nanofitas. Estas novas propriedades não poderiam ser previstas com uma simples projeção sobre os eixos zigzag ou armchair. Outra aproximação ao problema, diferente do método tight-binding mostrado até agora é usar a equação de Dirac como foi feito em [41]. Cálculos ab initio mostraram que, para as nanofitas com bordas zigzag, aparecem gaps devido à magnetização das bordas [42].

2.5 Tight binding na presença de campo magnético

No modelo Tight-binding o efeito do campo magnético é incorporado com a substituição de Peierls que é uma fase complexa no parâmetro de hopping t entre os sítios i e j [3, 43]

$$t_{i,j} = |t| \exp\left(i \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_i^j \vec{A} \cdot d\vec{l}\right) \quad (2.18)$$

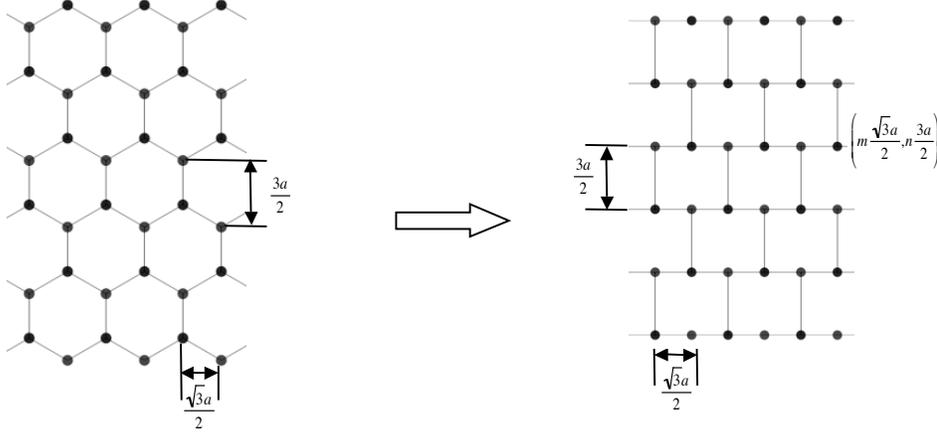


Figura 2.11: (Esquerda) Rede hexagonal. (Direita) Rede tijolo à vista.

Onde Φ_o é o quantum de fluxo magnético e \vec{A} é o vetor potencial magnético e seu valor depende do calibre usado, neste caso vamos usar o calibre de Landau $\vec{A} = (-By, 0)$. Para calcular a integral de linha é importante utilizar a rede tijolo à vista [38] como se vê na Figura 2.11, que facilita os cálculos já que qualquer sitio na rede pode-se escrever como: $(m\frac{\sqrt{3}a}{2}, n\frac{3a}{2})$ levando a:

$$t_{m,m\pm 1} = |t| \exp\left(i\frac{2\pi}{\Phi_o} \int_m^{m\pm 1} -By dx\right) = |t| \exp\left(i\frac{2\pi}{\Phi_o} (-Bn\frac{3a}{2})(\pm\frac{\sqrt{3}a}{2})\right) \quad (2.19)$$

$$t_{m,m\pm 1} = |t| \exp\left(\mp in\pi\frac{\Phi}{\Phi_o}\right)$$

onde Φ é o fluxo magnético numa plaqueta hexagonal de área $A_{hex} = 3\sqrt{3}a^2/2$ que é exatamente igual ao fluxo magnético em uma plaqueta retangular da rede tijolo à vista. Seguindo o mesmo procedimento obtém-se o valor de $t_{n,n\pm 1} = |t|$. Para maior detalhe o leitor pode consultar [44] para a rede quadrada ou [45] para a rede hexagonal.

O Hamiltonio da equação 2.5 pode ser rescrito substituindo os índices i e j pelas coordenadas $(m\frac{\sqrt{3}a}{2}, n\frac{3a}{2})$ e incluído a substituição de Peierls

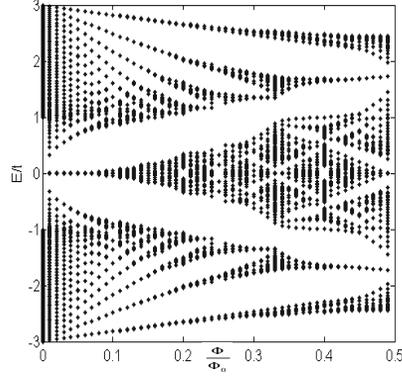


Figura 2.12: Espectro de energia como função do fluxo magnético

$$H = -t \sum_{m,n} \{ e^{\mp i n \pi \frac{\Phi}{\Phi_0}} |m, n\rangle \langle m \pm 1, n| + |m, n\rangle \langle m, n \pm 1| \} \quad (2.20)$$

Adicionalmente temos que levar em consideração as condições de contorno periódicas que para o calibre usado podem-se escrever como:

$$t(n + L_y) = |t| \exp \left(i(n + L_y) \pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) = t(n) \exp \left(i L_y \pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (2.21)$$

define-se assim os valores possíveis de campo magnético $\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{2}{L_y} j$ sendo j um inteiro.

O espectro da Figura 2.12, obtido da diagonalização de equação 2.20 para diferentes fluxos magnéticos, mostra a simetria elétron-buraco e a formação dos níveis de Landau, que no limite contínuo, isso é para baixos fluxos magnéticos, são proporcionais a raiz do fluxo magnético [2, 13, 45].

Capítulo **3**

Transporte eletrônico e o formalismo das funções de Green

Medidas de transporte de elétrons em grafeno têm revelado que o comprimento de coerência de fase é da ordem de alguns microns [46] o que permite utilizar a aproximação de Landauer-Büttiker para calcular a condutância e a corrente. Nesse formalismo a grandeza mais importante a calcular é a transmissão, grandeza que pode ser calculada usando as funções de Green. O método das funções de Green é especialmente útil quando se utiliza a representação dos sítios da rede, já que permite incluir desordem e campo magnético de uma maneira fácil e natural.

3.1 Formalismo de Landauer-Büttiker

A metodologia, geralmente, usada para estudar o transporte eletrônico em dispositivos ou estruturas de dimensões menores que o comprimento de coerência de fase é o formalismo de Landauer-Büttiker [47, 48]. O esquema usado é mostrado na Figura 3.1, onde contatos semi-infinitos estão ligados ao dispositivo, que atua como uma região de espalhamento para os elétrons, o que leva a escrever a condutância da amostra como:

$$G(E) = \frac{2e^2}{h} T(E) \quad (3.1)$$

onde E é a energia e T é a transmissão, que está relacionada com a probabilidade de transmissão do elétron pelo dispositivo. Os valores da transmissão podem ser escritos

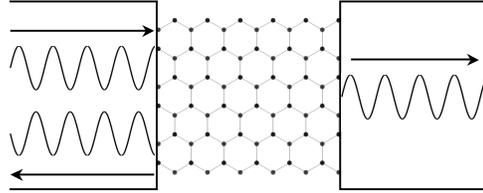


Figura 3.1: Configuração típica para o formalismo de Landauer-Büttiker. Dois reservatórios estão ligados através de contatos semi-infinitos a um dispositivo com coeficiente de transmissão $T(E)$.

como as somas de probabilidades de transmissão $T_{pq} = \sum_{m,n} |t_{mn}^{pq}|^2$, $|t_{mn}^{pq}|^2$ é a probabilidade de que um elétron que entrou no dispositivo pelo contato q no canal n saia do dispositivo pelo contato p e no canal m . Para definir os fluxos de ondas transmitidas e refletidas é importante que se tenha coerência de fase, motivo pelo qual os contatos semi-infinitos têm que ser invariantes na direção do fluxo de elétrons.

A relação de reciprocidade para a transmissão implica que $T_{pq}(+B) = T_{qp}(-B)$, no entanto, para um dispositivo com dois contatos, como se mostra na Figura 3.1: $T_{12}(+B) = T_{12}(-B)$ indicando que o sistema é simétrico com respeito à reversão do tempo mesmo na presença de campo magnético [47].

Na aproximação de Landauer-Büttiker o transporte eletrônico em sistemas mesoscópicos se reduz a calcular a transmissão do dispositivo, para esse fim pode-se usar a equação de Caroli [47, 49, 50]:

$$T_{pq} = Tr [\Gamma_p G_{pq}^r \Gamma_q G_{qp}^a] \quad (3.2)$$

Onde Tr é o traço de uma matriz, $G_{pq}^{r(a)}$ é a função de Green retardada (avanzada) entre os contatos $p(q)$ e $q(p)$, $\Gamma_{p(q)} = i [\Sigma p(q) - \Sigma^\dagger p(q)]$, sendo $\Sigma p(q)$ a autoenergia do

contato $p(q)$. Para sistemas com simetria de reversão do tempo, tem-se $G_{qp}^a = [G_{pq}^r]^\dagger$

3.2 Funções de Green da rede

O operador função de Green, G , pode ser definido como [47, 48, 51]:

$$[E - H]G = 1 \quad (3.3)$$

o qual tem a solução formal $G = [E - H]^{-1}$ que esta definida para todos os valores de energia E , exceto para as auto energias do Hamiltoniano H . A fim de superar esse inconveniente, o operador da função de Green é definido através do limite:

$$G^\pm = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{E - H \pm i\eta} \right] \quad (3.4)$$

onde η está definido como um número infinitesimal inteiro positivo. Os sinais positivos e negativos representam escolhas diferentes para evitar os pólos da equação $G = [E - H]^{-1}$ e levam a soluções de causalidades diferentes. $G^+ = G^r$ é conhecida como a solução retardada e corresponde à solução causal. $G^- = G^a$ é conhecida como a solução avançada e corresponde à solução anticausal.

No nosso caso, o Hamiltoniano H representa o dispositivo (região de espalhamento) unido com os dois contatos semi-infinitos, como se vê na Figura 3.2a. Este Hamiltoniano é representado no formalismo tight-binding com interação entre primeiros vizinhos, usando um orbital por sítio como:

$$H = \sum_{m,n} E_{m,n} \{|m, n\rangle\langle m', n'| - \sum_{m,n} t_{m,n;m',n'} |m, n\rangle\langle m', n'| \} \quad (3.5)$$

onde m é o índice de sítio na direção longitudinal e n é o índice de sítio na direção transversal. O contato da esquerda está definido para $-\infty \leq m \leq 0$, o dispositivo se encontra entre $1 \leq m \leq M$ e o contato da direita para $m \geq M + 1$. O número de sítios na direção transversal é N e por simplicidade vamos usar o mesmo valor para os contatos e o dispositivo. Define-se então, $\langle m, n|G|m', n'\rangle = \langle m|G(n, n')|m'\rangle = G_{mm'}$ como a função de Green entre a fatia (coluna) m' e a fatia (coluna) m .

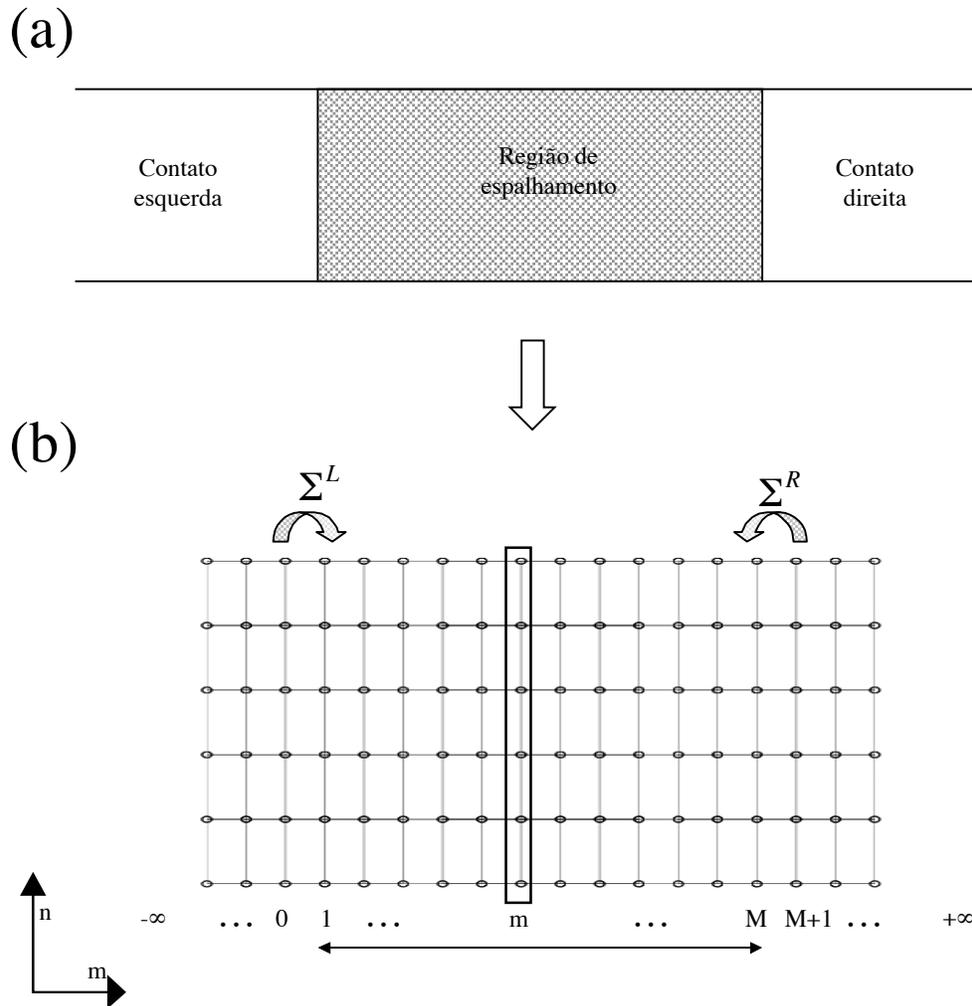


Figura 3.2: (a) Representação (2D) do dispositivo (Região de espalhamento) unido com os contatos semi-infinitos. (b) Sistema dispositivo-contatos discretizado

3.3 Auto-energias e a eliminação dos contatos

Ainda não se ganhou muita coisa já que os contatos são semi-infinitos e não é possível substituir o Hamiltoniano 3.5 na Equação 3.4 e inverter para obter a função de Green. Uma grande simplificação é obtida se o Hamiltoniano 3.5 reescreve-se como:

$$H = H_D + H_L + V_{LD} + V_{DL} + H_R + V_{DR} + V_{RD} \quad (3.6)$$

H_D é o Hamiltoniano do dispositivo, H_L é o Hamiltoniano do contato da esquerda, H_R é o Hamiltoniano do contato da direita, V_{LD} é o acoplamento entre o contato da esquerda e o dispositivo e V_{DL} é seu conjugado hermítico, V_{DR} é o acoplamento entre o dispositivo e o contato da direita e V_{RD} é seu conjugado hermítico. Usando esta representação do Hamiltoniano podemos substituir na equação 3.3 para obter:

$$\begin{pmatrix} E - H_L & -V_{LD} & 0 \\ -V_{DL} & E - H_D & -V_{DR} \\ 0 & -V_{RD} & E - H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_L & G_{LD} & G_{LR} \\ G_{DL} & G_D & G_{DR} \\ G_{RL} & G_{RD} & G_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Multiplicando a segunda fila pela segunda coluna obtemos três equações:

$$(E - H_L)G_{LD} - V_{LD}G_D = 0 \quad (3.8)$$

$$-V_{DL}G_{LD} - (E - H_D)G_D - V_{DR}G_{RD} = I \quad (3.9)$$

$$-V_{RD}G_D + (E - H_R)G_{RD} = 0 \quad (3.10)$$

Obtendo $G_{LD} = (E - H_L)^{-1}V_{LD}G_D$ que usando a definição das funções de Green se reescreve como $G_{LD} = G_L V_{LD} G_D$, $G_{RD} = G_R V_{RD} G_D$ e $G_D = [E - H_D - V_{DL} G_L V_{LD} - V_{DR} G_R V_{RD}]^{-1}$. Definimos então a auto-energia de esquerda como:

$$\Sigma^L = V_{DL} G_L V_{LD} \quad (3.11)$$

e a auto-energia de direita como:

$$\Sigma^R = V_{DR}G_RV_{RD} \quad (3.12)$$

O que permite facilmente obter o valor da função de Green do dispositivo como [47]:

$$G_D = [E - H_D - \Sigma^L - \Sigma^R]^{-1} \quad (3.13)$$

Aparentemente não foi feito um grande avanço, pois para calcular as auto-energias precisamos das funções de Green dos contatos e para isso temos que inverter uma matriz infinita, mas esse é um problema que vamos estudar no apêndice A. Por enquanto vamos supor que conhecemos G_L e G_R . Usando o Hamiltoniano tight-binding a primeiros vizinhos da Equação 3.5 numa rede quadrada como a mostrada na Figura 3.2b onde $M = 12$ e $N = 6$, a função de Green é calculada como:

$$G(E) = \begin{pmatrix} E - \tilde{h}_1 & -V & 0 & \dots & 0 \\ -V^\dagger & E - h_2 & -V & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & -V^\dagger & E - h_{11} & -V \\ 0 & \dots & 0 & -V^\dagger & E - \tilde{h}_{12} \end{pmatrix}^{-1} \quad (3.14)$$

onde cada bloco é uma matriz de dimensão $N \times N$ (6×6 neste caso), V é a matriz dos parâmetros de hopping horizontais, liga as diferentes fatias do dispositivo. Assumindo que os parâmetros de hopping horizontais t_x são diferentes dos parâmetros de hopping verticais t_y podemos escrever V como:

$$V = \begin{pmatrix} -t_x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t_x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t_x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t_x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t_x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t_x \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Se pode definir também a matriz h_m que é o Hamiltoniano das fatias individuais do dispositivo como:

$$h_m = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & -t_y & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t_y & \epsilon_2 & -t_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t_y & \epsilon_3 & -t_y & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t_y & \epsilon_4 & -t_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t_y & \epsilon_5 & -t_y \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t_y & \epsilon_6 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

No caso de incluir desordem, nos sítios, por exemplo, as diferentes matrizes h_m vão ser diferentes já que os valores ϵ_i vão mudar entre as diferentes fatias. A primeira e última fatia do dispositivo vão ser diferentes das outras já que incluem os efeitos dos contatos através das auto-energias, pelo que definimos:

$$\tilde{h}_1 = h_1 + \Sigma^L \quad (3.17)$$

$$\tilde{h}_M = h_M + \Sigma^R \quad (3.18)$$

Se conhecêssemos G_L e G_R poderíamos calcular as auto-energias e então calcular a função de Green do dispositivo usando 3.13 para obter a transmissão. No entanto, a inversão de uma matriz é numericamente custosa e limita as dimensões dos dispositivos a estudar. Além disso, para calcular a condutância não precisamos da função de Green completa, por exemplo, para o dispositivo da Figura 3.2 a transmissão entre a fatia $m = 1$ e a fatia $m = M$ se obtém como $T_{M1} = Tr \left[\Gamma_M G_{M1}^r \Gamma_1 G_{M1}^\dagger \right]$ e só precisaríamos de G_{M1}^r que é um bloco da função total.

3.4 Método recursivo das funções de Green da rede

O Método recursivo das funções de Green da rede [48, 52, 53, 54, 55], é muito útil para calcular a função de Green de sistemas grandes, compostos da união de seções individuais para as quais se conhece a função de Green g . A função de Green total pode ser obtida recursivamente, usando a equação de Dyson [56]:

$$G = g + gVG \quad (3.19)$$

Para o sistema da Figura 3.2, vemos que as diferentes fatias m correspondem às seções

individuais com $g_m = [E - h_m]^{-1}$, assim a cada etapa uma nova fatia é adicionada, usando equação de Dyson, até completar as M fatias do dispositivo original.

Para calcular G_{M1}^r , que é nosso objetivo, podemos usar recursivamente a equação de Dyson, percorrendo o dispositivo da esquerda para a direita $G_{11}^r \rightarrow G_{21}^r \dots G_{(M-1)1}^r \rightarrow G_{M1}^r$, gerando a família de funções de Green da esquerda ou $G_{M1}^{r(L)}$. Mas nada nos impede de percorrer o dispositivo da direita para a esquerda $G_{MM}^r \rightarrow G_{M(M-1)}^r \dots G_{M2}^r \rightarrow G_{M1}^r$ gerando a família de funções de Green da direita $G_{M1}^{r(R)}$.

3.4.1 Funções de Green da esquerda

Para percorrer o dispositivo pela esquerda, primeiro precisamos conhecer G_{11}^r que é facilmente obtida usando as equações 3.4 e 3.17

$$G_{11}^r = \frac{1}{[E + i\eta - h_1 - \Sigma^L]} \quad (3.20)$$

Todos os cálculos vão ser feitos com funções retardadas, assim que por simplicidade o superíndice r vai-se omitir nos cálculos. A fatia $m = 2$ tem que ser adicionada, como se mostra na Figura 3.3a, para isso vamos usar a equação de Dyson (3.19)

$$\langle 2|G|1 \rangle = \langle 2|g|1 \rangle + \sum_{\alpha,\beta} \langle 2|g|\alpha \rangle \langle \alpha|V|\beta \rangle \langle \beta|G|1 \rangle \quad (3.21)$$

Como não existem um propagador livre $\langle 2|g|1 \rangle$, e o hopping existe apenas entre a fatia 1 e a fatia 2

$$\begin{aligned} \langle 2|G|1 \rangle &= \langle 2|g|2 \rangle \langle 2|V|1 \rangle \langle 1|G|1 \rangle \\ G_{21} &= G_{22}V_{21}G_{11} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Onde $G_{22} \neq g_{22}$, já que $g_{22} = [E + i\eta - h_2]^{-1}$ é a função da fatia 2 isolada.

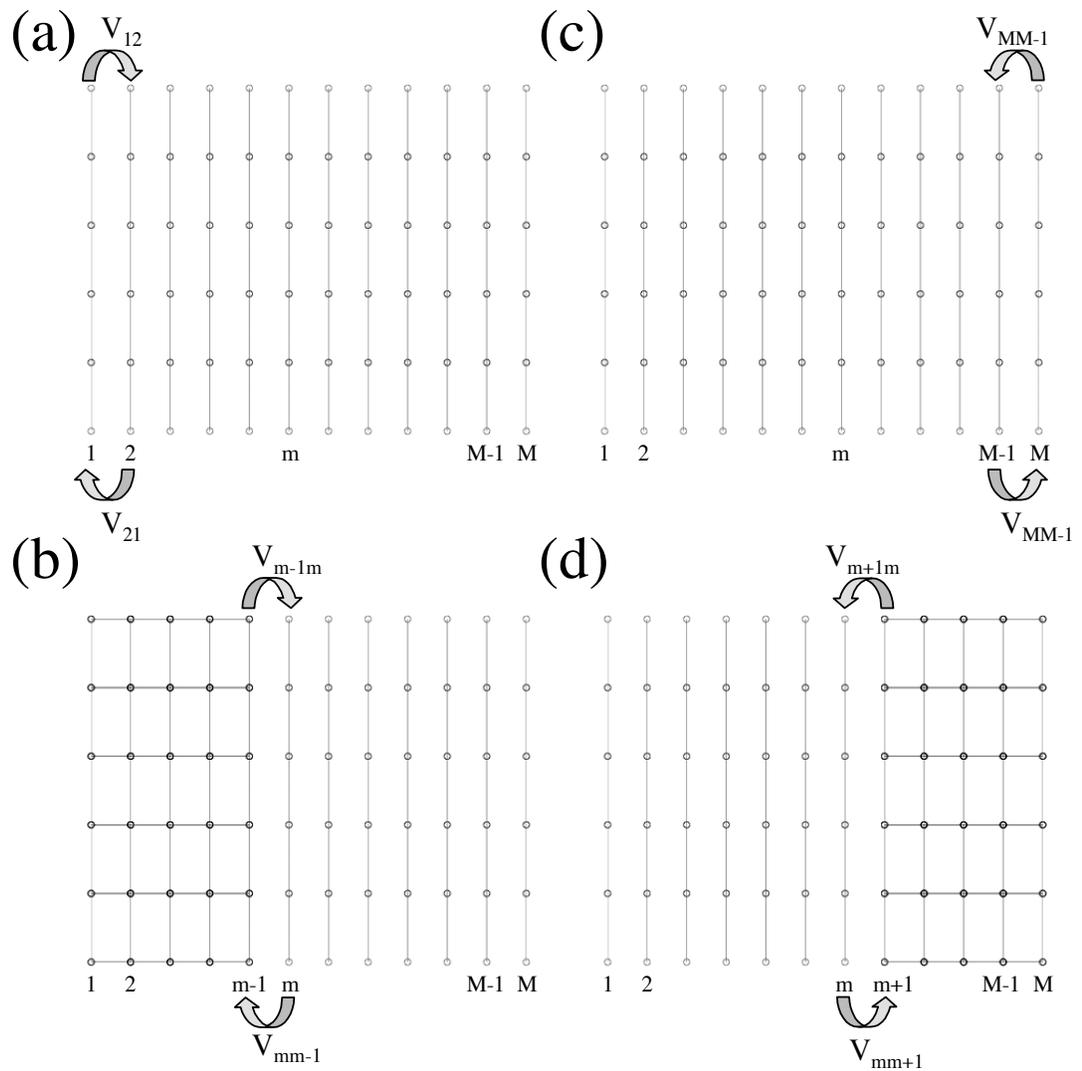


Figura 3.3: (a)(c) Dispositivo discretizado sem as ligações longitudinais. (b) percorrendo o dispositivo pela esquerda. (d) percorrendo o dispositivo pela direita.

$$\begin{aligned}\langle 2|G|2\rangle &= \langle 2|g|2\rangle + \sum_{\alpha,\beta} \langle 2|g|\alpha\rangle \langle \alpha|V|\beta\rangle \langle \beta|G|2\rangle \\ G_{22} &= g_{22} + g_{22}V_{21}G_{12}\end{aligned}\tag{3.23}$$

Seguindo o mesmo procedimento obtemos $G_{12} = G_{11}V_{12}G_{22}$ que é substituído na equação 3.23 para obter

$$\begin{aligned}G_{22} &= g_{22} + g_{22}V_{21}G_{11}V_{12}G_{22} \\ G_{22} &= \frac{g_{22}}{I - g_{22}V_{21}G_{11}V_{12}} \\ G_{22} &= \frac{1}{[E + i\eta - h_2 - V_{21}G_{11}V_{12}]}\end{aligned}\tag{3.24}$$

G_{22} é facilmente calculado e substituído na equação 3.22 para obter a função de Green G_{21} , que permite continuar, seguindo o mesmo procedimento, com $G_{31} \dots \rightarrow \dots G_{m-1,1}$. Na Figura 3.3b se adiciona a fatia m obtendo-se

$$G_{mm} = [E + i\eta - h_m - V_{mm-1}G_{m-1m-1}V_{m-1m}]^{-1}\tag{3.25}$$

$$G_{m1} = G_{mm}V_{mm-1}G_{m-1,1}\tag{3.26}$$

Na última iteração, temos que lembrar a equação 3.18 que leva a:

$$G_{MM} = [E + i\eta - h_M - \Sigma^R - V_{MM-1}G_{M-1M-1}V_{M-1M}]^{-1}\tag{3.27}$$

$$G_{M1} = G_{MM}V_{MM-1}G_{M-1,1}\tag{3.28}$$

Com isso finalizaria o cálculo da função de Green G_{M1} , que foi obtida invertendo M vezes uma matriz de $N \times N$.

3.4.2 Funções de Green da direita

Para obter a família de funções de Green da direita, o dispositivo se percorre da direita para a esquerda. Começando na fatia M que é a primeira iteração, como se vê na Figura 3.3c calculamos:

$$G_{MM} = \frac{1}{[E + i\eta - h_M - \Sigma^R]} \quad (3.29)$$

usando a equação de Dyson (3.19), como foi feito para as funções de Green da esquerda, vamos colando as fatias vizinhas. Depois de $M - m$ iterações a fatia m é adicionada, como se vê na Figura 3.3d

$$G_{mm} = [E + i\eta - h_m - V_{mm+1}G_{m+1m+1}V_{m+1m}]^{-1} \quad (3.30)$$

$$G_{Mm} = G_{Mm+1}V_{m+1m}G_{mm} \quad (3.31)$$

e finalmente para a fatia 1 que é a ultima iteração

$$G_{11} = [E + i\eta - h_1 - \Sigma^L - V_{12}G_{22}V_{21}]^{-1} \quad (3.32)$$

$$G_{M1} = G_{M2}V_{21}G_{11} \quad (3.33)$$

3.4.3 Função de Green total

Embora o dispositivo se percorra pela direita ou pela esquerda vamos obter a função de Green G_{M1}^r , no entanto quando se calcula $G_{mm}^{r(L)}$ ou $G_{mm}^{r(R)}$ não se tem a função de Green total da fatia m , já que como se vê nas Figuras 3.3b e 3.3d a fatia só está ligada pela esquerda ou pela direita faltado informação do outro lado do dispositivo. A função de Green total se calcula usando, mais uma vez a equação de Dyson 3.19 e a Figura 3.4:

$$\begin{aligned} G_{mm} &= g_{mm} + g_{mm}V_{mm-1}G_{m-1m} + g_{mm}V_{mm+1}G_{m+1m} \\ G_{m-1m} &= G_{m-1m-1}V_{m-1m}G_{mm} \\ G_{m+1m} &= G_{m+1m+1}V_{m+1m}G_{mm} \end{aligned} \quad (3.34)$$

que leva a função de Green total definida como:

$$G_{mm} = \left[E + i\eta + V^\dagger G_{m-1m-1}^{(L)} V + V G_{m+1m+1}^{(R)} V^\dagger \right]^{-1} \quad (3.35)$$

Conhecer a função de Green total é importante no caso que se quer calcular a densidade de estados [47, 55]:

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} (\text{Tr} [G_D(E)]) \quad (3.36)$$

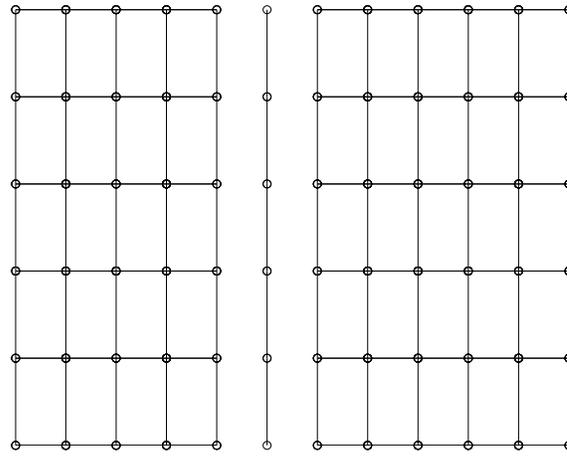


Figura 3.4: União da fatia m pela esquerda e pela direita para obter a função de Green total.

A densidade de estados se calcula da função de Green do dispositivo, a qual não conhecemos, mas podemos calcular o traço de G_{mm} para cada fatia obtendo assim depois de M iterações o traço total.

As ferramentas básicas das funções de Green da rede e o método recursivo para achá-las foi mostrado para a rede quadrada. A generalização para a rede hexagonal é direta, no entanto no apêndice B mostra-se as particularidades das funções de Green para o grafeno e seus dois tipos de bordas.

Capítulo **4**

Estados de borda internos e externos em anéis quânticos de grafeno: um estudo numérico

Neste capítulo, vamos analisar numericamente o espectro de energia em função do campo magnético B de pontos e anéis quânticos de grafeno, com foco na complexa evolução dos estados de borda [58]. Vamos explorar, também, os efeitos da interação entre os diferentes graus de liberdade como tamanho, geometria e tipo de borda sobre as propriedades eletrônicas dessas nanoestruturas. Consideramos, primeiro, pontos e anéis quânticos com forma triangular, hexagonal e de losango com bordas zigzag e armchair, depois consideramos pontos quânticos e anéis quânticos circulares, cujas bordas são desordenadas, misturando os dois tipos de bordas, como se observa na Figura 4.1. Nossa atenção se concentra no limite contínuo [59] dos espectros de energia, em função do fluxo magnético, dessas estruturas. Estados de borda aparecem, nos espectros, com energias entre os níveis de Landau (LLs) [60]. No entanto, a interação entre duas bordas diferentes, mostra diferentes estruturas locais (os anéis quânticos podem ser vistos como estruturas de grafeno com um antidot, que introduz uma borda interna ao sistema) levando a algumas sutilezas surpreendentes. Observamos que a presença do antidot introduz estados de borda adicionais, com uma evolução diferente já que as energias aumentam com o incremento do B . Para uma melhor compreensão desse comportamento, a densidade eletrônica desses estados são mapeados, e mostramos que os estados de borda que aumentam a energia com B estão localizados na borda interna do anel quântico. Desta forma, mostramos que os estados da borda interna e externa dão origem à formação de sub-bandas separadas por gaps de energia na região do espectro entre LLs. O anti-cruzamento de níveis, que define a sub-bandas, ocorre devido ao acoplamento entre os estados localizados nas bordas. A formação de sub-bandas é altamente influenciado pelas propriedades de simetria, e também pelo efeito de

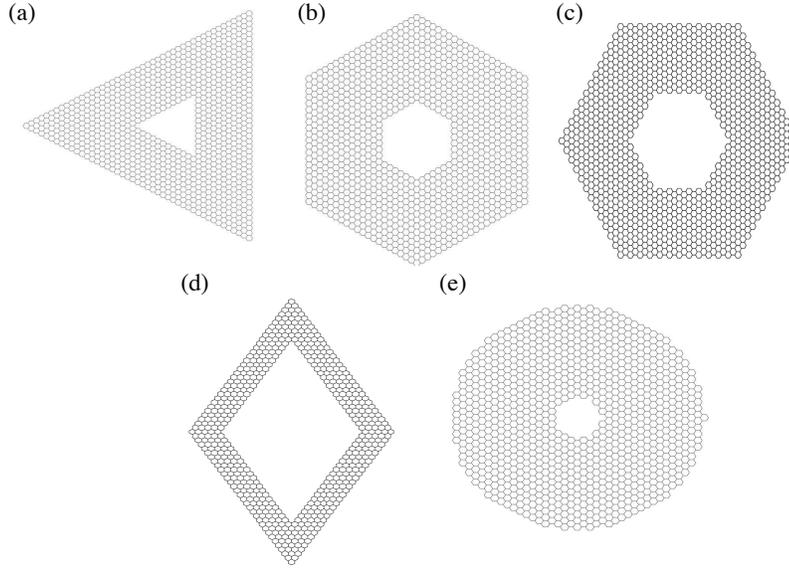


Figura 4.1: (a) Anel quântico triangular. (b) Anel quântico hexagonal com bordas zigzag. (c) Anel quântico hexagonal com bordas armchair. (d) anel quântico com forma de losango. (e) Anel quântico circular

tamanho, ou seja, a relação entre a largura do anel quântico e o comprimento magnético.

Nós usamos o modelo tight-binding para a rede hexagonal. Para considerar a geometria do anel quântico, a região central de átomos ausentes (antidot) é definida fixando o parâmetro de hopping a zero e as energias desses átomos iguais a um valor maior do que a faixa de energia dos espectros. O campo magnético B é definido usando o vetor potencial magnético $\vec{A} = (0, Bx)$ e os espectros vão ser calculados como função de Φ/Φ_o , onde Φ é o fluxo magnético numa plaqueta hexagonal e $\Phi_o = h/e$ é o quantum de fluxo magnético.

4.1 Estados de bordas em anéis quânticos de grafeno

4.1.1 Efeitos do antidot sobre o espectro de energia

Começamos calculando o espectro de energia da estrutura mostrada na Figura.4.2a: uma rede finita hexagonal formando um triângulo equilátero com bordas zigzag. Chamando de N_{out} o número de plaquetas hexagonais individuais ao longo de cada lado do triângulo, o número total de átomos de carbono neste tipo de estrutura é $N_{out}^2 + 4N_{out} + 1$

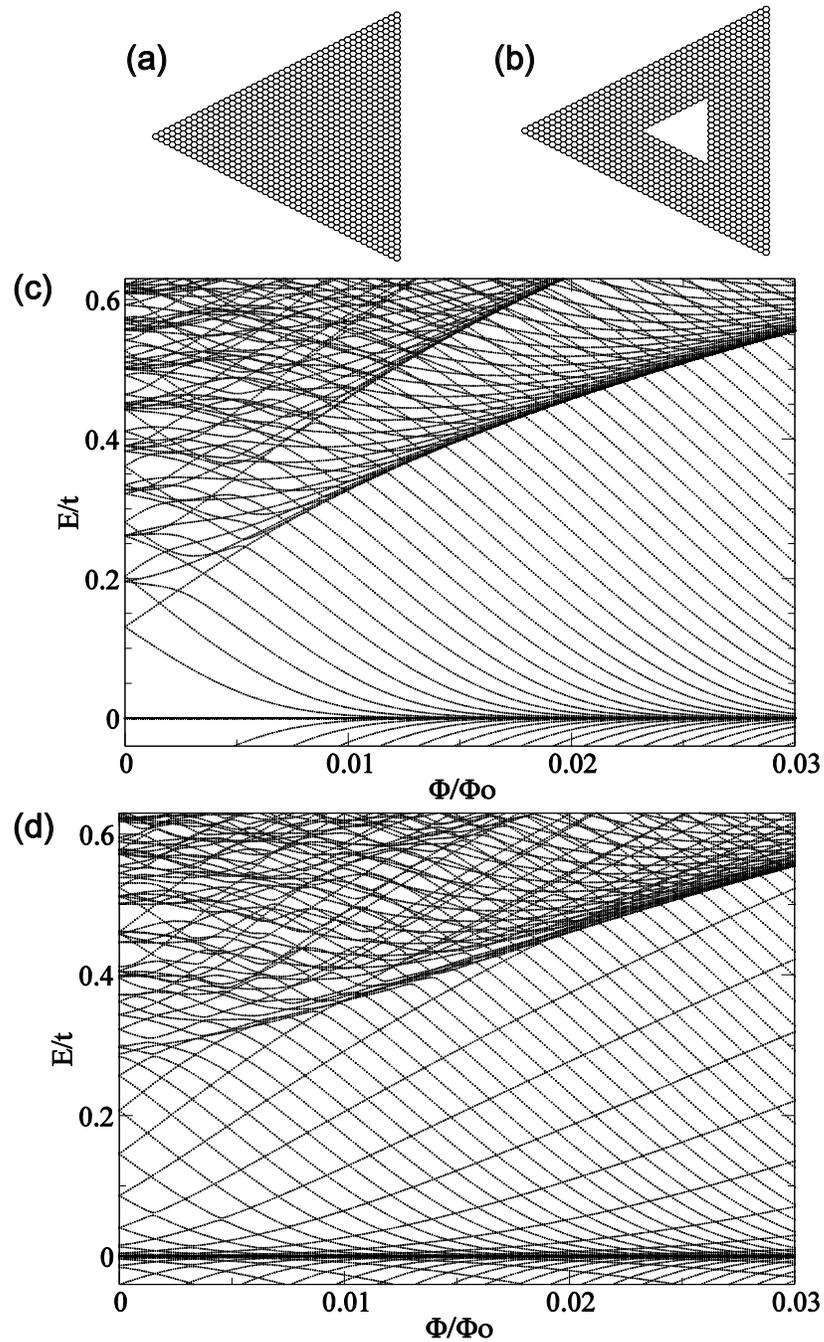


Figura 4.2: (a) Ponto quântico triangular com $N_{out} = 45$. (b) Anel quântico triangular com $N_{out} = 45$ e $N_{in} = 12$. (c) Espectro de energia em função do fluxo magnético para a estrutura em (a). (d) Espectro de energia em função do fluxo magnético para a estrutura em (b). Tomado de [58]

[68]. O espectro de energia para um ponto quântico triangular com $N_{out} = 45$ é plotado na Figura 4.2c em função do fluxo magnético. Pode-se observar claramente a formação dos LLs de baixa energia: $n = 0$ LL no zero de energia, e $n = +1$ e $n = +2$, com a sua dependência com a raiz quadrada do campo magnético, típica dos sistemas de grafeno (o espectro é simétrico em relação ao zero de energia, quando consideramos apenas interações entre primeiros vizinhos). Além disso, pode-se ver a presença dos estados de borda entre LLs consecutivos e observar a evolução desses estados com o fluxo magnético até se juntar no LL [60]. O comprimento do lado da estrutura triangular é dado por aN_{out} , onde $a=2.46\text{Å}$ é a constante de rede. Assim, para o caso aqui considerado de $N_{out} = 45$, o comprimento do lado do ponto triangular é ≈ 11 nm. Tomamos esta nanoestrutura como ponto de partida para desenvolver um anel quântico triangular, simplesmente considerando um buraco (antidot) triangular no meio dele (as bordas internas também são zigzag). Para definir o tamanho do antidot, chamamos N_{in} o número de hexágonos em cada lado do triângulo interno removido. O número total de átomos no anel quântico é $N_{out}^2 + 4(N_{out} - N_{in}) - N_{in}^2 + 6N_{in}$. Na Figura 4.2b mostra-se um anel quântico triangular com $N_{out} = 45$ e $N_{in} = 12$ e seu espectro de energia correspondente é mostrado na Figura 4.2d. Observando este espectro vemos que a presença do antidot dá origem a estados de borda adicionais, com uma evolução diferente em função do campo magnético: estados que sobem em energia quando o fluxo magnético aumenta. É também claro que, com a introdução do antidot, a formação dos LLs começa em campos magnéticos mais altos devido à interação entre os estados envolvidos da borda interna e externa.

Para analisar com mais detalhes como os níveis de energia dos estados de borda evoluem com o campo magnético, na Figura 4.3a ampliamos a escala de energia da Figura 4.2d focando na região de energias próximas de zero. Agora fica evidente a formação de sub-bandas de estados de borda, separadas por gaps de energia que ficam menores para campos maiores. Pode-se notar também que cada uma destas sub-bandas contém três níveis de energia.

4.1.2 Diferentes evoluções para os estados de borda interna e externa

Nas Figuras 4.3b -4.3d olhamos para as amplitudes das funções de onda de estados de borda específicos. A seta (b) no espectro da Figura 4.3a está apontando para um estado de borda, cuja energia diminui com o aumento de B . Este estado é mapeado na Figura 4.3b e, claramente, está localizado na borda externa do anel quântico triangular. Os raios dos círculos representados nesse mapeamento são diretamente proporcionais à amplitude da função de onda em cada sítio. Podemos observar uma distribuição

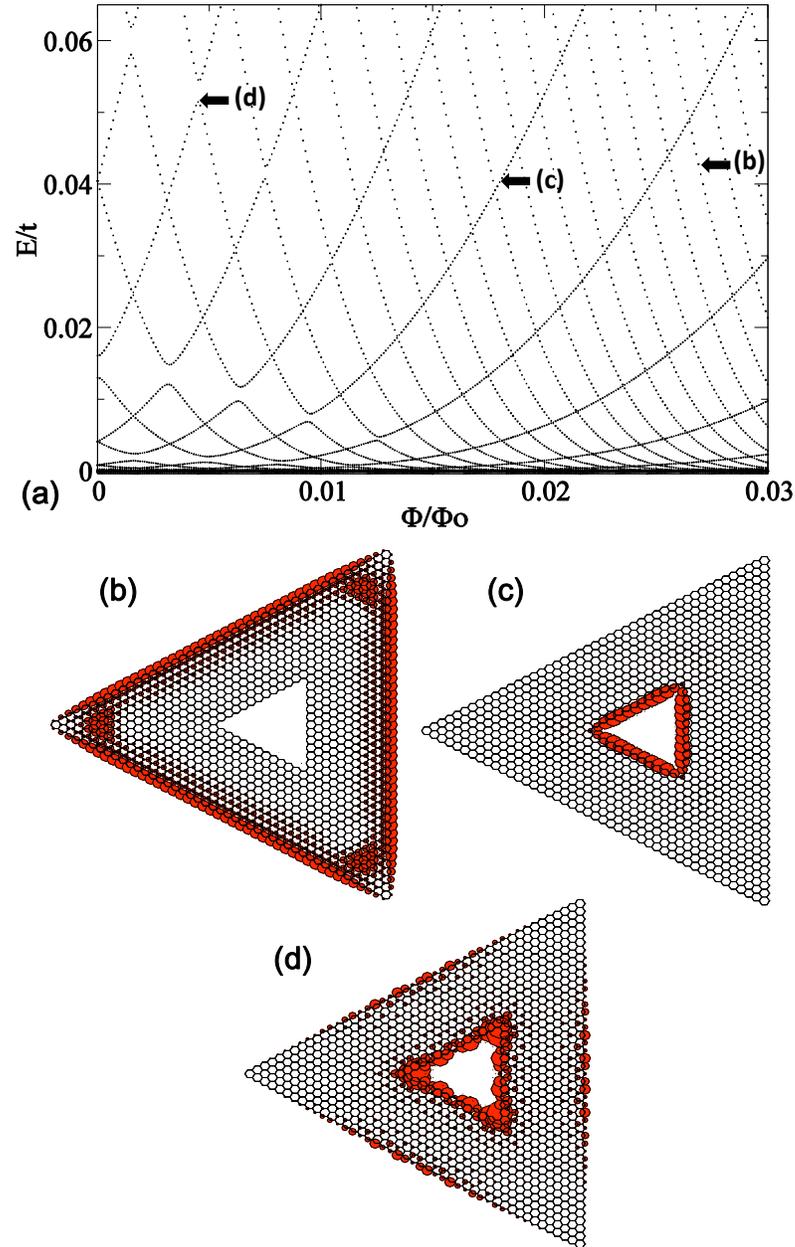


Figura 4.3: (a) Zoom na escala de energia do espectro mostrado na Figura 4.2d. [(b)-(d)] Distribuição de carga eletrônica para os estados de borda indicados pelas setas e as letras correspondentes no espectro. Três comportamentos típicos estão claramente definidos: (b) Estado cuja energia é reduzida com B e está localizado na borda externa (c) Estado cuja energia aumenta com B e está localizado na borda interna. (d) nos anti-cruzamentos as funções de onda estão distribuídas entre as duas bordas, indicando uma acoplamento entre ambas. Os raios dos círculos são proporcionais à amplitude da densidade de carga. Tomado de [58]

simétrica e quase-homogênea sobre as bordas, com maior concentração nos sítios mais externos (e sempre na mesma subrede, neste caso de bordas zigzag). Um acúmulo de alta densidade de carga também é observado próximo a cada vértice. A seta (c) na Figura 4.3a aponta para um dos estados que aumentam em energia com B , cuja função de onda está mapeada na Figura 4.3c. De acordo com a observação de que esses estados que sobem em energia só aparecem quando o antidot é considerado, e vemos que de fato eles correspondem a estados localizados na borda interna do anel quântico triangular. Sua densidade de carga eletrônica é homogeneamente distribuída ao longo dos sítios mais internos da borda interna com uma diminuição da amplitude quando se aproxima dos vértices.

Uma vez que os estados da borda interna e externa estão claramente identificados pela dependência com o campo magnético no espectro de energia, as origens desta dependência podem ser interpretadas dentro de um imagem semiclassica. As trajetórias semiclassicas dos estados da borda interna e externa estão confinadas à proximidade das bordas internas e externas do anel quântico. Enquanto o movimento clássico do centro das trajetórias dos estados de borda externos está na direção oposta do movimento ciclotronico [60], para os estados na borda interna está na mesma direção do movimento ciclotronico. O mesmo comportmanento pode ser observado com vacâncias em grafeno [59] dado que as vacâncias são os menores antidots.

Este sistema de anel quântico triangular tem uma simetria de rotação tripla. Os átomos mais externos nas bordas externas são todos da mesma subrede, exceto os três átomos localizados em cada vértice. Os átomos mais internos são todos da mesma subrede, incluindo os localizados nos vértice, e esta é uma diferença importante entre as bordas internas e externas no anel quântico triangular com bordas zigzag. A densidade de carga na borda interna também é modulada na subrede, mas com a densidade de carga predominantemente em uma subrede diferente da borda externa.

4.1.3 Acoplamento entre os estados da borda interna e externa

Uma observação interessante emerge do mapeamento da densidade de carga de um estado situado no anti-cruzamento, indicado no espectro da Figura 4.3a pela seta (d) e com a densidade de carga mostrada na Figura 4.3d. Pode-se observar que a função de onda tem amplitudes concentradas em ambas as bordas do anel quântico. Isso indica que um acoplamento entre os estados da borda interna e da borda externa está ocorrendo. Coerentemente com a imagem que os estados nas bordas se enxergam e ficam acoplados, observamos que, quanto maior o fluxo magnético, menores são os gaps de energia entre as sub-bandas. Isso pode ser atribuído ao fato de que com o aumento do

fluxo magnético Φ/Φ_o o comprimento magnético l_B dos estados fica menor, reduzindo as chances de acoplamento.

Para uma comparação mais quantitativa, a largura (a distância entre as bordas interna e externa) do anel quântico triangular que estamos considerando ($N_{out} = 45$ e $N_{in} = 12$) é $24,1 \text{ \AA}$ e o comprimento magnético $l_B = \sqrt{\hbar/eB} = 0.913 \text{ \AA}/\sqrt{\Phi/\Phi_o}$. Desta forma, para um fluxo $\Phi/\Phi_o = 0.02$ fluxo para o qual não existem gaps de energia visíveis no espectro da Figura 4.3a, temos $l_B = 6.46 \text{ \AA}$. A redução do fluxo, por exemplo, para $\Phi/\Phi_o = 0.01$ fluxo onde gaps de energia já começam a aparecer, o comprimento magnético é $l_B = 9.13 \text{ \AA}$. Para $\Phi/\Phi_o = 0.005$, região onde os gaps de energia estão claramente definidos, temos $l_B = 12.9 \text{ \AA}$, valor que corresponde aproximadamente a metade da largura do anel quântico triangular, e assim compatível com o sugerido acoplamento entre os estados da borda externa e interna.

Lembramos o fato de que estamos mostrando densidades típicas de carga: qualquer estado escolhido que suba (ou desça) em energia tem uma densidade de carga muito semelhante à mostrada na Figura 4.3b (ou Figura 4.3c), enquanto todo estado em anti-cruzamentos mostra concentração da função de onda em ambas bordas, similarmente à distribuição observada na Figura 4.3d. É interessante notar que o acoplamento de ambas as bordas não quebra a modulação de subrede da densidade de carga em cada borda, mas o estado como um todo é agora uma mistura das duas subredes.

4.2 Largura, bordas e efeitos dos vértices em anéis quânticos

4.2.1 Larguras e gaps entre sub-bandas: sintonizando o acoplamento entre a borda interna e externa

Agora voltamos nossa atenção para anéis quânticos hexagonais de grafeno, primeiro para comparar o espectro de energia desta geometria com a do anel quântico triangular mostrado anteriormente, e segundo para mostrar efeitos interessantes da variação da largura na formação das sub-bandas dos estados de borda. Nas Figuras 4.4a e 4.4b, há representações de dois anéis quânticos hexagonais com bordas zigzag de diferentes larguras. O número total de átomos no anel quântico é $6N_{out}^2 - 6N_{in}^2$ onde N_{out} e N_{in} são o número de plaquetas hexagonais ao longo da borda externa e interna do hexágono removido, respectivamente. Novamente, o comprimento de cada lado da estrutura é dado pelo número N_{out} ou N_{in} vezes a constante de rede a . Na Figura 4.4c e 4.4d mostramos o espectro de energia para anéis quânticos hexagonais com $N_{out} = 21$, $N_{in} = 7$ e $N_{out} = 21$, $N_{in} = 12$, respectivamente. Comparando estes espectros com um

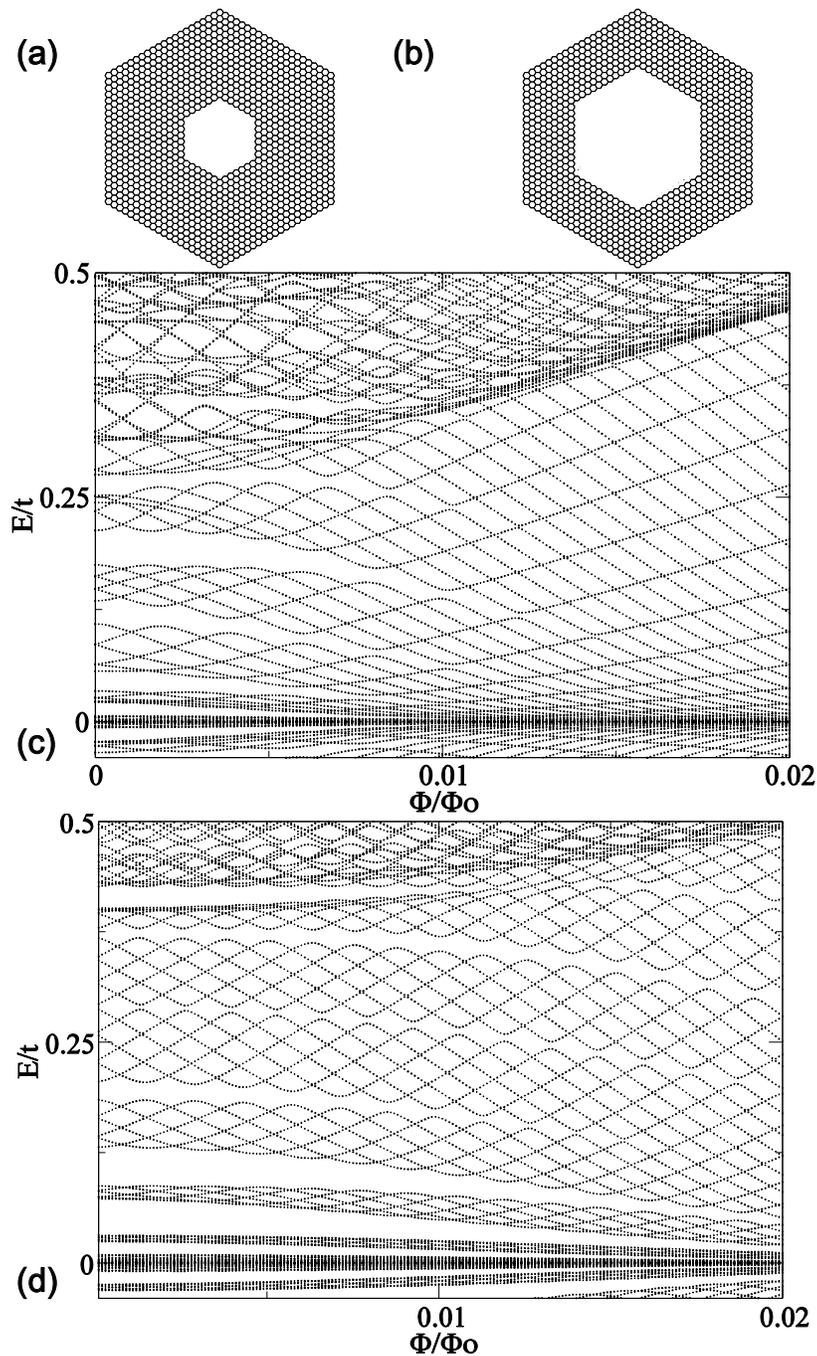


Figura 4.4: (a) Anel quântico hexagonal com bordas zigzag de tamanho $N_{out} = 21$ e $N_{in} = 7$. (b) Anel quântico hexagonal com bordas zigzag de tamanho $N_{out} = 21$ e $N_{in} = 12$. (c) Espectro de energia em função do fluxo magnético para a estrutura em (a). (d) Espectro de energia em função do fluxo magnético para a estrutura em (b). Tomado de [58]

de um ponto quântico hexagonal [62] (sem antidot no meio), é evidente que a geometria do anel quântico introduz sub-bandas de energia separadas por gaps, exatamente como no caso do anel quântico triangular. No entanto, agora se observa que cada banda dos anéis quânticos hexagonais tem seis níveis de energia, em vez dos três níveis observados nos anéis quânticos triangulares. A subrede dos átomos mais externos e internos se alternam de uma borda vizinha para a outra. A largura do anel quântico da Figura 4.4a é 29.8 \AA e a largura do anel quântico da Figura 4.4b é 19.9 \AA . Ao observar os efeitos da variação da largura dos anéis quânticos no espectro de energia, estas larguras podem ser comparadas com o comprimento magnético para os correspondentes fluxos magnéticos, como foi feito na seção 4.1.3. Corroborando a idéia de que o acoplamento entre os estados de borda interna e externa está diretamente relacionado com o aparecimento dos gaps de energia entre as sub-bandas, vemos claramente que o anel quântico mais fino apresenta gaps de energia para valores mais elevados de fluxos magnéticos (isto é menores comprimentos magnéticos) .

4.2.2 Bordas zigzag *vs* bordas armchair: diferenças nos espectros do anel quântico em torno do ponto de Dirac

Tendo em vista a eventual importância do tipo de borda sobre a estrutura eletrônica dos anéis quânticos de grafeno, agora olhamos para pontos e anéis quânticos de grafeno com bordas armchair (Figuras 4.5a e 4.5b). Os correspondentes espectros de energia em função do campo magnético são mostrados nas Figuras 4.5c e 4.5d. O número de plaquetas hexagonais em cada lado do ponto quântico hexagonal considerado é $N_{out} = 13$ (só contam as plaquetas mais externas), correspondendo a um total de 2814 átomos na nanoestrutura. Para o anel quântico hexagonal consideramos $N_{out} = 13$ e $N_{in} = 6$, onde N_{in} é novamente o número de plaquetas hexagonais de um lado do hexágono removido. Lembrando que para $B = 0$ não há estados com energia zero para bordas armchair [38], a parte central em torno de $E/t = 0$ do espectro do anel quântico com bordas armchair é completamente diferente que o caso com bordas zigzag (ver Figura 4.4). Observa-se ainda sub-bandas de estados de borda definidas, cada uma contendo seis níveis de energia, porém a diferença é que agora há uma sub-banda larga ao redor do ponto de Dirac. Uma observação interessante é o intercâmbio entre estados de buracos e elétrons nessa região, em função do campo magnético. Assim como no caso com bordas zigzag, uma clara e forte localização da densidade de carga na borda interna e externa ocorre no limite de altos campos magnéticos, como se mostra nas Figuras 4.6a e 4.6b, que correspondem aos estados de borda indicados pelas setas e letras (a) e (b) na Figura 4.5d. Para o estado apontado pela seta e letra (c) da Figura 4.5d, se observa na Figura 4.6c que a distribuição eletrônica de carga está espalhada sobre as duas bordas, indicando acoplamento entre as bordas. Uma diferença entre as os estados dos anéis

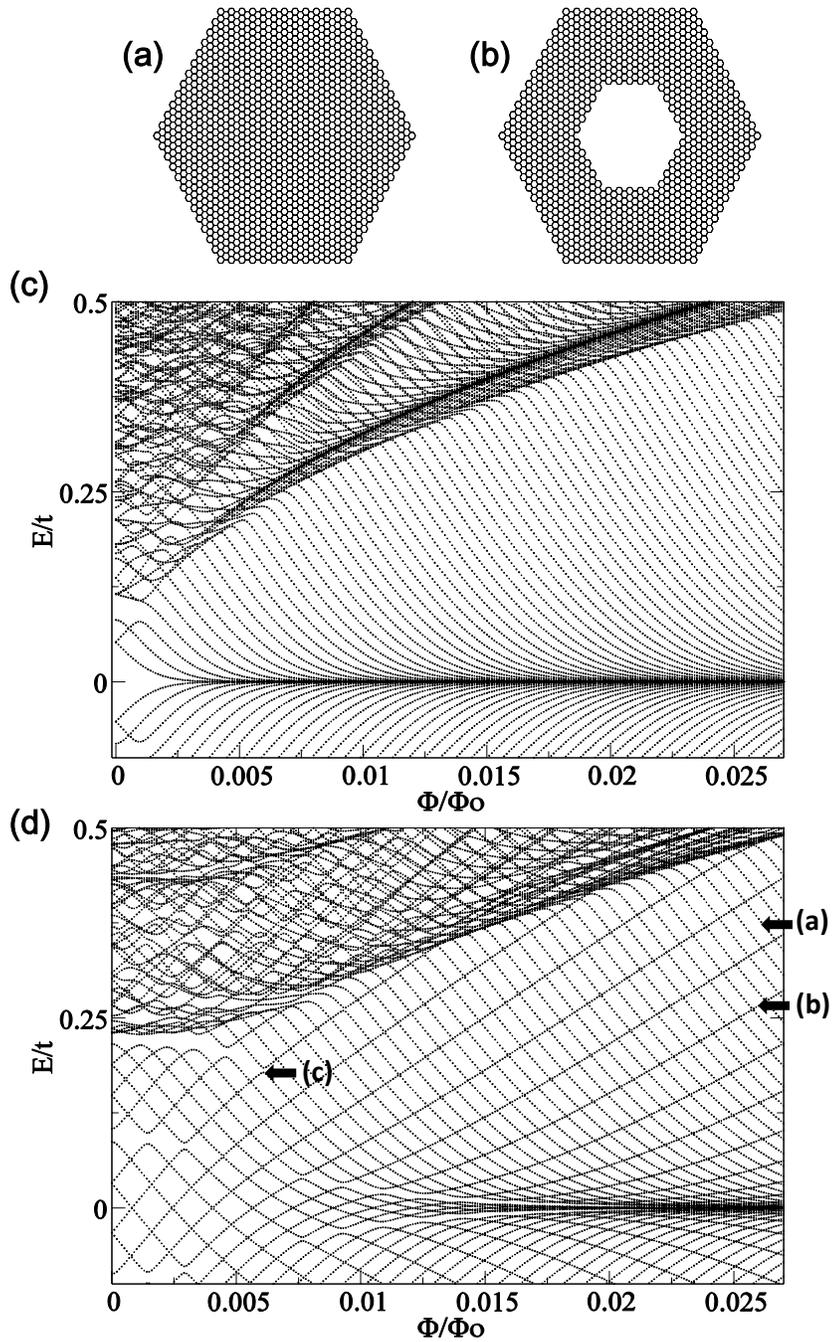


Figura 4.5: (a) ponto quântico hexagonal com bordas armchair de tamanho $N_{out} = 13$. (b) Anel quântico hexagonal com bordas armchair de tamanho $N_{out} = 13$ e $N_{in} = 6$. (c) Espectro de energia em função do fluxo magnético para a estrutura em (a). (d) Espectro de energia em função do fluxo magnético para a estrutura em (b). Tomado de [58]

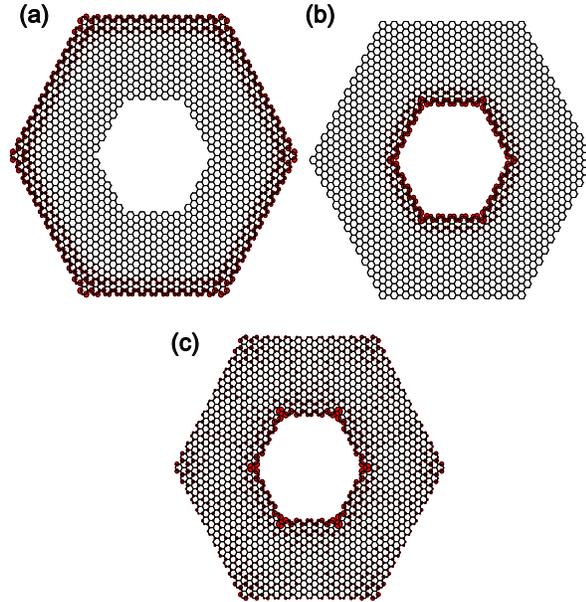


Figura 4.6: Distribuição eletrônica de carga dos estados de borda indicados pelas setas e letras na Figura 4.5d. (a) Estado de borda externo. (b) Estado de borda interno. (c) Acoplamento entre as bordas internas e externas no anti-cruzamento. Tomado de [58]

quânticos com bordas zigzag e armchair, é que a borda armchair leva a uma mistura de subrede na densidade de carga, diferente do caso com bordas zigzag, onde há uma modulação de subrede [63].

4.2.3 Assimetrias introduzidas pelos vértices em anéis quânticos com forma de losango

Em seguida, consideramos um anel quântico com forma de losango que só tem bordas zigzag. Este anel quântico é interessante devido à sua dupla simetria rotacional e porque as bordas externas superiores do losango (ver Figura 4.7) são de uma subrede, entretanto, que as bordas inferiores são da outra subrede. No entanto, à semelhança com o anel quântico triangular, os vértices superiores e inferiores pertencem a uma subrede diferente das bordas vizinhas. O mesmo ocorre para as bordas internas. O número de átomos para este tipo de anel quântico é dada por $2(N_{out}^2 - N_{in}^2) + 4(N_{out} - N_{in}) - 2$. O espectro de energia da Figura 4.7a é para um anel quântico com $N_{out} = 32$ e $N_{in} = 10$ (1934 átomos) e pode-se observar claramente a evolução das bandas com dois estados,

como é esperado a partir da simetria da estrutura.

Todos os anéis quânticos investigados no presente trabalho com bordas zigzag apresentam espectros de energia semelhantes: para campos baixos sub-bandas são formadas, com o número de níveis em cada sub-banda dado pela simetria do anel quântico; para campos altos se encontram estados de borda bem definidos na borda externa e interna. No entanto, um olhar atento para a densidade de carga eletrônica, associada aos diferentes estados que sobem, descem e nos anti-cruzamentos para estes anéis quânticos com forma de losango, revela um ingrediente a mais no efeito das bordas sobre as propriedades eletrônicas de pontos e anéis quânticos em grafeno, ou seja, as junções das bordas nos vértices. Em anéis quânticos com forma de losango as junções entre as bordas zigzag à direita e à esquerda definem uma única unidade armchair, enquanto nos cantos superiores e inferiores permanecem zigzag (ver Figura 4.7). Pode-se ver, nas seqüências das distribuições de carga eletrônica da Figura 4.7, uma alta densidade em torno dos cantos armchair, seja um estado que desce em energia (Figura 4.7b) ou um estado que sobe em energia (Figura 4.7c) ou no anti-cruzamento (Figura 4.7d). Esta situação chama a atenção para o possível papel das junções de borda (vértice) sobre a localização da carga eletrônica em nanoestruturas de grafeno, isto é, a localização da carga eletrônica em uma interface rugosa pode depender da simetria nos cantos que definem a paisagem de borda.

4.2.4 Anéis quânticos circulares: efeitos de bordas irregulares

Em seguida, analisaremos os casos de um ponto quântico circular e um anel quântico circular de grafeno. As bordas irregulares foram definidas da melhor forma para ter geometrias circulares, tendo o cuidado para não deixar átomos com apenas um vizinho mais próximo [64], como se vê nas Figuras 4.8a e 4.8b. Na Figura 4.8c mostramos o espectro de energia em função do fluxo magnético para um ponto quântico circular de 2283 átomos e um raio de $\approx 47.1 \text{ \AA}$. Para o Anel quântico circular da Figura 4.8d o raio externo é de $\approx 47.1 \text{ \AA}$ e o raio interior de $\approx 7.3 \text{ \AA}$, contendo 2226 átomos.

Percebe-se a partir desses espectros que, apesar das irregularidades nas bordas, os principais efeitos observados nas geometrias anteriores são robustos. Está claro que o antidot circular introduz estados de borda interna cuja energia aumenta com o aumento do fluxo magnético. Para baixos fluxos o espectro do anel quântico apresenta anti-cruzamentos indicando o acoplamento dos estados na borda interna e externa, como foi mostrado para as outras geometrias. A principal diferença é que, para esta geometria não há simetria de rotação, por isso não observamos a formação de sub-bandas de estados de borda com um número bem definido de níveis de energia.

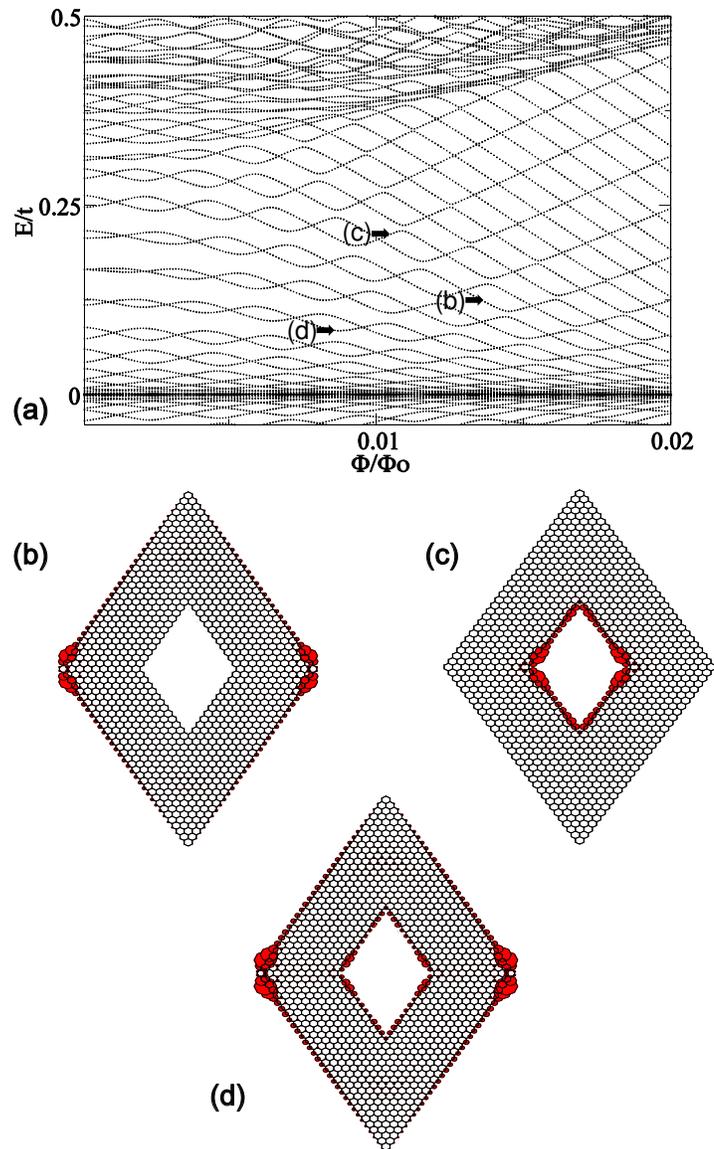


Figura 4.7: Espectro de energia em função do fluxo magnético para anel quântico com forma de losango de bordas zigzag com $N_{out} = 32$ e $N_{in} = 10$ plaquetas hexagonais por borda. (b) Estado que desce em energia indicado pela seta e (b) no espectro. (c) Estado que desce em energia indicado pela seta e (c) no espectro. (d) Estado no anti-cruzamento indicado pela seta e (d). Os raios dos círculos são proporcionais à amplitude da densidade de carga. Tomado de [58]

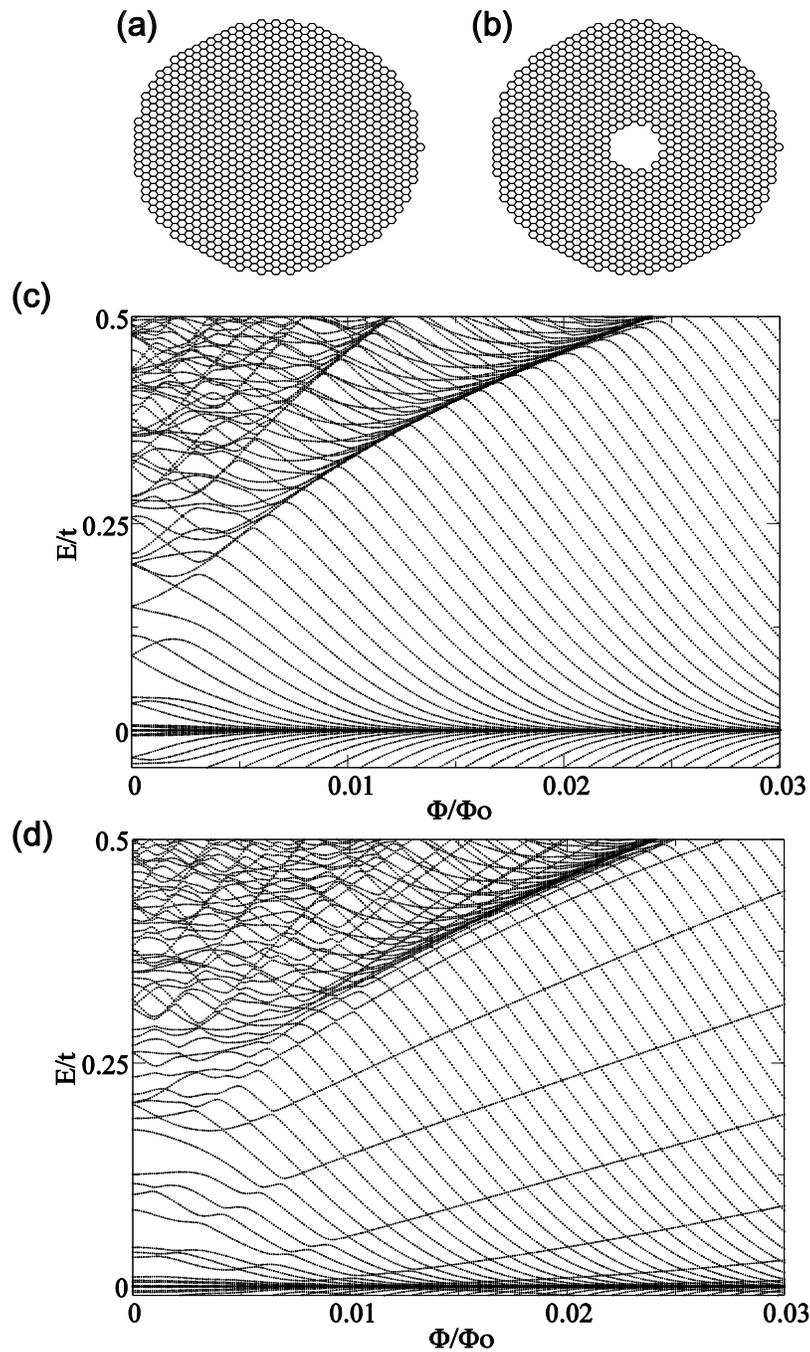


Figura 4.8: (a) Ponto quântico circular com 2283 átomos. (b) Anel quântico circular com 2226 átomos. (c) Espectro de energia em função do fluxo magnético para a estrutura em (a). (d) Espectro de energia em função do fluxo magnético para a estrutura em (b). Tomado de [58]

4.3 Conclusões

Os resultados apresentados e discutidos neste capítulo estão centrados nas propriedades eletrônicas de estruturas finitas de grafeno. O comportamento dos estados de borda em anéis quânticos de grafeno é investigado por meio do cálculo numérico dos espectros de energia em função de um campo magnético perpendicular e o mapeamento das distribuições de densidade de carga. Vários padrões podem ser encontrados entre os anéis quânticos com diferentes simetrias (triangular, hexagonal e losango), incluindo a formação de sub-bandas de estados de borda, separados por gaps de energia (anti-cruzamentos). A escolha dos anéis quânticos revela-se estratégica devido à clara relação entre a simetria da estrutura e do número de níveis nas sub-bandas de estados de borda. Além disso, os níveis de estados de borda dentro das sub-bandas podem ser perfeitamente associados às bordas internas ou externas, como à região "bulk" da estrutura (acoplamento entre as bordas), permitindo um bom quadro para o estudo da influência das bordas na estrutura eletrônica e na distribuição de carga. Se terminações de borda (zigzag ou armchair) desempenham um papel importante nas propriedades eletrônicas, especialmente para os estados em torno do ponto de Dirac, a junção das bordas (vértice) também pode ser crucial para os padrões de localização de densidade de carga.

Capítulo **5**

Modificação de ressonâncias devido a vacâncias em nanofitas de grafeno

Desde a realização experimental do grafeno, as promessas de suas surpreendentes propriedades eletrônicas tem levado a esforços intensos para criar amostras de alta qualidade [65, 66] que têm permitido alcançar o regime balístico em medidas de transporte eletrônico, mesmo em temperatura ambiente. Com amostras atualmente de maior qualidade e de dimensões reduzidas o grafeno tem enorme potencial para se tornar um dos materiais para futuros dispositivos eletrônicos. As nanofitas de grafeno podem ser consideradas como o ponto de partida para os dispositivos eletrônicos. Neste contexto, há um número crescente de possíveis dispositivos [67, 68], incluindo super-redes de antidots [69, 70, 71, 72]. No entanto, o dispositivo mais simples que pode-se pensar é uma vacância atômica [73], atuando como um antidot numa nanofita. Entendendo-se uma vacância atômica como um átomo faltante em uma determinada posição da rede (ver Figura 5.1). O passo natural seguinte é uma molécula de duas vacâncias (antidots). Se espera nesse sistema que o acoplamento e desacoplamento entre o antidots e bordas por meio de ajuste de um campo magnético revelem ricas propriedades de transporte. A presença de duas sub-redes e a definição de dois tipos de bordas diferentes (zigzag e armchair) salientam novas possibilidades de desenho das propriedades eletrônicas para este sistema, em relação aos sistemas convencionais de duas dimensões. O objetivo do presente capítulo é explorar as propriedades de transporte específicas do grafeno manipuladas na escala atômica. Os resultados mais atraentes são as possibilidades de ajuste do acoplamento entre os estados localizados ao redor das vacâncias e os estados contínuos nas bordas, um cenário enriquecido por uma nova escala de comprimento introduzida pelo campo magnético [74].

Uma nanofita infinita com bordas armchair ou zigzag, pode ser separada em três par-

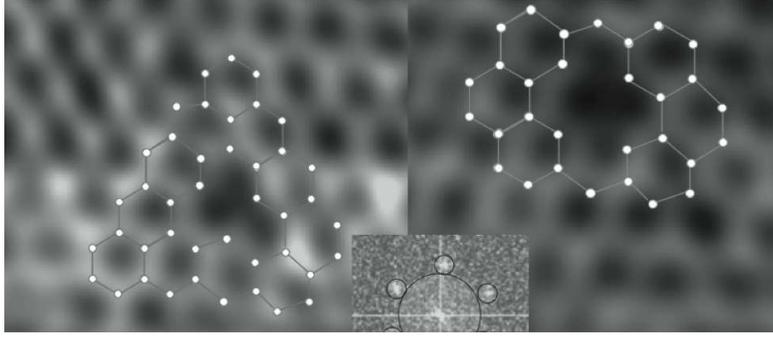


Figura 5.1: Imagem de uma vacância [77]

tes: região central (dispositivo) de comprimento L (neste capítulo, vamos fixar $L = 50$ nm) que contém as vacâncias e se encontra entre duas nanofitas perfeitas semi-infinitas de grafeno atuando de contatos (esquerdo e direito). O campo magnético B é definido usando o vetor potencial magnético $\vec{A} = (-By, 0)$ e permeia toda a estrutura, incluindo os contatos. As vacâncias (átomos ausentes) são definidas fixando-se o parâmetro de hopping como zero e as energias desses átomos iguais a um valor maior do que a faixa de energia. Relaxamento e reconstruções em torno de vacâncias não são considerados aqui, porém não deveriam modificar qualitativamente os resultados para a condutância [59]. O ingrediente principal é que as vacâncias são defeitos localizados mostrando estados fortemente localizados ao redor delas, como era esperado a partir de simulações numéricas [78, 79]. Na Figura 5.2a mostra-se uma nanofita de grafeno com bordas zigzag, comprimento L , largura W , e uma vacância a uma distância d_e medida a partir da borda superior. As diferentes cores para os átomos de carbono indicam sub-redes distintas, A e B. Na Figura 5.2b, mostra-se a estrutura de duas vacâncias, localizadas em diferentes sub-redes (B-A), separadas por uma distância d_v . Para ambos tipos de bordas, quando se considera apenas uma vacância, esta se localiza no meio de comprimento ($L/2$), enquanto que para duas vacâncias se localizam em $(L/2 \pm d_v/2)$. A diversidade dos tipos casos vacâncias possíveis é expressa pela posição dos átomos de sub-rede ausentes (A-A, A-B, B-A ou B-B).

A condutância é avaliada dentro do formalismo de Landauer-Büttiker, $G(E) = G_o T(E)$, onde $G_o = \frac{2e^2}{h}$ é o quantum de condutância e $T(E)$ é a função de transmissão entre os contatos que pode ser calculada como foi mostrado no capítulo 3

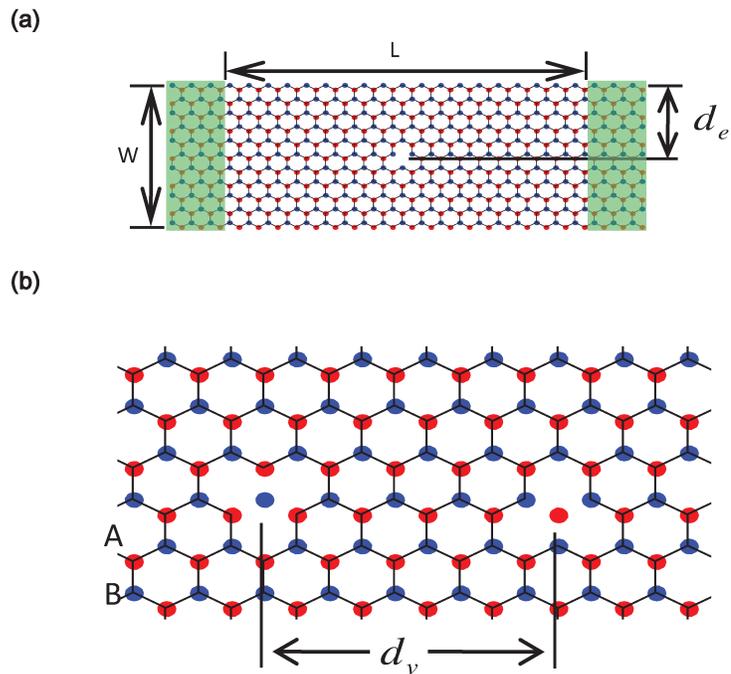


Figura 5.2: (a) Representação esquemática de uma nanofita de grafeno com bordas zigzag, comprimento L , largura W , e uma vacância a uma distância d_e medida a partir da borda superior. (b) Geometria das duas vacâncias separadas por uma distância d_v numa nanofita com bordas zigzag. Neste caso, as vacâncias estão em sub-redes diferentes. Tomado de [74]

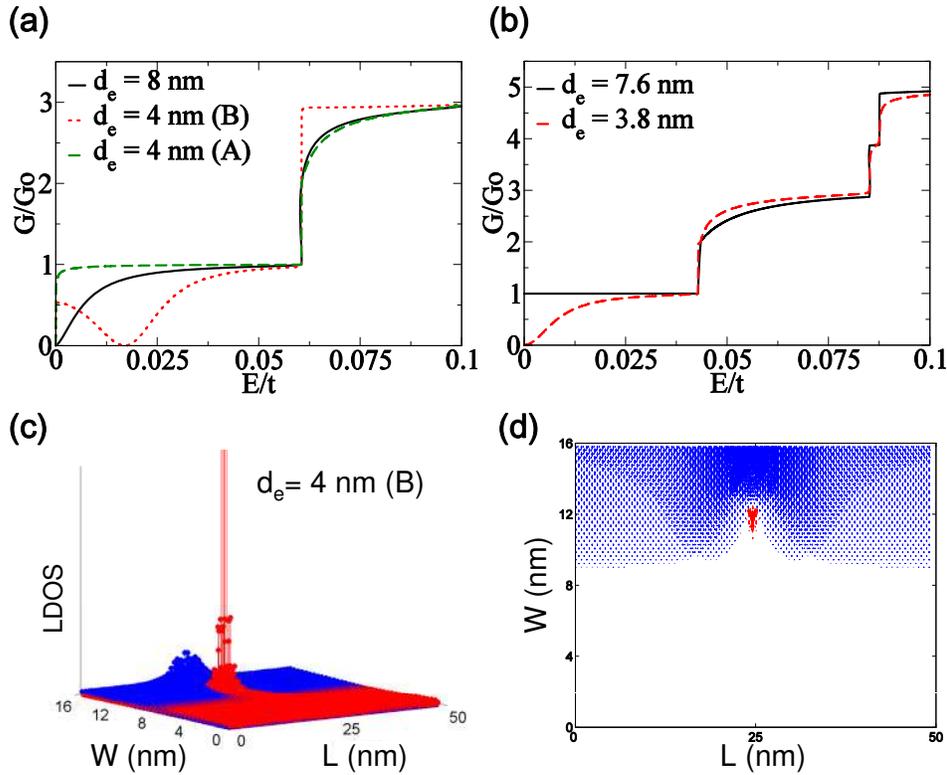


Figura 5.3: (a) Condutância de uma nanofita com bordas zigzag de largura $W = 15.9$ nm, com uma vacância a diferentes distâncias da borda superior d_e e diferente sub-rede. (b) Condutância de uma nanofita com bordas armchair de largura $W = 15.2$ nm, com uma vacância a diferentes distâncias da borda superior d_e . (c) LDOS, diferenciada por cor para ambas sub-redes, A e B, que corresponde ao zero da condutância da linha pontilhada da Figura 5.3a (vacância na sub-rede B com $d_e = 4$ nm. (d) gráfico de contorno da mesma LDOS representada em (c). Tomado de [74]

5.1 Uma vacância: estados discretos de energia incorporados em um contínuo

Quando uma vacância é criada no grafeno, um estado com energia zero aparece, com a correspondente função de onda localizada ao redor do átomo ausente e apenas em uma das sub-redes [29]. Em nanofitas com bordas zigzag a sobreposição entre os estados de borda, gera um canal amais com uma quiralidade definida [41], portanto, para este canal o estado da vacância localizado na sub-rede A(B) se acopla com o estado de borda da sub-rede A(B), levando a declives na condutância nas energias correspondentes as configurações ligante e antiligante [80].

Na Figura 5.3a mostramos a condutância em unidades de $G_o = \frac{2e^2}{h}$ em função da energia de Fermi, parametrizada pelo parâmetro de hopping t , para uma nanofita com bordas zigzag e $W = 15.9$ nm, com uma vacância localizada a diferentes distâncias da borda superior. A linha contínua é para uma vacância localizada na sub-rede A ou B com $d_e = W/2 = 8$ nm, ou seja, no meio da nanofita. Assim, os acoplamentos com a sub-rede A(B) da borda inferior(superior) da nanofita são os mesmos e um dip largo para $E = 0$ é observado. A linha tracejada na Figura 5.3a corresponde a uma vacância na sub-rede A com $d_e = 4$ nm (ou seja, significativamente mais perto da borda superior). A ausência de assinaturas sobre a condutância é entendida como descrevemos a seguir. Uma vacância na sub-rede A, como já foi mencionado, cria um estado localizado apenas nos sítios da sub-rede B. Além disso, a borda superior é composta por sítios da sub-rede B, levando a que a densidade de estados local (LDOS) na região entre a borda e a vacância esteja predominantemente localizada na sub-rede B. Portanto, sem efeitos de mistura de sub-redes que gerem alterações na condutância. Por outro lado, a alteração da sub-rede da vacância (agora em um sítio B), mas mantendo a mesma distância, d_e , até a borda, mostra uma mudança dramática na condutância, como se vê na linha pontilhada da Figura 5.3a, onde um dip em uma energia diferente de zero é observada, de acordo com a referência [80]. A Figura 5.3c mapeia a LDOS na energia do dip na condutância da linha pontilhada na Figura 5.3a enquanto a Figura 5.3d mostra um gráfico complementar (gráfico de contorno) da mesma LDOS. A LDOS é diferenciada pela cor: vermelho para a sub-rede A e azul para a sub-rede B. É evidente que existe um pico elevado na LDOS para a sub-rede A perto da vacância (sítio B) que decai como a distância e com uma simetria definida, como era esperado [81]. Visível aqui é uma modulação significativa da LDOS na sub-rede B entre a borda superior [claramente identificável na Figuras 5.3c e 5.3d como uma saliência na LDOS na borda superior] e a vacância, indicando um acoplamento vacância-borda forte, como será discutido a seguir.

O efeito de uma vacância em uma nanofita metálica com bordas armchair com $W = 15.2$ nm é mostrado na Figura 5.3b. Para nanofitas com bordas armchair, as principais mudanças na forma de linha da condutância é devido à variação da distância às bordas, d_e , e não à sub-rede da vacância. A independência da sub-rede da vacância para as bordas armchair é esperada devido à participação igualitária de ambas sub-redes na borda. Aqui, a linha contínua é para uma vacância na sub-rede A ou B no meio da nanofita ($d_e = 7.6$ nm) e nenhum efeito é visto no primeiro canal da condutância. Por outro lado, tanto para uma vacância A ou B próxima de uma das bordas, $d_e = 3.8$ nm, um dip no ponto de Dirac se desenvolve na linha tracejada da Figura 5.3b. Na verdade, movendo a vacância do centro para a borda da nanofita leva o sistema a alternar periodicamente entre condução perfeita e zero [82]. Para ambos os tipos de borda o efeito da sub-rede da vacância ou a distância d_e afeta pouco os canais de maior energia, como pode-se esperar da dispersão em um potencial delta repulsivo.

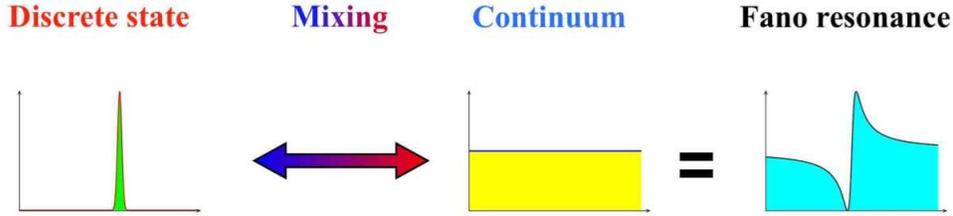


Figura 5.4: Ilustração de uma ressonância Fano como a superposição de um nível discreto com um fundo contínuo de estados [76]

Estes resultados, bem como os seguintes para duas vacâncias, devem ser vistos num contexto geral de estados discretos de energia embutidos em um contínuo, portanto, dois caminhos quânticos alternativos interferem levando a ressonância com diferentes formas de linha de Fano [75], como se observa na Figura. 5.4. Essas formas de linha são caracterizadas pelo fator de assimetria de Fano q , uma medida da força de acoplamento entre o contínuo eo estado de ressonância, que é uma modificação do estado discreto através da interação com o contínuo. Para $q = 0$, observa-se uma anti-ressonância perfeitamente simétrica, ou seja, uma queda forte no valor da condutância é encontrado na energia da ressonância. Valores finitos de q levam inicialmente a perfis de ressonância assimétricos, a conhecida estrutura dip-pico na condutância e para $q \rightarrow \infty$ uma ressonância tipo Breit-Wigner é recuperada.

Os resultados sugerem uma imagem para o fator q das diferentes ressonâncias de Fano. Lembrando que a anti-ressonância da linha tracejada na Figura 5.3a não é totalmente simétrica, um q finito deve indicar um acoplamento finito entre os estados localizados (associados à vacância) e do contínuo deslocalizados (estados de borda). De fato na Figura 5.3c o bump (aumento local) na LDOS na região central da borda superior é devido à presença de uma vacância da mesma sub-rede da borda.

5.2 Dupla vacância

Quando duas vacâncias são introduzidas em uma folha de grafeno, o efeito da sub-rede se torna crucial. No caso de ambas as vacâncias pertencerem à mesma sub-rede, dois modos de energia zero serão criados [29]. Por outro lado, se elas estão localizados em diferentes sub-redes, estados longe do ponto de Dirac aparecem [29]. Em nanofitas um ingrediente adicional parece ser relevante, a fim de caracterizar as propriedades de transporte de tais dispositivos: além das distâncias entre vacâncias (d_v) [59, 83] e a sub-rede das vacâncias, a proximidade de uma borda, d_e , também desempenha

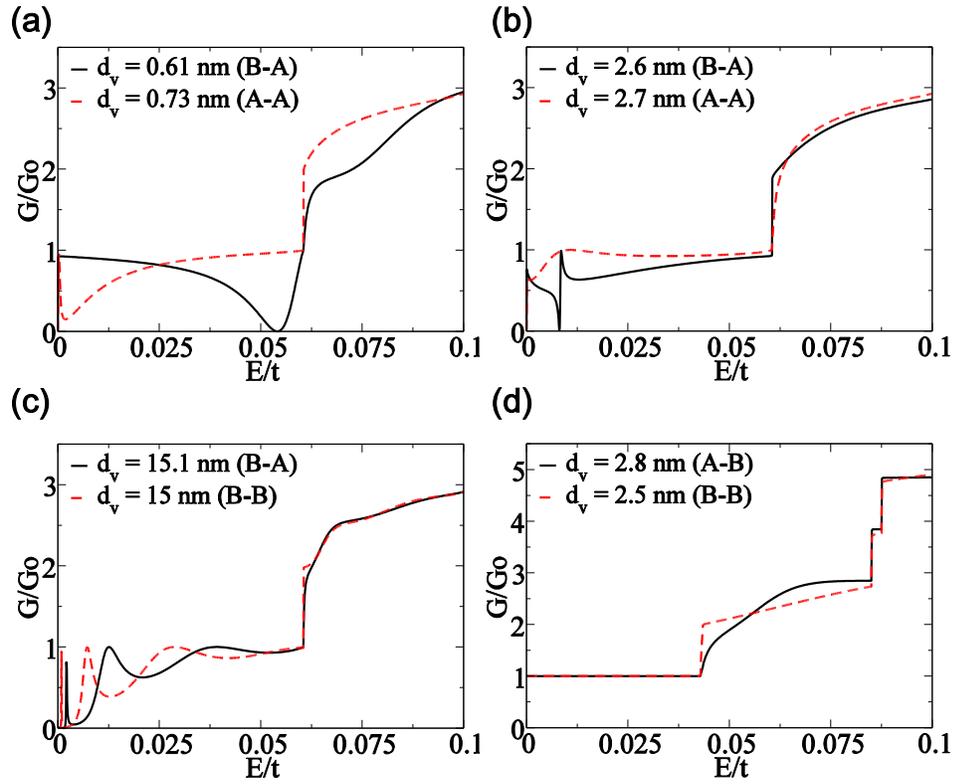


Figura 5.5: [(a)-(c)] Condutância para uma nanofita zigzag ($W = 15.9$ nm), com duas vacâncias, $d_e = W/2 = 8$ nm, variando d_v e a sub-rede das vacâncias. (d) Condutância para uma nanofita armchair ($W = 15.2$ nm), com duas vacâncias, $d_e = 7.6$ nm variando a sub-rede das vacâncias. Tomado de [74]

um papel importante. Deve-se ter em mente que a adição de uma nova variável para o problema pode levar a características emergentes, como será visto aqui na multiplicidade de formas de linha da ressonância.

5.2.1 Efeitos de acoplamento entre as vacâncias: formas de linha da Condutância

Inicialmente mudamos a distância d_v entre duas vacâncias, criando diferentes tipos de duplas vacâncias: A-A, B-B, B-A, ou A-B (as letras indicam a sub-rede de cada vacância), na ausência de campo magnético. Para uma nanofita zigzag de $W = 15.9$ nm, começamos por considerar $d_e = W/2$, ou seja, as vacâncias no meio da fita. A menor distância entre vacâncias considerada é $d_v = 0.61$ nm, determinando uma dupla vacância

B-A. A condutância resultante é dada pela linha contínua na Figura 5.5a, onde uma anti-ressonância perto do primeiro passo da condutância aparece como resultado de um acoplamento forte entre as duas vacâncias que pertencem a sub-redes diferentes, gerando um cenário de estados ligantes e anti-ligantes. O efeito do forte acoplamento também muda a forma de linha dos patamares de maior energia na condutância. Se tomarmos a vacância localizada na sub-rede B e a movermos para o seu vizinho mais próximo à esquerda, uma dupla vacância A-A é obtida com $d_v = 0.73$ nm. A condutância desta configuração é a linha tracejada na Figura 5.5a. Essa sutil mudança na posição de um átomo ausente, drasticamente modifica a forma de linha de condutância, onde agora um dip na condutância aparece para uma energia perto do ponto de Dirac apesar que a condutância nunca vai exatamente a zero. Também é notável o aumento da condutância para patamares superiores. Efeitos do aumento da distância entre as duas vacâncias podem ser inspecionados na 5.5b: a linha contínua corresponde a uma vacância dupla B-A com $d_v = 2.6$ nm (um acoplamento intermediário entre as vacâncias). A formação de uma típica linha assimétrica de Fano no primeiro canal é evidente, manifestando-se a interferência quântica na transmissão através do contínuo e os estados ressonantes ($|q| \approx 1$). Comparando esta forma de linha com a linha tracejada na mesma Figura, para uma dupla vacância A-A com $d_v = 2.7$ nm, observa-se agora que o perfil assimétrico de Fano desaparece, e evolui para uma condutância sem traços característicos. Aumentar a distância entre as vacâncias diminui seu acoplamento, como se espera para uma dupla vacância B-A com $d_v = 15.1$ nm, caso mostrado como a linha contínua da Figura. 5.5c. Agora, a transmissão devido à presença da dupla vacância são picos tipo Breit-Wigner, ($|q| = \infty$), típico de estruturas de tunelamento ressonante. A linha tracejada na Figura 5.5c mostra a condutância de uma dupla vacância B-B com $d_v = 15$ nm, onde de novo a ressonância Breit-Wigner aparece, mas deslocada para energias mais baixas. Ambas as formas de linha na Figura. 5.5c são semelhantes já que a distância entre vacâncias, em ambos os casos são muito grandes e o acoplamento é principalmente entre a borda e a vacância. O acoplamento das duas vacâncias com as bordas transforma os defeitos em um único centro de dispersão com ressonâncias, assemelhando-se a uma barreira dupla [47].

Para uma nanofita armchair $W = 15.2$ nm, $d_e = W/2$, percebe-se que a condutância, representada na Figura 5.5d, para qualquer dupla vacância A-B ou B-B, com $d_v = 2.8$ nm (linha contínua) e $d_v = 2.5$ nm (linha tracejada), respectivamente, não apresenta modificações no primeiro canal. Deve ser mencionado que duplas vacâncias A-B e B-B não apresentam diferenças em relação a duplas vacâncias B-A e A-A, em nanofitas zigzag ou armchair, sempre que as vacâncias estão no meio da fita.

5.2.2 Mapeamento de LDOS: Acoplamento de vacâncias e bordas

Mostramos, portanto, que a presença de duplas vacâncias em diferentes sub-redes em nanofitas zigzag dão origem a ressonâncias na condutância, que têm formas de linha que dependem da distância entre elas. A fim de correlacionar estas formas de linha com o acoplamento entre as vacâncias e entre as vacâncias e as bordas, densidade de estados local (LDOS) diferenciada por cores, são representadas na Figura 5.6, lembrando que sítios na sub-rede A(B) são identificados pela cor vermelha(azul). Na Figura 5.6a, com a energia da anti-ressonância gerada pela dupla vacância B-A com $d_v = 0.61$ nm [correspondente à linha contínua na Figura 5.5a], dois picos próximos, cada um em sub-redes distintas são claramente identificados, mas nenhuma alteração perceptível na LDOS de fundo nas bordas. Tal assinatura corresponde a um acoplamento fraco entre o contínuo e o estado localizado, $q = 0$. A Figura 5.6b mostra o mapeamento da LDOS para a energia correspondente ao zero de condutância na linha assimétrica da dupla vacância B-A com $d_v = 2.6$ nm (linha contínua na Figura 5.5b). Aqui também aparecem dois picos em diferentes sub-redes, com o pico da LDOS na sub-rede B (azul) que se desenvolve em uma cauda estendida até a borda superior, enquanto o pico da LDOS na sub-rede A (vermelho) evolui para uma cauda estendida até a borda inferior, mostrando um claro exemplo de como um estado discreto é modificado pelo contínuo. Por outro lado, as lombadas da LDOS na borda correspondem a um valor finito de q , assinatura do acoplamento borda-vacância levando a um perfil de Fano assimétrico. A LDOS do primeiro pico Breit-Wigner para a dupla vacância B-A, observada na Figura 5.6c, também é mapeada na Figura 5.6c: dois picos bem separados na sub-rede B(azul) e na sub-rede A(vermelho) estão altamente acoplados às bordas superiores e inferiores, respectivamente. Para o caso da dupla vacância B-B, Figura 5.6d, dois picos na sub-rede A aparecem altamente acoplados à borda inferior. Além disso, uma densidade mais elevada situa-se na borda superior, com um valor máximo no meio do dispositivo, evidenciando também um forte acoplamento com a borda superior. A partir das últimas Figuras, 5.6c e 5.6d, é evidente que as duas vacâncias, não importando sua sub-rede, induzem uma forte modificação no contínuo, ou seja, $q \rightarrow \infty$. Em outras palavras, a altura da lombada na LDOS das bordas é proporcional ao valor absoluto de q (ou seja, uma comparação entre a LDOS e na região da vacância).

Todos os resultados mostrados acima para a dupla vacância têm a distância $d_e = W/2 = 8$ nm. Considerando a dupla vacância B-A com $d_e = 2.6$ nm, que mostra uma ressonância assimétrica, e mudando a distancia às bordas para $d_e = W/4 = 4$ nm altera a forma da ressonância, como se mostra na Figura 5.7. A sobreposição entre a vacância B e a borda superior é aumentada enquanto a sobreposição entre a vacância A e a borda inferior é reduzida, mas a forma de linha não seria igual à da uma

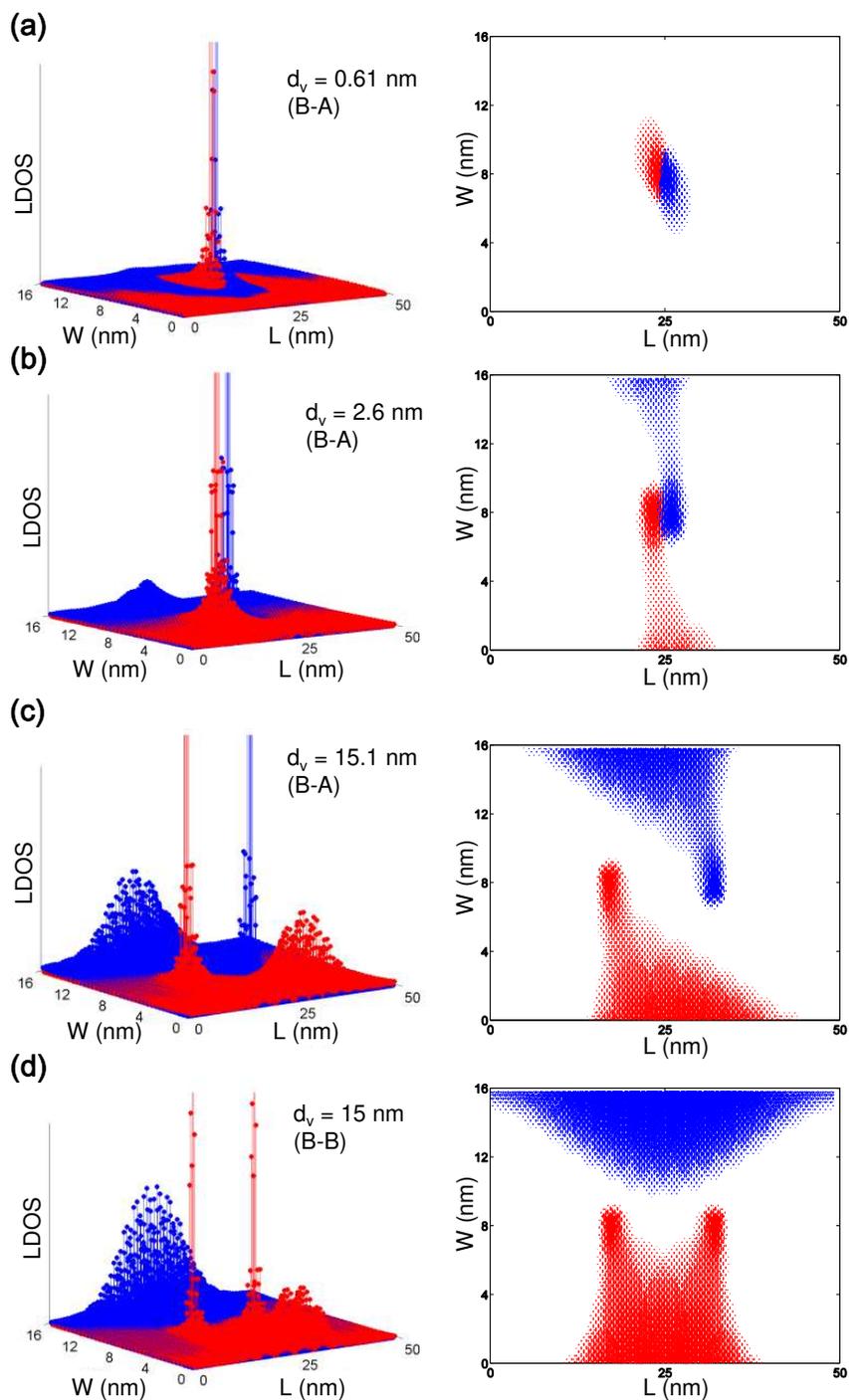


Figura 5.6: LDOS diferenciada por cor [painéis esquerda: imagem 3D, painéis direita: gráfico de contorno] do (a) zero de condutância da linha contínua na Figura 5.5a. (b) Zero de condutância da linha contínua na Figura 5.5b. (c) Primeiro pico de Breit-Wigner para a linha contínua da Figura 5.5c. (d) Primeiro pico de Breit-Wigner para a linha tracejada da Figura 5.5c. Tomado de [74]

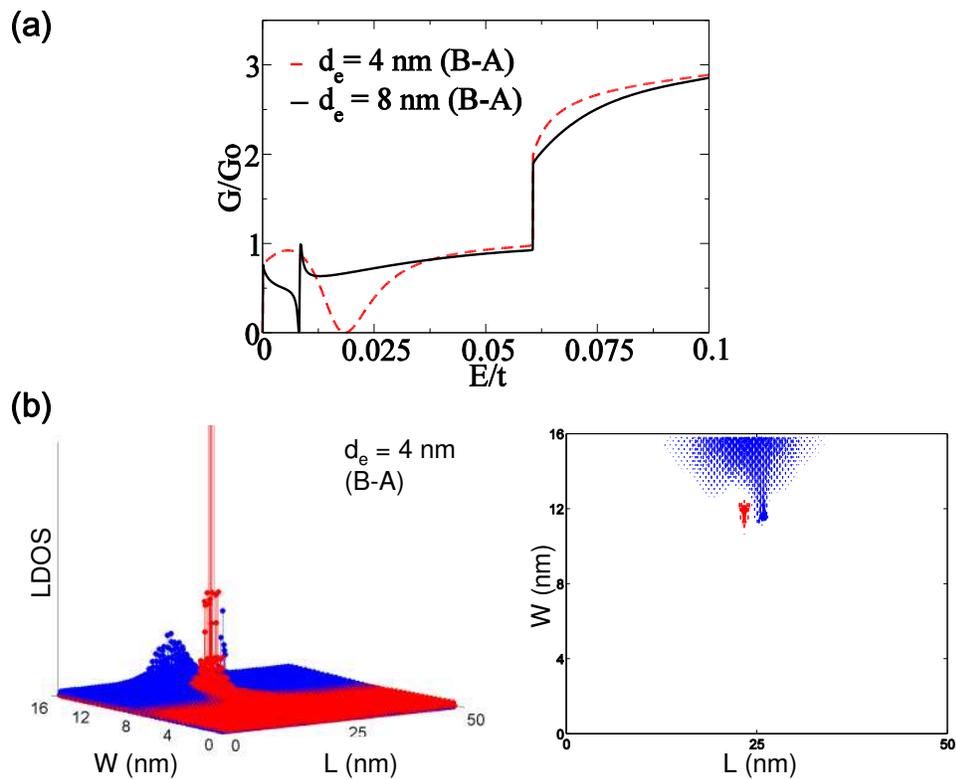


Figura 5.7: (a) Condutância de um nanofita zigzag ($W = 15,9$ nm) com uma dupla vacância B-A $d_v = 2.6$ nm e $d_e = W/2 = 8$ nm (linha contínua) e uma dupla vacância B-A mais perto da borda superior, com $d_v = 2.6$ nm e $d_e = W/4 = 4$ nm (linha tracejada). (b) LDOS correspondente ao zero da condutância da linha tracejada da Figura 5.7a (painel esquerda: imagem 3D, painel direita: gráfico de contorno). Tomado de [74]

vacância só ao mesmo d_e por causa do acoplamento inter-vacância. Na Figura 5.7a as condutâncias para a nova d_e (linha tracejada) e para a d_e considerada anteriormente (linha contínua) são representadas para comparação. A proximidade da borda superior amplia a ressonância. Evidência adicional é apresentada na Figura 5.7b onde se mostra a LDOS para a energia do zero na condutância da linha tracejada da Figura 5.7a: um pico alto na LDOS na sub-rede A (vermelho) é observado (com o acoplamento já mencionado com a borda superior), enquanto a LDOS em torno da posição de vacância A é fortemente reprimida e um pequeno pico na sub-rede B (azul) é apenas visto. A comparação entre as duplas vacâncias na Figura 5.7 com o caso de uma vacância única na Figura 5.3c chama a atenção para a competição entre os acoplamento inter-vacância e o acoplamento borda-vacância.

5.2.3 Manipulando as escalas de comprimento: duplas vacâncias em um campo magnético

Como vimos, o aparecimento de dips, linhas assimétricas ou picos Breit-Wigner na condutância é devido ao acoplamento de dois canais de espalhamento, um acoplamento que pode ser concebido pelo posicionamento apropriado das vacâncias. A adição de um campo magnético introduz novos ingredientes para o problema: (i) uma nova escala de comprimento, ou seja, o comprimento magnético ($l_B = \sqrt{\hbar/eB} = 25.7/\sqrt{B(\text{Tesla})}$ nm) e (ii) deslocamento da energia: as energias dos estados das vacâncias que aparecem entre os níveis de Landau vão aumentar com o campo magnético, como foi investigado tanto para as folhas de grafeno infinito e finito [58, 59]. A Figura 5.8a mostra os efeitos da aplicação de um campo magnético para a dupla vacância B-A com $d_e = 8$ nm e $d_v = 2.6$ nm: a linha assimétrica de Fano evolui na presença do campo magnético, em um dip que depois se desenvolve como uma anti-ressonância e, finalmente, se divide em duas anti-ressonâncias. Considerando a nanofita zigzag $W = 15.9$ nm e $d_e = W/2$ e ligando o campo magnético as ressonâncias desaparecerão, pois para muito baixos campos magnéticos $l_B \gg W$ ambas bordas e as vacâncias estão misturadas [a nova escala de comprimento introduzida como ingrediente (i)]. Para campos magnéticos correspondentes a $l_B < W/4$ se espera a recuperação de um cenário de vacâncias ligeiramente acopladas aos estados de borda. Seguimos a evolução das anti-ressonâncias que sempre mudam para energias mais altas (deslocamento para energias maiores, ingrediente (ii)) tornando-se mais estreitas e acabam por desaparecer em campos extremamente altos $B \approx 300$ T. Este estreitamento é consistente com o desacoplamento progressivo entre as vacâncias e os estados de borda com a redução do comprimento magnético. Foram ainda calculados os valores próprios de energia para tal nanofita, Figura 5.8b, encontrando que as energias dos estados localizados nas vacâncias batem perfeitamente com as energias das anti-ressonâncias para toda a gama de campos magnéticos, onde as

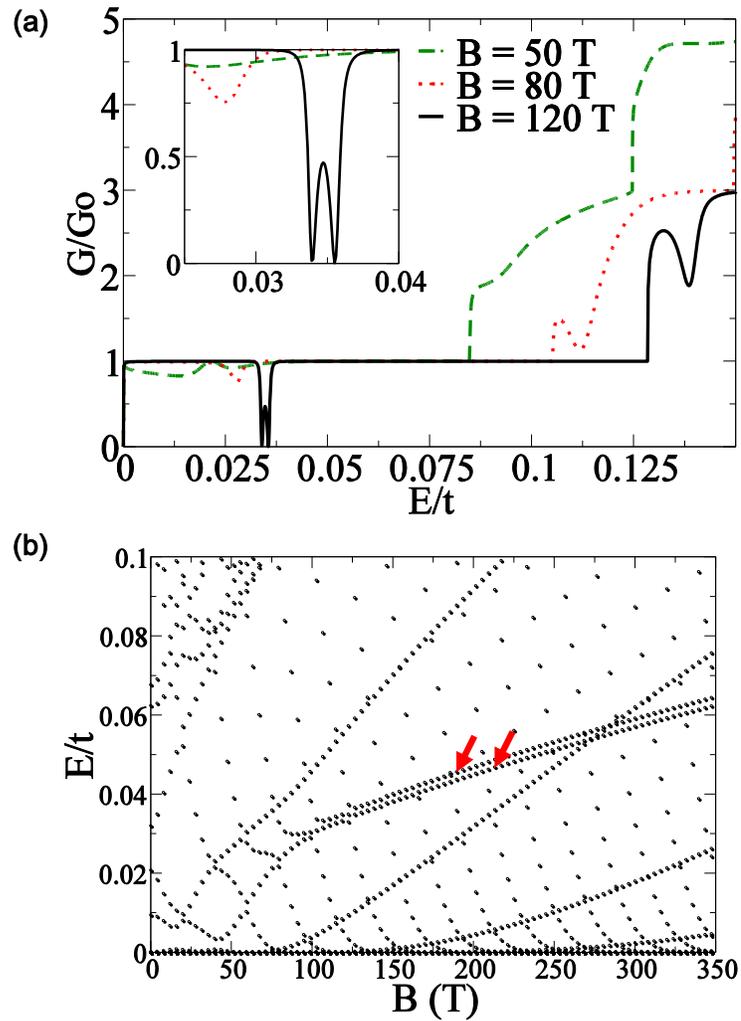


Figura 5.8: (a) Condutância para nanofita zigzag ($W = 15.9$ nm), com dupla vacância B-A $d_e = 8$ nm e $d_v = 2.6$ nm para três diferentes campos magnéticos. (b) Espectro de energia em função do campo magnético para a mesma nanofita, mostrando a evolução dos níveis das duas vacâncias indicados pelas setas. Tomado de [74]

anti-ressonâncias foram observadas. Na Figura 5.8b os mencionados estados de vacância consistem nos pontos que formam as duas linhas paralelas, formadas para $B > 100$ T indicadas pelas setas. Para baixos campos magnéticos o espectro revela o chamado limite magnético fraco onde os estados de borda, os níveis de Landau, e os estados localizados nos defeitos não estão claramente identificados.

Na Figura 5.9a mostra-se a condutância para uma nanofita zigzag ($W = 15.9$ nm), com dupla vacância A-A $d_e = 8$ nm e $d_v = 2.7$ nm para diferentes campos magnéticos. Vê-se claramente um único dip na condutância que evolui para uma anti-ressonância estreita, que aparentemente nunca se divide em duas anti-ressonâncias, como no caso da dupla vacância B-A. Apesar de intrigante à primeira vista, o espectro de autovalores de energia da Figura 5.9b revela dois aspectos importantes. Primeiro, a separação entre os estados é mais pronunciado aqui (observar os dois estados indicados pelas setas) uma vez que ambas vacâncias estão na mesma sub-rede e, portanto, um acoplamento maior do que no caso anterior (dupla vacância B-A) é esperado. Além disso, a segundo autovalor da vacância é identificável apenas para $B > 150$ T, uma condição na qual o desacoplamento é tão forte que a anti-ressonância correspondente na condutância já desapareceu. Uma expectativa ingênua sugere que a separação entre os estados da dupla vacância deve diminuir com o aumento do campo magnético, ou seja, para um comprimento magnético menor que a metade da distância entre vacâncias. Considerando a situação representada na Figura 5.8a, temos que $d_v/2 = 1.2$ nm, o que representa um comprimento magnético correspondente a $B = 400$ T. Ao inspecionar a Figura 5.8b, não se vê uma diminuição da separação até $B = 350$ T e certamente esta diminuição é significativa apenas para $B = 2500$ T (não mostrado aqui), o que corresponde a comprimentos magnéticos muito pequenos, $l_B < 0.5$ nm.

Procurando campos magnéticos mais realistas, na Figura 5.10 calculamos a condutância de uma nanofita mais larga, para ter um desacoplamento entre as bordas e as vacância para campos magnéticos menores. A nova nanofita zigzag ($W = 32.1$ nm), com dupla vacância B-A $d_e = W/2 = 16.05$ nm e $d_v = 2.6$ nm mostra uma ressonância assimétrica, na ausência de campo magnético (linha tracejada verde). Deve ser notado que esta ressonância ocorre para energias mais baixas do que para a nanofita mais estreita, Figura 5.5b. Ligando o campo magnético a ressonância desaparece (não mostrado aqui), mas para $B = 20$ T, como se vê na linha pontilhada da Figura 5.10: aparece um dip na condutância, que evolui para duas anti-ressonâncias com $B = 30$ T [análogas às duas anti-ressonâncias observadas somente após $B \approx 120$ T na fita mais estreita da Figura 5.8a]. Tal situação deve ser possível em um arranjo experimental, no entanto, a robustez de tais efeitos com desordem [84] deve ser considerado em um trabalho futuro.

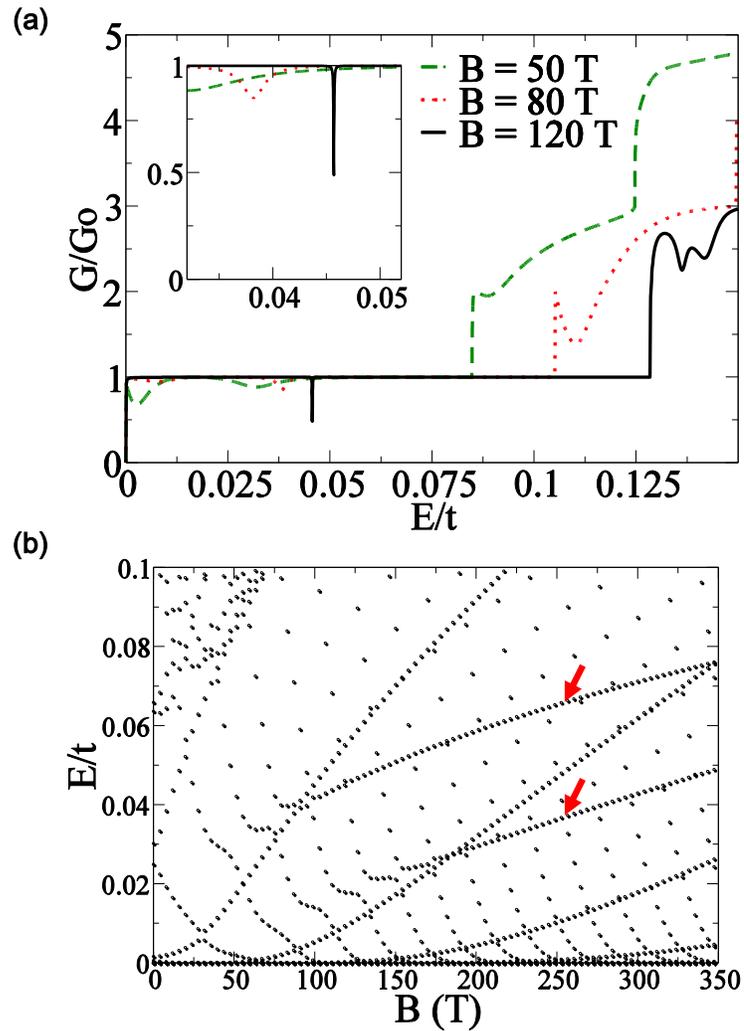


Figura 5.9: (a) Condutância para nanofita zigzag ($W = 15.9$ nm), com dupla vacância A-A $d_e = 8$ nm e $d_v = 2.7$ nm para três diferentes campos magnéticos. (b) Espectro de energia em função do campo magnético para a mesma nanofita, mostrando a evolução dos níveis das duas vacâncias indicados pelas setas. Tomado de [74]

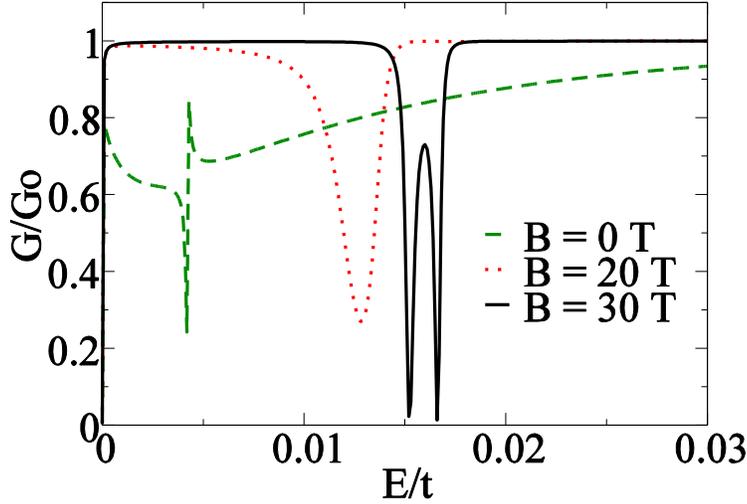


Figura 5.10: Condutância para nanofita zigzag ($W = 32.1$ nm), com dupla vacância B-A $d_e = W/2 = 16.05$ nm e $d_v = 2.6$ nm para três diferentes campos magnéticos. Tomado de [74]

5.3 Conclusões

Em resumo, nós apresentamos aqui neste capítulo a condutância de nanofitas perfuradas por uma ou duas vacâncias, a mínima realização de dispositivo com antidots no grafeno. Nanofitas com uma única vacância revelam uma anti-ressonância larga assimétrica para uma ampla gama de parâmetros considerados. Por outro lado, em nanofitas com dupla vacância uma multiplicidade de formas de linha na condutância podem ocorrer: anti-ressonâncias, linhas assimétricas de Fano e picos tipo Breit-Wigner, sutilmente dependendo da terminação da borda, escolha da sub-rede dos átomos ausentes, as distâncias entre as bordas e vacâncias (d_e) e entre vacâncias (d_v). O acoplamento entre os estados localizados ao redor das vacâncias é mediado pelo acoplamento com as bordas e a forma da linha da ressonância pode ser caracterizada pela LDOS nas bordas. Essa modulação poderia ser vista por imagens de microscopia eletrônica [85].

Um campo magnético perpendicular introduz uma nova escala de comprimento para o problema que permite o desacoplamento total entre as bordas e os estados no antidot (vacância). Os resultados aqui apresentados vêm reforçar as características bastante singulares de estados eletrônicos confinados a uma sub-rede, em um sistema em que mudanças da estrutura na escala atômica podem levar a mudanças qualitativas nas formas de linha do transporte.

Ressonâncias de Fano em sistemas de grafeno também aparecem em paisagens de potencial mais complexos ou configurações geométricas envolvendo grandes aglomerados de átomos de carbono, como em contatos de ponto quântico (quantum point contacts) [86]. Recentemente, propriedades de transporte de folhas de grafeno com uma concentração finita de vacâncias foram simuladas, onde a quase-localização dos estados da vacância e formação da banda foram identificados [87]. No entanto, o estudo sistemático das possibilidades de engenharia na escala atômica tem que mostrar o cenário de alguns defeitos controlados, como os sistemas com vacâncias individuais e duplas como as discutidas no presente capítulo. Dois ingredientes são de suma importância para esta análise: o caráter localizado dos estados relacionados à vacância [78] e, além disso, como mostramos aqui, o papel desempenhado pela sub-rede. Este último ponto poderia ser quantificável em trabalhos futuros sobre o assunto, como foi sugerido por experimentos onde foi estudada a distribuição densidade eletrônica por sub-rede [88]. Reconstruções das ligações em torno da vacância podem influenciar a imagen apresentada, porem, cálculos de primeros princípios indicam que apesar da flexibilização, que de fato ocorre em torno das vacâncias, reconstruções das ligações parecem estar ausentes [89, 90]

Capítulo **6**

Terceira Margem para uma nanofita de grafeno: um modelo de cálculo tight binding

A introdução de defeitos localizados tem sido sugerido como uma forma acessível para modificar as propriedades eletrônicas do grafeno [91, 92, 31] conforme discutido no capítulo anterior. Como alternativa, a perspectiva de induzir defeitos estendidos, em particular defeitos lineares, começou a ser discutida como um candidato para circuitos na escala nano [93]. Além de estudos de primeiros princípios sobre a estabilidade dessas estruturas e a densidade de estados associados, a avaliação sistemática das suas propriedades relacionadas com o transporte começaram a ser realizadas [30].

Uma realização promissora é a observação de um defeito estendido linear em uma camada de grafeno crescido em um substrato metálico [94]. Este defeito é criado alternando defeitos Stone-Thrower-Wales (STW) [95, 96] e di-vacâncias, levando a um padrão de repetição de pentágonos emparelhados e octágonos, como se mostra na Figura 6.2. Foi demonstrado, combinando cálculos de primeiros princípios e observações de microscopia eletrônica, que este defeito funciona como um fio metálico unidimensional [93, 94].

Neste capítulo, vamos nos concentrar em um modelo tight binding para examinar a condutância de tal defeito linear ao longo de uma nanofita de grafeno com bordas zigzag [97]. Depois de validar o modelo, garantindo que as principais características das propriedades eletrônicas do defeito linear são capturadas pelo modelo tight binding, a condutância é obtida dentro da aproximação de Landauer-Büttiker

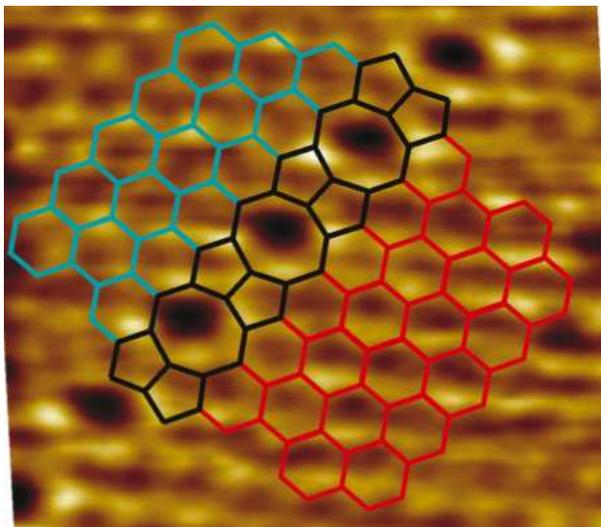


Figura 6.1: Defeito estendido [94]

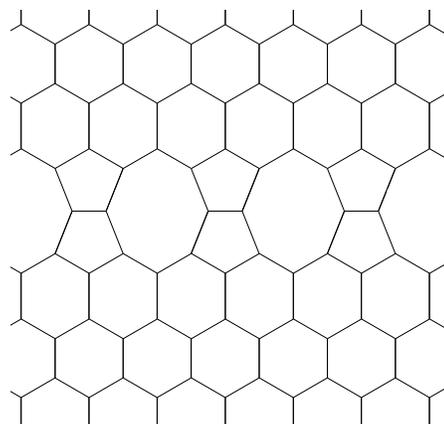


Figura 6.2: Geometria do defeito estendido. Tomado de [97]

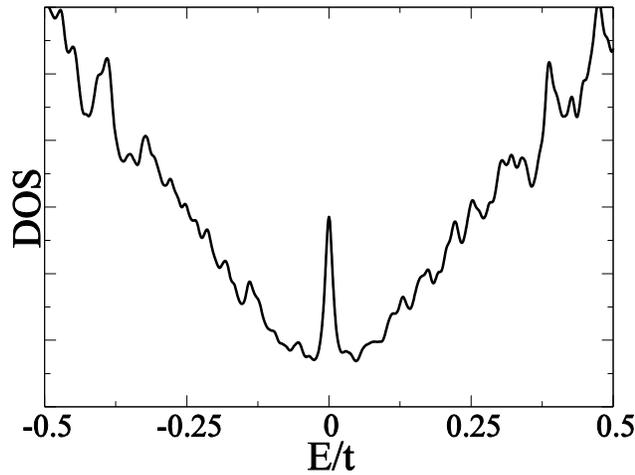


Figura 6.3: Densidade de estados (DOS) para uma folha de grafeno infinito (18200 átomos na célula unitária), com o defeito estendido. Tomado de [97]

6.1 Modelo heurístico para um defeito estendido

O defeito linear é introduzido na nanofita reorganizando quais átomos estão ligados pelo parâmetro de hopping t para reproduzir o padrão de pentágonos e octágonos como se observa na Figura 6.2. Este tipo de defeito mostra separações atômicas que variam entre 1.38 Å e 1.44 Å conservando o número de coordenação [94], o que implica variações inferiores a 5% em t , sugerindo que o valor de t pode ser considerado quase inalterado em relação ao grafeno livre de defeitos ($t \approx 2.7$ eV). A fim de comparar os resultados do nosso modelo com cálculos anteriores [93, 94] calculamos a densidade de estados (DOS) para uma folha de grafeno infinito (18200 átomos na célula unitária), com o defeito estendido. O resultado é mostrado na Figura 6.3, onde um pico em torno do ponto de Dirac ($E/t = 0$) é desenvolvido, indicando o caráter metálico e à natureza unidimensional do defeito nesta energia, de acordo com os, já mencionados, cálculos de primeiros princípios [93, 94]

6.2 Um fio embutido em uma nanofita zigzag

A estrutura de bandas de um defeito linear infinito embutido ao longo de uma nanofita zigzag é obtida dentro do esquema ilustrado na Figura 6.4a, onde a célula unitária utilizada para o cálculo também é indicada. Os objetivos aqui são dois: por um lado,

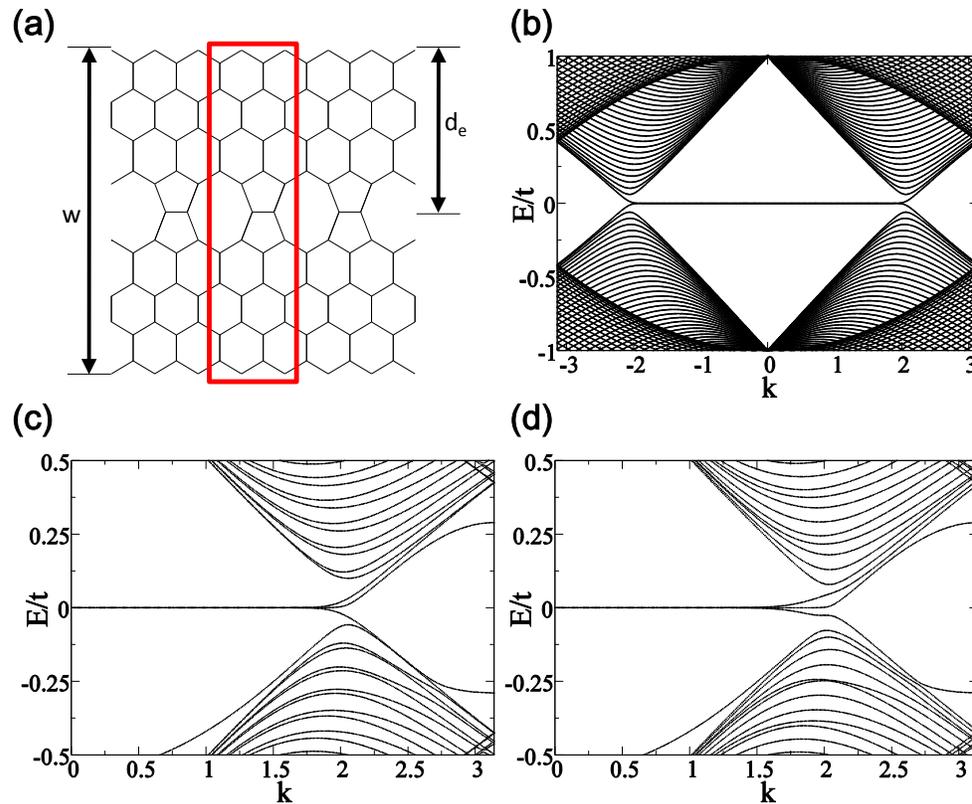


Figura 6.4: (a) Nanofita zigzag de largura W com o defeito estendido a uma distância d_e da borda superior. (b) Estrutura de bandas para uma nanofita zigzag, $W = 15.9$ nm, sem nenhum defeito. (c) Estrutura de bandas para uma nanofita zigzag, $W = 15.9$ nm, com um defeito estendido a uma distância $d_e = 8$ nm da borda superior. (d) Estrutura de bandas para uma nanofita zigzag, $W = 15.9$ nm, com um defeito estendido a uma distância $d_e = 3.8$ nm da borda superior. Tomado de [97]

temos que comparar a estrutura de bandas obtida no nosso modelo para uma nanofita com os resultados obtidos para a folha infinita [94]. Por outro lado, queremos capturar as mudanças na estrutura de banda induzidas pelo defeito linear olhando pela interpretação das características na condutância de uma região de espalhamento de comprimento finito, com o defeito embutido, terminadas por dois contatos semi-infinitos sem nenhum defeito e da mesma largura. A estrutura de bandas para uma nanofita zigzag, $W = 15.9$ nm, sem nenhum defeito está representada na Figura 6.4b: uma banda plana no zero de energia, correspondente aos estados de borda, é desenvolvida no intervalo $-2\pi/3 < k < 2\pi/3$. Repare que, geralmente, essas bandas são vistas dentro do intervalo $2\pi/3 < |k| < \pi$ [26]. Nossa representação é um pouco diferente devido ao dobramento introduzido pelo fato de usar uma célula unitária duas vezes maior do necessário para uma nanofita sem defeito, a fim que descrever corretamente depois a nanofita com defeito. A presença do defeito estendido na nanofita não altera o caráter metálico ou o surgimento dos estados de borda, mas claramente (i) quebra a simetria partícula-buraco, devido à desordem nas ligações [98, 99] e (ii) cria uma nova banda plana no zero de energia (agora em um intervalo em torno de $k = 0$, em conformidade com o que foi obtido para o caso bulk [94]) que se dobra para cima, como é mostrado na Figura 6.4c para um defeito estendido localizado no meio ($d_e = 8$ nm) da nanofita. Mapeando a densidade de carga (não mostrado aqui) para diferentes valores de k nesta banda, pode-se ver que a função de onda se espalha principalmente ao longo das bordas com uma contribuição significativa nos sítios do defeito, uma contribuição que decai rapidamente da região do defeito. Este decaimento da função de onda foi medido [94] indicando que nossos resultados dentro do atual modelo heurístico estão qualitativamente de acordo com os dados experimentais. A degeneração das três bandas no zero de energia é quebrada para diferentes valores de k , alterando a largura da nanofita ou simplesmente colocando o defeito mais perto de uma borda, como é mostrado na Figura 6.4d, que descreve a estrutura de bandas quando o defeito está localizado a $d_e = 3.8$ nm. Comparando as Figuras 6.4c e 6.4d, a deformação da banda do defeito é mais forte para um defeito mais perto da borda, mas o efeito parece ser qualitativamente o mesmo, independentemente da distância a uma das bordas. Mais importante é que, comparando a nanofita sem defeito, Figura 6.4b, com as Figuras 6.4c e 6.4d, vê-se o agrupamento em pares das bandas bulk, uma assinatura da divisão da nanofita original em duas fitas em paralelo. Esses resultados para um sistema infinito constituem ingredientes fundamentais para entender as características da condutância.

6.3 Condutância na presença do defeito estendido

A condutância é calculada para nanofitas de diferentes comprimentos L , contendo um defeito linear. Lembrando que, estes sistemas estão ligados a dois contatos semi-infinitos

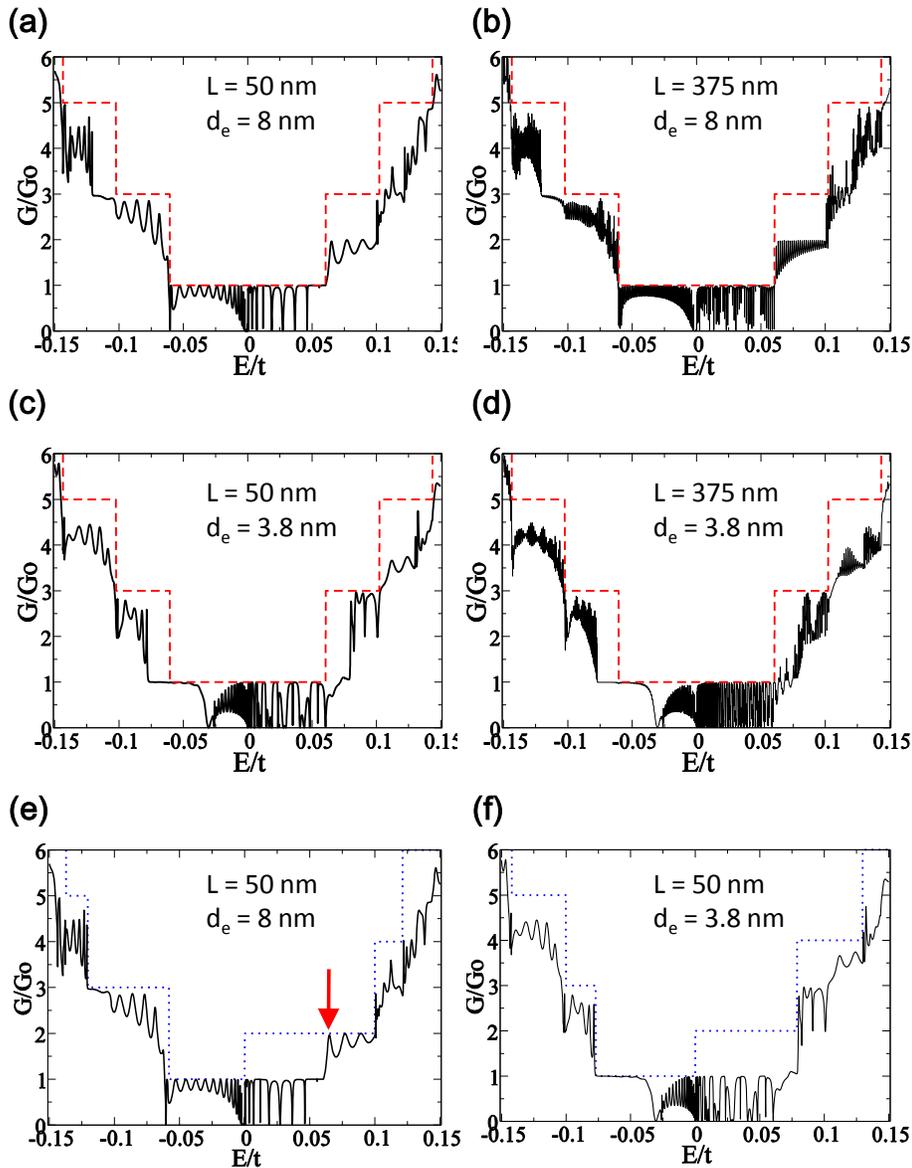


Figura 6.5: As linhas tracejadas correspondem à condutância para uma nanofita zigzag perfeita de largura $W = 15.9$ nm. As linhas contínuas correspondem a condutância de um defeito inserido em uma fita de (a) $W = 15.9$ nm comprimento do defeito $L = 50$ nm e $d_e = 8$ nm. (b) $W = 15.9$ nm comprimento do defeito $L = 350$ nm e $d_e = 8$ nm. (c) $W = 15.9$ nm comprimento do defeito $L = 50$ nm e $d_e = 3.8$ nm. (d) $W = 15.9$ nm comprimento do defeito $L = 350$ nm e $d_e = 3.8$ nm. (e) A linha pontilhada corresponde à condutância de uma nanofita zigzag de $W = 15.9$ nm com um defeito linear infinito a $d_e = 8$ nm. A linha contínua corresponde a condutância de um defeito inserido em uma fita de $W = 15.9$ nm, comprimento do defeito $L = 50$ nm e $d_e = 8$ nm. (f) A linha pontilhada corresponde à condutância de uma nanofita zigzag de $W = 15.9$ nm com um defeito linear infinito a $d_e = 3.8$ nm. A linha contínua corresponde a condutância de um defeito inserido em uma fita de $W = 15.9$ nm, comprimento do defeito $L = 50$ nm e $d_e = 3.8$ nm. Tomado de [97]

de grafeno com bordas zigzag da mesma largura $W = 15.9$ nm. A condutância de uma nanofita zigzag está quantizada e segue a regra [100, 101]:

$$G(E) = G_0(2n + 1) \quad (6.1)$$

enquanto que as energias de início do patamar na condutância são dadas por [102]:

$$\frac{E_n}{|t|} = \pm(n + \frac{1}{2}) \frac{3a\pi}{2W} \quad (6.2)$$

Onde $G_0 = \frac{2e^2}{h}$, n indica o número do canal, $a = 2.4$ Å é a constante de rede do grafeno e W é a largura da nanofita. Para uma nanofita com $W = 15.9$ nm, $\frac{E_1}{|t|} \approx \pm 0.06$ e $\frac{E_2}{|t|} \approx \pm 0.11$. A condutância para esta nanofita livre de defeitos é representada com a linha tracejada na Figura 6.5 [(a)-(d)]. No entanto, nas Figuras 6.5e e 6.5f, as linhas pontilhadas são para a condutância de um nanofita com um defeito linear infinito, que corresponde à estrutura de bandas mostrada nas Figuras 6.4c e 6.4d, respectivamente. A condutância real, ou seja, incluindo os defeitos *finitos*, é representada como linhas contínuas. No que se segue, discutimos as mudanças importantes no transporte de uma nanofita zigzag ideal. Na Figura 6.5 mostra-se a condutância de uma nanofita finita com um defeito linear (o comprimento do defeito é o mesmo comprimento da nanofita), ou seja $L = 50$ nm e $L = 375$ nm e diferentes distâncias à borda $d_e = 8$ nm (no meio da fita) e $d_e = 3.8$ nm (a meio caminho do meio da fita para uma das bordas).

Vamos considerar como ponto de partida a Figura 6.5a, com o menor defeito no meio da fita ($L = 50$ nm e $d_e = 8$ nm). Inicialmente, deve-se recordar a estrutura de banda na Figura 6.4 e a quebra de simetria partícula-buraco, com uma das bandas planas que se dobra para baixo enquanto a banda do defeito e dos estados de borda se curvam para cima. Portanto, a condutância mostra dois diferentes tipos de oscilações. Primeiramente não há mudanças qualitativas na região do primeiro patamar para buracos, as oscilações mostradas nesta faixa de energia são apenas efeitos de interferência de Fabry-Perot devido à quebra da simetria translacional introduzida pelo defeito. Por outro lado, o primeiro platô para elétrons não mostra oscilações de interferência mas fortes anti-ressonâncias, devido ao acoplamento de estados estendidos nas bordas com os localizados nos defeitos [74]. Note que estas anti-ressonâncias mudam para oscilações de Fabry Perot no segundo platô para elétrons. Isto está associado a uma mudança do caráter localizado para estendido dos estados do defeito neste intervalo de energia, onde, além das oscilações de interferências, os valores máximos da condutância atingem $2G_0$, em vez do esperado $3G_0$ para nanofitas de grafeno sem defeito. Olhando para uma

fitas com um defeito mais longa, Figura 6.5b, vê-se uma definição mais clara do platô $2G_0$, além do aumento do número de oscilações e anti-ressonâncias em todos os platôs, simplesmente devido ao aumento do comprimento do defeito. Aqui deve-se prestar atenção para o terceiro patamar da condutância, que evolui de uma forma não-trivial para o valor esperado de $5G_0$. Além das fortes oscilações, análogas às que já foram discutidas em patamares mais baixos, pode ser visto que este patamar se divide em dois sub-platôs, um atingindo $3G_0$ e apenas o segundo aproximando-se a $5G_0$. Essa divisão do patamar, ocorre também em outros platôs mais elevados e no lado buraco do espectro, deve-se ao agrupamento das bandas em pares, já discutida na Figura 6.4.

Movendo agora o defeito em direção a uma das bordas, novas características aparecem, como é observado nas Figuras 6.5c e 6.5d. O mais impressionante é o fato de que o início do segundo patamar, seja para buracos ou elétrons não pode ser associado ao correspondente início do patamar da nanofita zigzag ideal, como ocorre para o defeito linear no meio da nanofita. É interessante notar que a posição em energia onde se iniciam os patamares efetivos correspondem a patamares de uma nanofita mais fina, $W = 12.1$ nm, obtida do ajuste dos resultados numéricos na Figura 6.5 pela equação 6.2. Isso corresponde exatamente à distância do defeito linear até a borda mais distante: 15.9 nm - 3.8 nm = 12.1 nm, lembrando que a largura da nanofita é $W = 15.9$ nm e $d_e = 3.8$ nm é a distância do defeito à borda superior, para os resultados mostrados nas Figuras 6.5c e 6.5d. Esse comportamento, potencialmente observável, é explicado pelo fato que para $d_e = 3,8$ nm, o defeito linear está fortemente acoplado à borda mais próxima, definindo, portanto, uma nanofita efetiva mais fina. Outro efeito notável é a ampla anti-ressonância mostrada no primeiro patamar para buracos, que pode ser associada diretamente à estrutura de bandas para o sistema infinito correspondente, Figura 6.4d: a banda do estado que se inclina para baixo, apresenta uma segunda etapa plana, na energia da anti-ressonância.

Para interpretar melhor nossos resultados anteriores sobre as características na condutância devido ao defeito estendido, torna-se necessária uma comparação direta com a condutância de fitas com um defeito linear infinito, ou seja, o que corresponde diretamente à estrutura de banda na Figura 6.4. Estes resultados são apresentados como linhas pontilhadas nas Figuras 6.5e e 6.5f, considerando $d_e = 8$ nm e $d_e = 3.8$ nm, respectivamente. Apesar de que algumas características, como a existência do patamar para elétrons $2G_0$, são reveladas, a nanofita com o defeito finito é de fato um sistema, que não pode ser completamente compreendido por meio de contrapartes infinitas. Embora a previsão de um patamar $2G_0$ no ponto de Dirac, a condutância para elétrons de baixa energia atinge apenas G_0 , como é esperado para uma nanofita livre de defeitos. Assim, defeitos lineares finitos introduzem características inesperadas. A supressão da condutância no primeiro platô de elétrons, como se mostra na Figura 6.5e e 6.5f são devidas ao espalhamento de um modo do defeito.

6.4 Terceira borda metálica

Para investigar as características do defeito linear, a distribuição no espaço real da densidade de corrente é calculada, em unidades de $G_0 = \frac{2e^2}{h}$, seguindo o procedimento esboçado em [103, 104] e mostrado no apêndice C. A seta na Figura 6.6e aponta para o primeiro pico da condutância com um valor de $3G_0$ para uma energia ($E/|t| = 0.0651$), associado à distribuição da densidade de corrente no espaço real mostrado na Figura 6.6b. Uma alta densidade de corrente ao redor do defeito revela seu caráter metálico, embora uma considerável densidade de corrente se encontre em toda a fita, diferentemente do sistema livre de defeitos, onde a densidade de corrente para baixas energias está localizada principalmente no centro da nanofita [105]. Um olhar mais atento revela que o defeito funciona como uma terceira borda, já que sua presença cria uma maior densidade de corrente no meio dos duas nanofitas recém-definidas em torno do defeito linear. Franjas de interferência em ambos lados da borda central, também são apreciadas, bem como na região em contato com os contatos semi-infinitos. Um comportamento semelhante é encontrado (alta densidade de corrente localizada ao longo do defeito) se a densidade de corrente é plotada para os outros picos da condutância neste patamar (não mostrado aqui). Na Figura 6.6a a condutância de uma nanofita de largura $W = 15.9$ nm, $d_e = 5.8$ nm e $L = 50$ nm, é mostrada, onde novamente o segundo platô para elétrons atinge o valor de $2G_0$. A seta aponta para o pico da condutância definido na energia de $E/|t| = 0.0662$ e a distribuição da densidade de corrente no espaço real nesta energia é mostrada na Figura 6.6c. A alta densidade de corrente ao longo do defeito é apreciada, bem como o seu papel como uma terceira borda, define claramente duas regiões diferentes, com diferentes densidades de corrente, perdendo a simetria da densidade de corrente entre a fita superior e inferior.

Pode-se imaginar o defeito como parte de circuitos em nanoescala, este sistema poderia ser desenhado por microscopia [106] em uma região de uma folha de grafeno com o defeito linear. Se o defeito linear é uma estrutura bastante ordenada [94], as bordas vão se tornar completamente desordenadas. Para estudar o efeito de uma borda desordenada, sítios das bordas externas são removidos [84, 107] com uma probabilidade $p_e = 0.3$ e uma média de mais de vinte realizações de desordem na borda foram realizadas. A média na condutância de uma fita zigzag de largura $W = 15.9$ nm, comprimento do defeito $L = 50$ nm e $d_e = 8$ nm com desordem nas bordas é mostrada como a linha contínua da Figura 6.7a. Comparando com a linha tracejada (mesma nanofita sem desordem nas bordas externas) descobrimos que as anti-ressonâncias do primeiro canal são estruturas robustas, enquanto os picos de canais de maior energia são totalmente destruídos, com exceção dos três picos no segundo platô para elétrons. Esta robustez é associada, como já foi demonstrado, pelo fato de que eles têm uma alta densidade de corrente ao longo do defeito. A Figura 6.7b mostra como uma linha contínua, a média

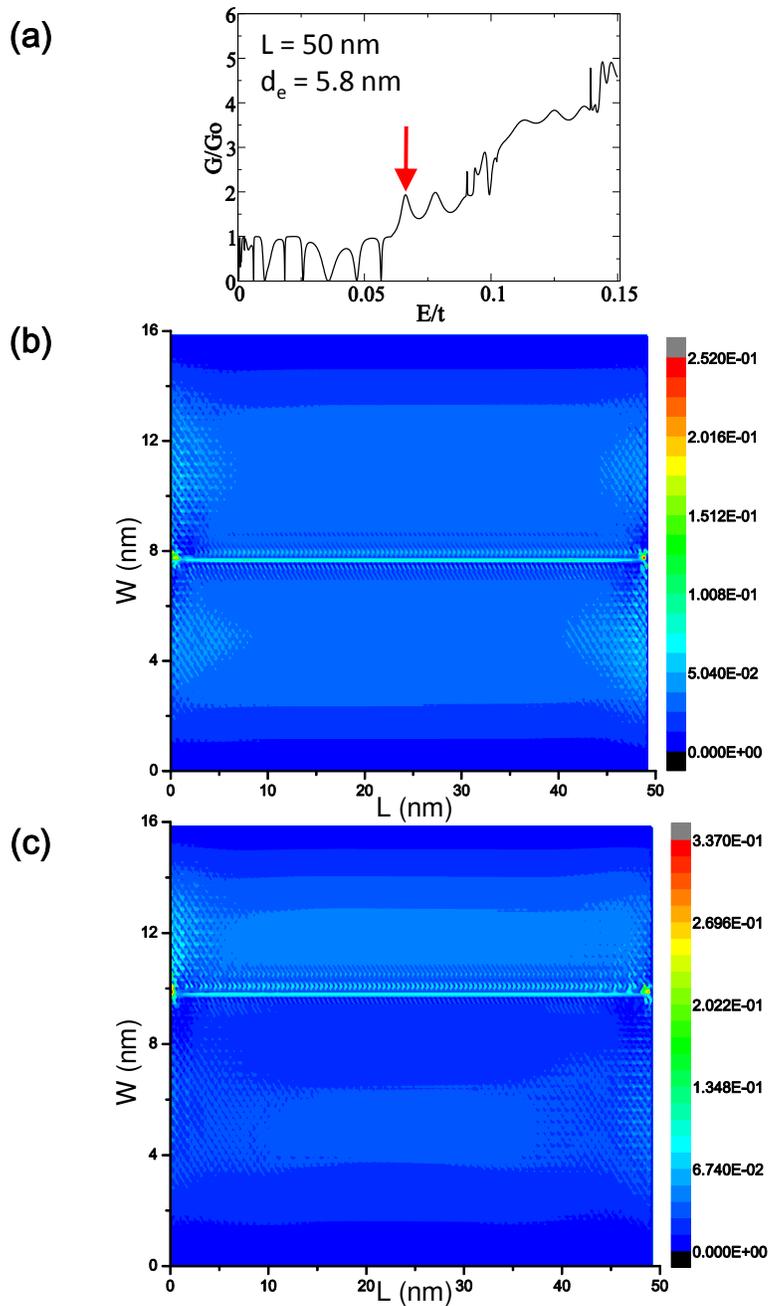


Figura 6.6: Condutância de um defeito inserido em uma nanofita de $W = 15.9$ nm, $L = 50$ nm e $d_e = 5.8$ nm. (b) Distribuição no espaço real da densidade de corrente, em unidades de $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ para o pico da condutância indicado pela seta na Figura 6.5e. (c) Distribuição no espaço real da densidade de corrente, em unidades de G_0 para o pico da condutância indicado pela seta na Figura 6.6a. Tomado de [97]

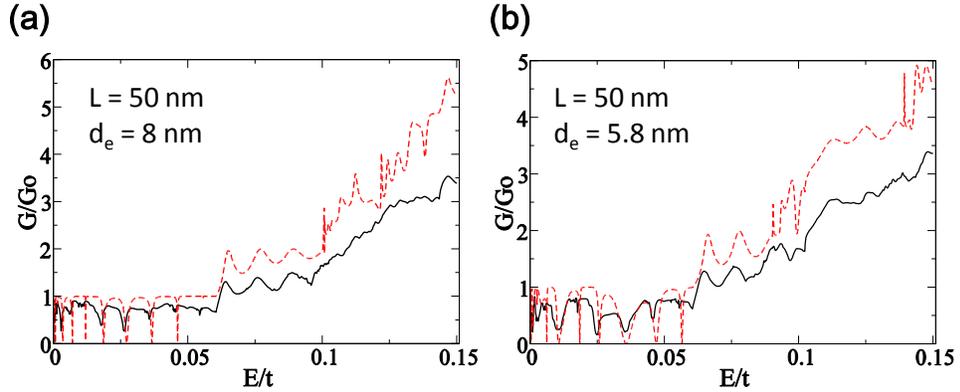


Figura 6.7: (a) Média da condutância de uma fita zigzag de largura $W = 15.9$ nm, comprimento do defeito $L = 50$ nm e $d_e = 8$ nm com desordem nas borda. A linha tracejada é sem desordem nas bordas. (b) Média da condutância de uma fita zigzag de largura $W = 15.9$ nm, comprimento do defeito $L = 50$ nm e $d_e = 5.8$ nm com desordem nas bordas. A linha tracejada sem desordem nas bordas. Tomado de [97]

da condutância de uma fita zigzag de largura $W = 15.9$ nm, comprimento do defeito $L = 50$ nm e $d_e = 5.8$ nm com desordem nas borda, comparando com a linha tracejada (mesma nanofita sem desordem nas bordas externas). As principais características são totalmente destruídas, exceto para os picos que têm uma alta densidade de corrente ao longo do defeito. Estes resultados sugerem que as principais características na condutância, introduzidas pelo defeito linear, são robustas em relação à desordem nas bordas externas, mostrando que estas estruturas poderiam ser usadas em dispositivos mesoscópicos reais como um fio quântico. Esses dispositivos podem ser uma alternativa interessante para outras propostas de modulação do potencial [91, 108].

6.5 Conclusões

Em resumo, calculamos as propriedades de transporte de um defeito linear, observado recentemente [94] no grafeno em bulk, embutido em uma nanofita zigzag. Nosso modelo de cálculo, comparado com resultados de primeiros princípios, revelam que as principais características qualitativas são capturadas. Uma vez que os comprimentos da ligação (hoppings) ao redor do defeito linear são modificados, uma verificação a mais de consistência foi feita, ou seja, modificando o parâmetro de hopping t de acordo com a variação no comprimento da ligação [109]. Tal procedimento não revelou alterações significativas em nossos resultados [110]. Olhando, a condutância, uma variedade de

características interessantes surgem. Uma delas é a presença de anti-ressonâncias para elétrons e oscilações de Fabry-Perot para buracos. Estas características devem ser ainda difíceis de observar, considerando a qualidade do dispositivo atuais. Características mais robustas, tendo em mente a possível observação experimental: (i) a presença de platôs pares na condutância, (ii) uma ampla anti-ressonância no primeiro platô para buracos e (iii) novas posições das energias de início dos platôs da condutância, pela redefinição da largura da nanofita pelo defeito linear, justificando o título do presente capítulo, que define o defeito linear como uma terceira borda para a nanofita. A análise da distribuição da densidade de corrente e os cálculos de condutância em presença de desordem nas bordas externas sugerem que as características, relacionadas com uma apreciável densidade da corrente em torno do defeito linear, são robustas frente à desordem e poderiam ser esperadas em amostras reais.

Capítulo **7**

Conclusões

O estudo do grafeno, embora seja ainda um tema relativamente novo, já evoluiu para um importante ramo da Física da matéria condensada. É tanto o interesse das incríveis propriedades eletrônicas e mecânicas desse sistema, e as perspectivas de futuras aplicações tecnológicas, que explodiu em uma grande quantidade de pesquisas teóricas e experimentais. Nesta tese, procuramos contribuir para este campo em rápido crescimento, através de uma abordagem numérica para modelar as propriedades eletrônicas e de transporte de dispositivos mesoscópicos de grafeno. Dentro do nosso modelo numérico, somos capazes de descrever diferentes geometrias e levar em conta a influência de campos magnéticos.

Neste trabalho foi revelado como os fatores geométricos, forma e tamanho, modificam as propriedades eletrônicas das nanoestruturas. Foram observadas claramente diferenças no espectro de energia para anéis com formas triangulares, hexagonais, losango e circulares onde aparecem subbandas de estados de borda, separados por gaps de energia e cada banda com um número de estados definido pela geometria do anel. Do mesmo modo, foi apreciado que a condutância das nanofitas podem apresentar dips (anti-ressonâncias) simplesmente mudando a distância entre uma borda e um defeito localizado, como uma vacância. Adicionando uma segunda vacância, a nanofita apresenta os graus de liberdade – distância às bordas e inter-vacâncias – necessários para sintonizar, além das anti-ressonâncias, também outras formas de linha na condutância, como ressonâncias assimétricas de Fano e simétricas do tipo Breit-Wigner. Trocando os defeitos localizados (vacâncias) por um defeito linear estendido (como recentemente observado experimentalmente) embutido em uma nanofita (proposta deste trabalho), notamos que a distância do defeito linear de uma borda pode levar a novos valores de quantização e novos limiares de quantização da condutância.

Também mostrou-se claramente como os detalhes microscópicos próprios do grafeno, como tipo de borda ou sub-rede alteram de modo contra-intuitivo as propriedades das nanoestruturas. Por exemplo a distribuição da função de onda mostra um valor mais alto nas junções onde as sub-redes são trocadas em seções vizinhas de anéis com bordas zigzag. Analogamente, a observação de linhas assimétricas de Fano na condutância de nanofitas com duas vacâncias, só é possível quando a sub-rede delas era diferente. Mapeando a densidade local de estados por sub-rede, é possível visualizar o acoplamento entre os estados localizados nas bordas e nas vacâncias, propondo uma imagem experimental do fator de assimetria de Fano.

Cientes que com as tecnologias atuais é impossível ter um controle absoluto na escala atômica, foi introduzido desordem nas bordas, mostrando que nossos resultados são robustos e poderiam ser observados em amostras reais.

O uso de campo magnético introduz uma nova escala de comprimento que permitiu-nos entender em um contexto mais geral os diferentes fenômenos observados, como o acoplamento entre os estados localizados nas bordas externas e os estados localizados nas bordas internas (borda interna do anel, vacâncias e defeito estendido) das nanoestruturas, dando origem ao título desta tese.

Contudo, experimentos recentes mostraram a importância do spin do elétron nas propriedades eletrônicas dos estados localizados nas bordas, observando, por exemplo, um gap na região dos estados de borda [111], assim como a aparição de momentos magnéticos localizados nas vacâncias [112], nos indicando que a inclusão do spin deveria ser um passo lógico e uma continuação natural, que abrirá novas possibilidades de design, aos dispositivos estudados nesta tese.

Apêndice A

Funções de Green dos contatos

Embora exista para a rede quadrada uma expressão analítica para as funções de Green dos contatos [48], neste apêndice vamos mostrar um método numérico [55, 57] onde as fatias do contato original semi-infinito são substituídas a cada iteração por uma nova fatia efetiva, produto da interação com sua vizinha mais próxima. A substituição é repetida j vezes até que a interação residual entre as fatias efetivas seja pequena.

Para o contato da direita representado na figura A.1, onde a numeração das fatias começa em $m = 0$ para facilitar os cálculos, escrevemos a função de Green como:

$$\begin{pmatrix} (E - h) & -V & 0 & \dots \\ -V^\dagger & (E - h) & -V & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{00} & G_{01} & \dots \\ G_{10} & G_{11} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = I \quad (\text{A.1})$$

multiplicando a primeira fila pela primeira coluna temos:

$$\begin{aligned} (E - h)G_{00} &= I + VG_{10} \\ (E - h)G_{10} &= V^\dagger G_{00} + VG_{20} \\ &\vdots \\ (E - h)G_{n0} &= V^\dagger G_{n-1,0} + VG_{n+1,0} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

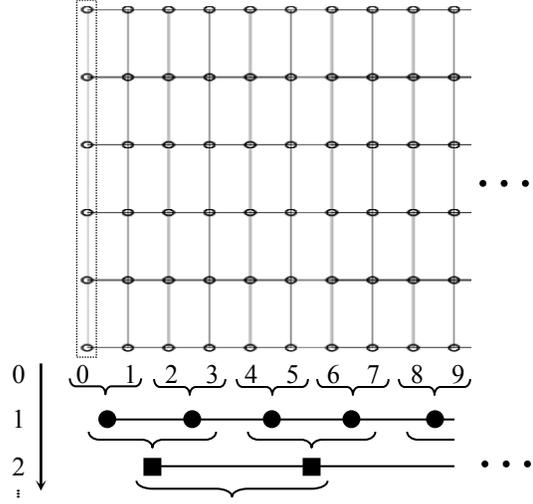


Figura A.1: Contato semi-infinito de direita.

reescrevendo as fatias impares como:

$$\begin{aligned}
 G_{10} &= (E - h)^{-1}V^\dagger G_{00} + (E - h)^{-1}VG_{20} \\
 &\quad \vdots \\
 G_{n-1,0} &= (E - h)^{-1}V^\dagger G_{n-2,0} + (E - h)^{-1}VG_{n0} \\
 G_{n+1,0} &= (E - h)^{-1}V^\dagger G_{n0} + (E - h)^{-1}VG_{n+2,0}
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

e depois substituindo o valor nas equações A.2 obtemos:

$$\begin{aligned}
 (E - \epsilon_1^s)G_{00} &= I + \alpha_1 G_{20} \\
 (E - \epsilon_1)G_{20} &= \beta_1 G_{00} + \alpha_1 G_{40} \\
 &\quad \vdots \\
 (E - \epsilon_1)G_{n0} &= \beta_1 G_{n-2,0} + \alpha_1 G_{n+2,0}
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

onde foi definido:

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= V(E - h)^{-1}V \\
 \beta_1 &= V^\dagger(E - h)^{-1}V^\dagger \\
 \epsilon_1^s &= h + V(E - h)^{-1}V^\dagger \\
 \epsilon_1 &= h + V^\dagger(E - h)^{-1}V + V(E - h)^{-1}V^\dagger
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

Assim as fatias impares foram substituídas por uma interação efetiva, vemos também que as equações A.4 são isomórficas às equações A.2 pelo que o processo de substituição se pode repetir k vezes, nesse caso o contato só teria fatias múltiplo de 2^k :

$$\begin{aligned}
(E - \epsilon_k^s)G_{00} &= I + \alpha_k G_{2^k 0} \\
(E - \epsilon_k)G_{2^k 0} &= \beta_k G_{00} + \alpha_k G_{2^{k+2}, 0} \\
&\vdots \\
(E - \epsilon_k)G_{2^k n, 0} &= \beta_k G_{2^k(n-1), 0} + \alpha_k G_{2^k(n+1), 0}
\end{aligned} \tag{A.6}$$

com:

$$\begin{aligned}
\alpha_k &= \alpha_{k-1}(E - \epsilon_{k-1})^{-1}\alpha_{k-1} \\
\beta_k &= \beta_{k-1}(E - \epsilon_{k-1})^{-1}\beta_{k-1} \\
\epsilon_k^s &= \epsilon_{k-1}^s + \alpha_{k-1}(E - \epsilon_{k-1})^{-1}\beta_{k-1} \\
\epsilon_k &= \epsilon_{k-1} + \beta_{k-1}(E - \epsilon_{k-1})^{-1}\alpha_{k-1} + \alpha_{k-1}(E - \epsilon_{k-1})^{-1}\beta_{k-1}
\end{aligned} \tag{A.7}$$

Cada fatia na k interação tem o efeito das $k - 1$ fatias vizinhas que foram eliminadas. O processo para quando α_k e β_k são muito pequenas obtendo assim:

$$G_{00} = [E - \epsilon_k^s]^{-1} \tag{A.8}$$

Olhando para a Figura A.1 $G_{00} = G_R$. O mesmo procedimento pode ser usado para achar G_L e assim poder calcular as auto-energias que era a parte faltante para calcular a condutância.

Apêndice **B**

Funções de Green da rede para o grafeno

Neste apêndice, vamos apresentar a generalização para a rede hexagonal com seus dois tipos de bordas. As nano-fitas infinitas com bordas zigzag o armchair, serão divididas em três regiões o contato da esquerda, a região de espalhamento (dispositivo) e o contato da direita. Ao igual que a rede quadrada o efeito dos contatos semi-infinitos vai estar nas auto-energias, assim que só vamos estudar o dispositivo que se encontra entre as fatias $1 \leq m \leq M$.

B.0.1 Método recursivo das funções de Green da rede para nano-fitas com bordas zigzag

Na Figura B.1a se mostra o dispositivo com bordas zigzag na representação da rede tijolo à vista. O dispositivo está composto de dois tipos de fatias, como se vê na Figura B.1b temos as fatias com m par, representadas por h_p e temos as fatias com m ímpar, representadas por h_i . Por exemplo, para a rede mostrada os hamiltonianos das fatias são:

$$h_i = \begin{pmatrix} \epsilon & -t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & \epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon & -t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t & \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon & -t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t & \epsilon \end{pmatrix} \quad h_p = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & -t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t & \epsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon & -t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

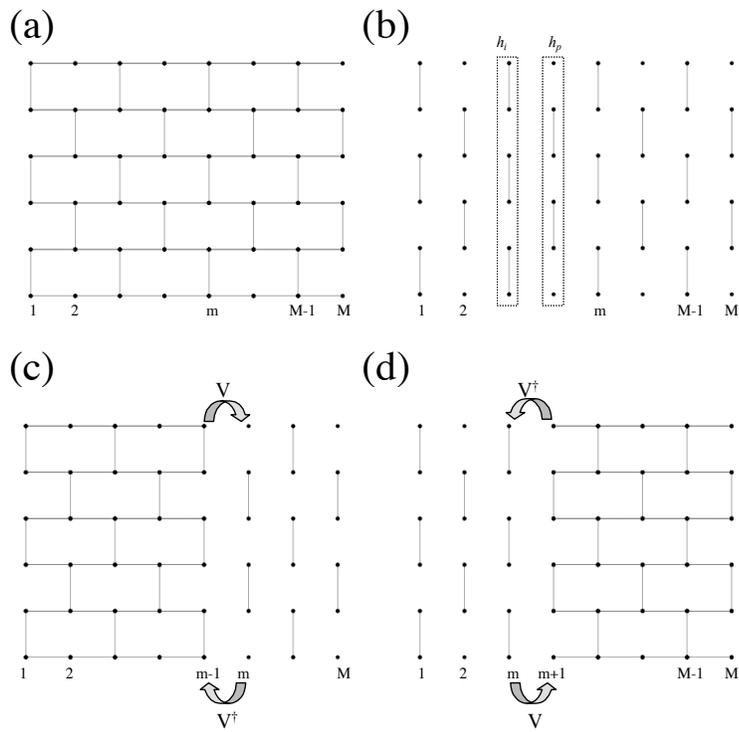


Figura B.1: (a) Dispositivo com bordas zigzag na representação da rede tijolo à vista. (b) Dispositivo sem as ligações longitudinais. (c) Percorrendo o dispositivo pela esquerda. (d) Percorrendo o dispositivo pela direita.

As matriz de ligação entre fatias é igual a matriz de ligação na rede quadrada.

$$V = \begin{pmatrix} -t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Quando o dispositivo se percorre da esquerda para a direita, como se vê na Figura B.1(c) podemos resumir as iterações como:

$$\begin{aligned} G_{11}^L &= [E + i\eta - h_i - \Sigma^L]^{-1} \\ &\vdots \\ G_{mm}^L &= [E + i\eta - h_{i(p)} - V^\dagger G_{m-1,m-1}^L V]^{-1} \\ G_{m1}^L &= G_{mm}^L V^\dagger G_{m-1,1}^L \\ &\vdots \\ G_{MM}^L &= [E + i\eta - h_p - V^\dagger G_{M-1,M-1}^L V - \Sigma^R]^{-1} \\ G_{M1}^L &= G_{MM}^L V^\dagger G_{M-1,1}^L \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Quando o dispositivo se percorre da direita para a esquerda, como se vê na Figura B.1(d) podemos resumir as iterações como:

$$\begin{aligned} G_{MM}^R &= [E + i\eta - h_p - \Sigma^R]^{-1} \\ &\vdots \\ G_{mm}^R &= [E + i\eta - h_{i(p)} - V G_{m+1,m+1}^R V^\dagger]^{-1} \\ G_{Mm}^R &= G_{Mm+1}^R V^\dagger G_{m,m}^R \\ &\vdots \\ G_{11}^R &= [E + i\eta - h_i - V G_{2,2}^R V^\dagger - \Sigma^L]^{-1} \\ G_{M1}^R &= G_{M2}^R V^\dagger G_{11}^R \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Com a ajuda da equação 3.11 definimos $\Sigma^L = V^\dagger G_L V$ e com a ajuda da equação 3.12 definimos $\Sigma^R = V G_R V^\dagger$, faltando só obter as funções de Green dos contatos. Da figura

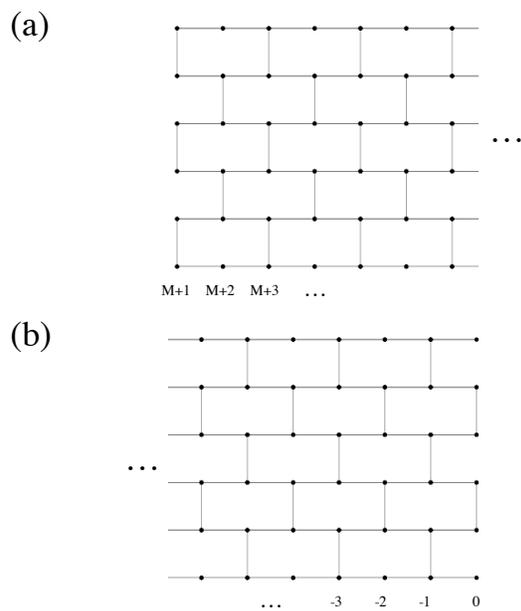


Figura B.2: (a) Contato semi-infinito com bordas zigzag da direita. (b) Contato semi-infinito com bordas zigzag da esquerda

B.2a se define facilmente a função de Green do contato da direita como:

$$\begin{pmatrix} (E - h_i) & -V & 0 & \dots \\ -V^\dagger & (E - h_p) & -V & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{M+1,M+1} & G_{M+1,M+2} & \dots \\ G_{M+2,M+1} & G_{M+2,M+2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = I \quad (\text{B.5})$$

seguindo o procedimento das equações A.2, A.3 e A.4 podemos escrever

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= V(E - h_p)^{-1}V \\ \beta_1 &= V^\dagger(E - h_p)^{-1}V^\dagger \\ \epsilon_1^s &= h_i + V(E - h_p)^{-1}V^\dagger \\ \epsilon_1 &= h_i + V^\dagger(E - h_p)^{-1}V + V(E - h_p)^{-1}V^\dagger \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Assim o valor de G_R é obtido iterativamente, igual à rede quadrada usando as equações A.7 e A.8.

Para achar G_L seguimos o mesmo procedimento, baseados na figura B.2b que permite escrever a função de Green do contato da esquerda.

$$\begin{pmatrix} (E - h_p) & -V^\dagger & 0 & \dots \\ -V & (E - h_i) & -V^\dagger & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{0,0} & G_{0,-1} & \dots \\ G_{-1,0} & G_{-1,-1} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = I \quad (\text{B.7})$$

o que leva a definir

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= V^\dagger(E - h_i)^{-1}V^\dagger \\ \beta_1 &= V(E - h_i)^{-1}V \\ \epsilon_1^s &= h_p + V^\dagger(E - h_i)^{-1}V \\ \epsilon_1 &= h_p + V(E - h_i)^{-1}V^\dagger + V^\dagger(E - h_i)^{-1}V \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

B.0.2 Método recursivo das funções de Green da rede para nano-fitas com bordas armchair

Na Figura B.3a representa-se o dispositivo com bordas armchair na rede tijolo à vista. Para este tipo de borda o hamiltoniano das fatias independentes é igual ao hamiltoniano

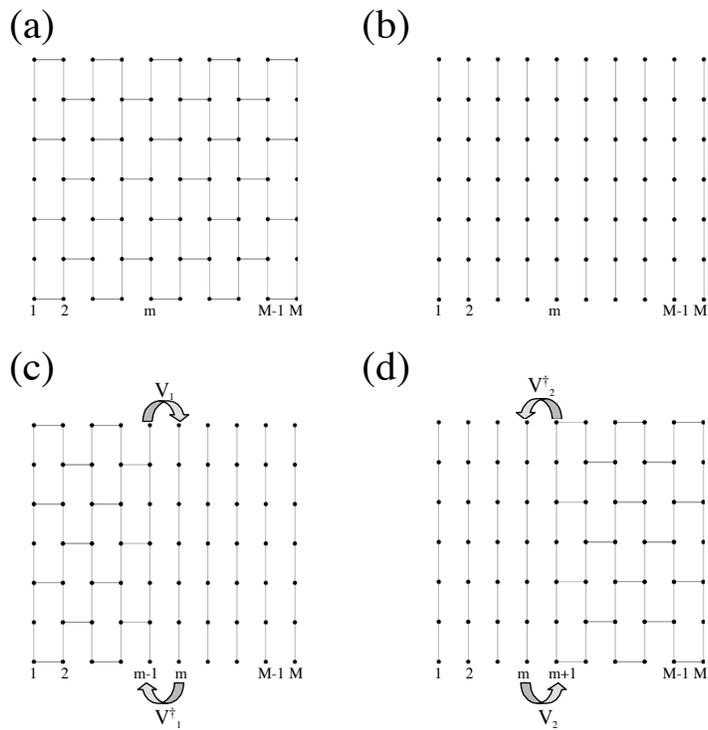


Figura B.3: (a) Dispositivo com bordas armchair na representação da rede tijolo à vista. (b) Dispositivo sem as ligações longitudinais. (c) Percorrendo o dispositivo pela esquerda. (d) Percorrendo o dispositivo pela direita.

de uma fatia da rede quadrada. Mas existem dois tipos de possíveis ligações entre fatias, V_1 e V_2 , que seriam geradas da rede quadrada fazendo algumas das ligações zero.

Para o dispositivo mostrado na Figura B.3a podemos escrever as matrizes como:

$$V_1 = \begin{pmatrix} -t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t \end{pmatrix} \quad V_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.9})$$

Com as definições anteriores podemos escrever a receita para obter as funções de Green de esquerda, V_i pode ser V_1 ou V_2 dependendo da fatia, quando se adiciona uma fatia par a matriz de ligações é V_1 como se vê na figura B.3c.

$$\begin{aligned} G_{11}^L &= [E + i\eta - h - \Sigma^L]^{-1} \\ &\vdots \\ G_{mm}^L &= [E + i\eta - h - V_i^\dagger G_{m-1,m-1}^L V_i]^{-1} \\ G_{m1}^L &= G_{mm}^L V_i^\dagger G_{m-1,1}^L \\ &\vdots \\ G_{MM}^L &= [E + i\eta - h - V_1^\dagger G_{M-1,M-1}^L V_1 - \Sigma^R]^{-1} \\ G_{M1}^L &= G_{MM}^L V_1^\dagger G_{M-1,1}^L \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Para as funções de Green de direita, podemos escrever também uma receita, só que olhando na figura B.3d quando se adiciona uma fatia par a matriz de ligações $V_i = V_2$.

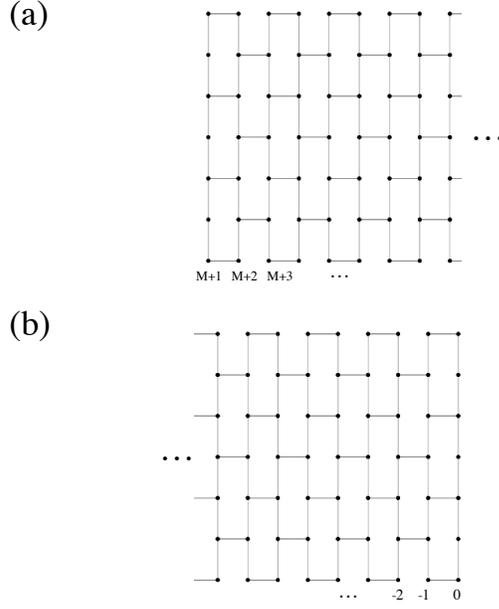


Figura B.4: (a) Contato semi-infinito com bordas armchair da direita. (b) Contato semi-infinito com bordas armchair da esquerda

$$\begin{aligned}
 G_{MM}^R &= [E + i\eta - h - \Sigma^R]^{-1} \\
 &\vdots \\
 G_{mm}^R &= [E + i\eta - h - V_i G_{m+1,m+1}^R V_i^\dagger]^{-1} \\
 G_{Mm}^R &= G_{Mm+1}^R V_i^\dagger G_{m,m}^R \\
 &\vdots \\
 G_{11}^R &= [E + i\eta - h - V_1 G_{2,2}^R V_1^\dagger - \Sigma^L]^{-1} \\
 G_{M1}^R &= G_{M2}^R V_1^\dagger G_{11}^R
 \end{aligned} \tag{B.11}$$

As definições das auto-energias ficariam como $\Sigma^L = V_2^\dagger G_L V_2$ e $\Sigma^R = V_2 G_R V_2^\dagger$

Para encontrar as funções de Green dos contatos, fazemos o mesmo procedimento feito para a rede quadrada e a rede zigzag, isso é olhando para a figura B.4a, para o contato da direita ou figura B.4b para o contato da esquerda escrevemos a função de Green, de

aí seguindo o procedimento das equações A.2, A.3 e A.4 podemos escrever os valores iniciais α_1 , β_1 , ϵ_1^s e ϵ_1 do processo iterativo das equações A.7 até que as matrizes α e β sejam pequenas.

Para o contato da direita os valores iniciais são:

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= V_1(E - h)^{-1}V_2 \\
 \beta_1 &= V_2^\dagger(E - h)^{-1}V_1^\dagger \\
 \epsilon_1^s &= h + V_1(E - h_i)^{-1}V_1^\dagger \\
 \epsilon_1 &= h + V_2^\dagger(E - h)^{-1}V_2 + V_1(E - h_i)^{-1}V_1^\dagger
 \end{aligned} \tag{B.12}$$

E para o contato da esquerda os valores iniciais são:

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= V_1^\dagger(E - h)^{-1}V_2^\dagger \\
 \beta_1 &= V_2(E - h)^{-1}V_1 \\
 \epsilon_1^s &= h + V_1^\dagger(E - h)^{-1}V_1 \\
 \epsilon_1 &= h + V_2(E - h)^{-1}V_2^\dagger + V_1^\dagger(E - h)^{-1}V_1
 \end{aligned} \tag{B.13}$$

As funções de Green dos contatos para a rede zigzag e armchair, como foram achadas, correspondem à configuração nas figuras B.2 e B.4

Apêndice C

Distribuição de corrente

Para a análise da distribuição da corrente é conveniente considerar como o dispositivo central uma única coluna de átomos que pertencem a um plano transversal (fatia transversal do dispositivo). A distribuição de corrente em todo o dispositivo é analisada mudando a m -ésima coluna transversal de $m = 1$ até $m = M$. A corrente que atravessa uma ligação do sítio (m, n) ao sítio (m', n') é:

$$I_{mn,m'n'} = \frac{-2e}{\hbar} \int \frac{dE}{2\pi} [t_{mn,m'n'} G_{m'n',mn}^< - t_{m'n',mn} G_{mn,m'n'}^<] \quad (\text{C.1})$$

onde $t_{mn,m'n'}$ é o parâmetro de hopping entre os sítios (m, n) e (m', n') . $G^<$ é a função de Green lesser. Pode-se definir então a corrente longitudinal como $I_{m-1n,mn}$ e a corrente transversal como $I_{mn,mn+1}$. Como é mostrado em [103, 104] a equação C.1 se reescreve como:

$$I_{m-1n,mn} = \frac{-2e}{\hbar} \int \frac{dE}{2\pi} (f_L - f_R) i [\Sigma^{R(left)} G^R \Gamma^{(right)} G^A - G^R \Gamma^{(right)} G^A \Sigma^{A(left)}]_{n,n} \quad (\text{C.2})$$

$$I_{mn,mn+1} = \frac{-2e}{\hbar} \int \frac{dE}{2\pi} (f_L - f_R) 2Im [t_{mn,mn+1} (G^R \Gamma^{(right)} G^A)_{n+1,n}]$$

onde G^R e G^A são as funções de Green retardadas e avançadas do sistema todo, f_L e f_R são as funções de distribuição de Fermi-Dirac dos contactos da esquerda e da direita. Observe que o dispositivo central é escolhido para ser a coluna m e que os

novos contactos da esquerda e da direita passaram a incluir tanto os contatos perfeitos como as colunas à esquerda e à direita da coluna m (ver Figura 3.4). Redefinem-se assim as equações 3.11 e 3.12 como:

$$\begin{aligned}\Sigma^{R(left)} &= V_{m,m-1}g_{m-1,m-1}^R V_{m-1,m} \\ \Sigma^{R(right)} &= V_{m,m+1}g_{m+1,m+1}^R V_{m+1,m}\end{aligned}\tag{C.3}$$

As funções avançadas se obtém trocando o superíndice R pelo superíndice A . Igual que no capítulo 3, $\Gamma^{(right)} = i [\Sigma^{R(right)} - \Sigma^{A(right)}]$.

A condutância correspondente $\sigma = \partial I / \partial V$ para a voltagem $V \rightarrow 0$ define-se como:

$$\begin{aligned}\sigma_{m-1n,mn} &= \frac{-2e}{\hbar} i \left[\Sigma^{R(left)} G^R \Gamma^{(right)} G^A - G^R \Gamma^{(right)} G^A \Sigma^{A(left)} \right]_{n,n} \\ \sigma_{mn,mn+1} &= \frac{-2e}{\hbar} 2Im \left[t_{mn,mn+1} \left(G^R \Gamma^{(right)} G^A \right)_{n+1,n} \right]\end{aligned}\tag{C.4}$$

Apêndice **D**

Publicações e conferências

- D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira and P. A. Schulz, Third edge for a graphene nanoribbon: A tight-binding model calculation. *Phys. Rev. B* **83**, 155436 (2011).
- D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira and P. A. Schulz, Tunable resonances due to vacancies in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **82**, 165438 (2010).
- D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira and P. A. Schulz, Inner and outer edge states in graphene rings: A numerical investigation. *Phys. Rev. B* **79**, 125414 (2009).
- D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira, and P. A. Schulz. “Effect of inner edges in transport properties of graphene nanoribbons”. (poster). Encontro de Física 2011. Foz do Iguaçu, PR, Brazil (2011).
- D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira, and P. A. Schulz. “Tunable resonances due to vacancies in graphene nanoribbon”. (poster). ICPS-30. 30th International Conference on the Physics of Semiconductors. Seoul, South Korea (2010).
- D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira, and P. A. Schulz. “Coupling between inner and outer edges states in graphene rings”. (Oral Presentation). XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, SP Brazil (2009)
- D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira, and P. A. Schulz. “Edge states in graphene quantum rings: understanding the formation of sub-bands of edge states energy levels between the Landau levels”. (Poster). 14th Brazilian Workshop on semiconductor physics. Curitiba, PR Brazil (2009)
- D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira, and P. A. Schulz. “Coupling between edge states from outer and inner edges in a graphene lattice with an antidot in the

quantum Hall regime”. (Poster). HMF-18. 18th International Conference on High Magnetic Fields in Semiconductor Physics and Nanotechnology. São Pedro, SP Brazil (2008).

- D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira, and P. A. Schulz. “Evolution of edge states with magnetic field in graphene nanostructures”. (poster). ICPS-29. 29th International Conference on the Physics of Semiconductors. Rio de Janeiro, Brazil (2008).

Referências Bibliográficas

- [1] Sumio Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56 (1991)
- [2] T. Ando, Theory of electronic states and transport in carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 777 (2005)
- [3] R. Saito, G. Dresselhaus and M. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press. 1999.
- [4] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162 (1985)
- [5] Harold Kroto, Symmetry, space, stars and C_{60} . *Rev. Mod. Phys.* **79**, 703 (1997)
- [6] Y. Zhang, J. P. Small, W. V. Pontius, and P. Kim, Fabrication and Electric Field Dependent Transport Measurements of Mesoscopic Graphite Devices. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 073104 (2005).
- [7] H.-P. Boehm, R. Setton and E. Stumpp, Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* **66**, 1893 (1994).
- [8] P. R. Wallace, The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev* **71**, 622 (1947)
- [9] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim, Two-dimensional atomic crystals. *PNAS* **102**, 10451 (2005).
- [10] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666 (2004)

- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197 (2005)
- [12] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim and A. K. Geim, Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science* **315**, 1379 (2007)
- [13] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009)
- [14] A. K. Geim and K. S. Novoselov, The rise of graphene. *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [15] A. K. Geim, Graphene: status & prospects. *Science* **324**, 153 (2009).
- [16] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L. Stormer and Philip Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **438**, 201 (2005)
- [17] Kirill I. Bolotin, Fereshte Ghahari, Michael D. Shulman, Horst L. Stormer and Philip Kim, Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene. *Nature* **462**, 196 (2009)
- [18] Xu Du, Ivan Skachko, Fabian Duerr, Adina Luican and Eva Y. Andrei, Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene. *Nature* **462**, 192 (2009)
- [19] Franz Schwierz, Graphene transistors. *Nature Nanotechnology* **5**, 487 (2010).
- [20] F. Molitor, A. Jacobsen, C. Stampfer, J. Güttinger, T. Ihn, and K. Ensslin, Transport gap in side-gated graphene constrictions *Phys. Rev. B* **79**, 075426 (1999).
- [21] Xiaolin Li, Xinran Wang, Li Zhang, Sangwon Lee and Hongjie Dai, Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors. *Science* **319**, 1229 (2009)
- [22] Liying Jiao, Li Zhang, Xinran Wang, Georgi Diankov and Hongjie Dai, Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* **458**, 877 (2009)
- [23] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots. *Science* **320**, 356 (2008).

- [24] S. Schnez, F. Molitor, C. Stampfer, J. Güttinger, I. Shorubalko, T. Ihn, and K. Ensslin, Observation of excited states in a graphene quantum dot. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 012107 (2009).
- [25] S. Russo, J. B. Oostinga, D. Wehenkel, H. B. Heersche, S. S. Sobhani, L. M. K. Vandersypen and A. F. Morpurgo, Observation of Aharonov-Bohm conductance oscillations in a graphene ring. *Phys. Rev. B* **77**, 085413 (2008).
- [26] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B* **54**, 17954 (1996).
- [27] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kasukabe, Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920 (1996).
- [28] P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K.-H. Han, and T. Butz, Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227201 (2003)
- [29] V. M. Pereira, F. Guinea, J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres and A. H. Castro Neto, Disorder Induced Localized States in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 036801 (2006).
- [30] Oleg V. Yazyev, Steven G. Louie, Electronic transport in polycrystalline graphene. *Nature Materials* **9**, 806 (2010)
- [31] Oleg V. Yazyev, Steven G. Louie, Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries. *Phys. Rev. B* **81**, 195420 (2010).
- [32] A. H. Castro Neto, Selected Topics in Graphene physics arXiv:1004.3682v1
- [33] <http://www.learnerstv.com/animation/chemistry/hybrid.swf>
- [34] W. A. Harrison, *Elementary Electronic Structure*. World Scientific. 1999.
- [35] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing. 1976.
- [36] Cristina Bena and Gilles Montambaux, Remarks on the tight-binding model of graphene. *New J. Phys.* **11**, 095003 (2009).
- [37] Gordon W. Semenoff, Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2449 (1984).
- [38] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki and M. Sigrist, Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Phys. Rev. B* **59**, 8271 (1999).

- [39] R. Rammal, Landau level spectrum of Bloch electrons in a honeycomb lattice. *J. Physique* **46**, 1345 (1985).
- [40] Huaixiu Zheng, Z. F. Wang, Tao Luo, Q. W. Shi and Jie Chen, Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **75**, 165414 (2007)
- [41] L. Brey and H. A. Fertig, Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Phys. Rev. B* **73**, 235411 (2006)
- [42] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen and Steven G. Louie, Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).
- [43] J. M. Luttinger, The Effect of a Magnetic Field on Electrons in a Periodic Potential. *Phys. Rev.* **84**, 814 (1951)
- [44] A. L. C. Pereira, *Levitação de estados estendidos em sistemas que apresentam efeito Hall quântico*. Tese Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (2001).
- [45] W. A. Munoz, *Efeitos de desordem e localização eletrônica em bicamda de grafeno*. Tese Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (2010).
- [46] F. Miao, S. Wijeratne, Y. Zhang, U.C. Coskun, W. Bao and C.N. Lau, Phase-Coherent Transport in Graphene Quantum Billiards. *Science* **317**,1530 (2007)
- [47] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press. 1995.
- [48] D. K. Ferry and S. M. Goodnick, *Transport in Nanostructures*. Cambridge University Press. 1997.
- [49] C Caroli, R Combescot, P Nozieres and D Saint-James, Direct calculation of the tunneling current. *J. Physics C* **4**, 916 (1971)
- [50] A. Hernández, V. M. Apel, F. A. Pinheiro, C. H. Lewenkopf, Quantum electronic transport: Linear and nonlinear conductance from the Keldysh approach. *Physica A* **385**, 148 (2007)
- [51] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*. Springer Verlag. 1983.
- [52] Patrick A. Lee and Daniel S. Fisher, Anderson Localization in Two Dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 882 (1981).
- [53] Daniel S. Fisher and Patrick A. Lee, Relation between conductivity and transmission matrix. *Phys. Rev. B.* **23**, 6851 (1981).

- [54] Harold U. Baranger, David P. DiVincenzo, Rodolfo A. Jalabert and A. Douglas Stone, Classical and quantum ballistic-transport anomalies in microjunctions. *Phys. Rev. B* **44**, 10637 (1991).
- [55] E. R. Mucciolo and C. H. Lewenkopf, Notes: Recursive Green Function Method for Graphene. Private Communication.
- [56] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley Publishing company. 1994
- [57] M. P. Lopez Sancho, J. M. Lopez Sancho and J. Rubio, Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface Green functions. *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 851 (1985).
- [58] D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira and P. A. Schulz, Inner and outer edge states in graphene rings: A numerical investigation. *Phys. Rev. B* **79**, 125414 (2009).
- [59] A. L. C. pereira and P. A. Schulz, Additional levels between Landau bands due to vacancies in graphene: Towards defect engineering. *Phys. Rev. B* **78**, 125402 (2008).
- [60] U. Sivan, Y. Imry and C. Hartzstein, Aharonov-Bohm and quantum Hall effects in singly connected quantum dots. *Phys. Rev. B* **39**, 1242 (1989).
- [61] T. Yamamoto, T. Noguchi and K. Watanabe, Edge-state signature in optical absorption of nanographenes: Tight-binding method and time-dependent density functional theory calculations. *Phys. Rev. B* **74**, 121409(R) (2006).
- [62] Z. Z. Zhang, Kai Chang and F. M. Peeters, Tuning of energy levels and optical properties of graphene quantum dots. *Phys. Rev. B* **77**, 235411 (2008).
- [63] Alessandro Cresti, Norbert Nemeč, Blanca Biel, Gabriel Niebler, François Triozon, Gianarelio Cuniberti and Stephan Roche, Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials. *Nano Res.* **1**, 361 (2008).
- [64] H. P. Heiskanen, M. Manninen, and J. Akola, Electronic structure of triangular, hexagonal and round graphene flakes near the Fermi level. *New J. Phys.* **10**, 103015 (2008).
- [65] X. Du, I. Skachko, F. Duerr, A. Luican and E. Y. Andrei, Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene. *Nature (London)* **462**, 192 (2009).
- [66] K. I. Bolotin, F. Ghahari, M. D. Shulman, H. L. Stormer and P. Kim, Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene. *Nature (London)* **462**, 196 (2009).

- [67] J. Bai, X. Zhong, S. Jiang, Y. Hang and X. Duan, Graphene nanomesh. *Nature Nanotechnology*. **5**, 190 (2010).
- [68] M. Yamamoto, K. Wakabayashi, Control of electric current by graphene edge structure engineering. *Applied Physics Letters*, **95**, 082109 (2010).
- [69] T. G. Pedersen, C. Flindt, J. Pedersen, N. A. Mortensen, A. P. Jauho, and K. Pedersen, Graphene Antidot Lattices: Designed Defects and Spin Qubits. *Phys. Rev. Lett* **100**, 136804 (2008);
- [70] L. Rosales, M. Pacheco, Z. Barticevic, A. León, A. Latgé, and P. A. Orellana, Transport properties of antidot superlattices of graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **80**, 073402 (2009).
- [71] J. M. Pereira, V. Mlinar, F. M. Peeters and P. Vasilopoulos, Confined states and direction-dependent transmission in graphene quantum wells. *Phys. Rev. B* **74**, 045424 (2006).
- [72] M. Vanevic, V. M. Stojanovic, and M. Kindermann, Character of electronic states in graphene antidot lattices: Flat bands and spatial localization. *Phys. Rev. B* **80**, 045410 (2009).
- [73] I. Deretzis, G. Fiori, G. Iannaccone, and A. La Magna, Effects due to backscattering and pseudogap features in graphene nanoribbons with single vacancies. *Phys. Rev. B* **81**, 085427 (2010).
- [74] D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira and P. A. Schulz, Tunable resonances due to vacancies in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **82**, 165438 (2010).
- [75] U. Fano, Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [76] Andrey E. Miroschnichenko, Sergej Flach and Yuri S. Kivshar, Fano resonances in nanoscale structures. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2257 (2010).
- [77] M. H. Gass, U. Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair, A. K. Geim, Free-standing graphene at atomic resolution. *Nature Nanotechnology*. **3**, 676 (2008).
- [78] V.M. Pereira, J.M.B. Lopes dos Santos and A.H. Castro Neto, Modeling disorder in graphene. *Phys. Rev. B* **77**, 115109 (2008).
- [79] G-D Lee *et al.*, Diffusion, Coalescence, and Reconstruction of Vacancy Defects in Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 205501 (2005).

- [80] K. Wakabayashi, Numerical Study of the Lattice Vacancy Effects on the Single-Channel Electron Transport of Graphite Ribbons. *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2500 (2002)
- [81] G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger, T. Li, P. N. First and J. A. Stroscio, Scattering and Interference in Epitaxial Graphene. *Science* **317**, 219 (2007)
- [82] Y.-J. Xiong and X.-L. Kong, Conduction suppression in graphene nanoribbons with a vacancy. *Physica B* **405**, 1960 (2010)
- [83] K. L. Ma, X. H. Yan, Y. Xiao and Y. P. Chen, Electronic transport properties of metallic graphene nanoribbons with two vacancies. *Solid State Comm.* **150**, 1308 (2010).
- [84] E. R. Mucciolo, A. H. Castro Neto and C. H. Lewenkopf, Conductance quantization and transport gaps in disordered graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **79**, 075407 (2009).
- [85] J. Berezovsky , M. F. Borunda , E. J. Heller and R. M. Westervelt, Imaging coherent transport in graphene (part I): mapping universal conductance fluctuations. *Nanotechnology* **21**, 274013 (2010).
- [86] K. Wakabayashi and M. Sigrist, Enhanced Conductance Fluctuation due to the Zero-Conductance Fano Resonances in the Quantum Point Contact on Graphene. *J. Phys. Soc. Jpn* **77**, 113708 (2008).
- [87] S. Yuan, H. De Raedt and M. I. Katsnelson, Modeling electronic structure and transport properties of graphene with resonant scattering centers. *Phys. Rev. B* **82**, 115448 (2010).
- [88] D. L. Miller, K. D. Kubista, G. M. Rutter, M. Ruan, W. A. de Heer, M. Kindermann, P. N. First and J. A. Stroscio, Real-space mapping of magnetically quantized graphene states. *Nat. Phys* **6**, 811 (2010).
- [89] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, and S. Iijima, Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature* **430**, 870 (2004).
- [90] Y. Ma, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, and R. M. Nieminen, Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes. *New J. Phys.* **6**, 68 (2004).
- [91] R. N. Costa Filho, G. A. Farias, and F. M. Peeters, Graphene ribbons with a line of impurities: Opening of a gap. *Phys. Rev. B* **76**, 193409 (2007)

- [92] A. Ferreira, Xiangfan Xu, Chang-Lin Tan, Sukang Bae, N. M. R. Peres, Byung-Hee Hong, Barbaros Ozyilmaz, A. H. Castro Neto. Transport properties of graphene with one-dimensional charge defects. arXiv:1008.0618v1
- [93] David J. Appelhans, Lincoln D. Carr, Mark T. Lusk, Embedded ribbons of graphene allotropes: an extended defect perspective. *New J. Phys* **12**, 125006 (2010)
- [94] Jayeeta Lahiri, You Lin, Pinar Bozkurt, Ivan I. Oleynik, and Matthias Batzill, An extended defect in graphene as a metallic wire. *Nature Nanotechnology* **5**, 326 (2010).
- [95] P. A. Thrower, in Chemistry and Physics of Carbon, edited by P. L. Walker, Jr. (Dekker, New York, 1969), Vol. 5, p. 262
- [96] A. Stone and D. J. Wales, Theoretical studies of icosahedral C_{60} and some related species. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [97] D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira and P. A. Schulz, Third edge for a graphene nanoribbon: A tight-binding model calculation. *Phys. Rev. B* **83**, 155436 (2011).
- [98] A. F. Morpurgo and F. Guinea, Intervalley Scattering, Long-Range Disorder, and Effective Time-Reversal Symmetry Breaking in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 196804 (2006).
- [99] E. R. Mucciolo and C. H. Lewenkopf, Disorder and electronic transport in graphene. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 273201 (2010)
- [100] Yu-Ming Lin, Vasili Perebeinos, Zhihong Chen and Phaedon Avouris, Electrical observation of subband formation in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **78**, 161409(R) (2008)
- [101] N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto, and F. Guinea, Conductance quantization in mesoscopic graphene. *Phys. Rev. B* **73**, 195411 (2006)
- [102] J. Tworzydło, B. Trauzettel, M. Titov, A. Rycerz and C. W. J. Beenakker, Sub-Poissonian Shot Noise in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 246802 (2006)
- [103] A. Cresti, G. Grosso and G. Pastori Parravicini, Theoretical imaging of current profiles in two-dimensional devices. *Eur. Phys. J. B.* **53**, 537 (2005)
- [104] Alessandro Cresti, Riccardo Farchioni, and Giuseppe Grosso, Keldysh-Green function formalism for current profiles in mesoscopic systems. *Phys. Rev. B* **68**, 075306 (2003)

- [105] L. P. Zarbo and B. K. Nikolic, Spatial distribution of local currents of massless Dirac fermions in quantum transport through graphene nanoribbons. *EPL* **80**, 47001 (2007)
- [106] Ampere A. Tseng, Andrea Notargiacomo and T. P. Chen, Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review. *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 877 (2005)
- [107] S. Ihnatsenka and G. Kirczenow. Conductance quantization in strongly disordered graphene ribbons. *Phys. Rev. B* **80**, 201407R (2009)
- [108] Y. E. Xie, Y. P. Chen, X. L. Wei, Y. tang, J. W. Ding, and J. X. Zhong, Electron transport in graphene nanoribbons under a central potential modulation. *Eur. Phys. J. B* **78**, 381 (2010).
- [109] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto and N. M. R. Peres, Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Phys. Rev. B* **80**, 045401 (2009).
- [110] J. W. Klos, A. A. Shylau, I. V. Zozoulenko, Hengyi Xu, and T. Heinzl, Transition from ballistic to diffusive behavior of graphene ribbons in the presence of warping and charged impurities. *Phys. Rev. B* **80**, 245432 (2009).
- [111] Chenggang Tao, Liying Jiao, Oleg V. Yazyev, Yen-Chia Chen, Juanjuan Feng, Xiaowei Zhang, Rodrigo B. Capaz, James M. Tour, Alex Zettl, Steven G. Louie, Hongjie Dai and Michael F. Crommie, Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons. *Nature Physics* <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1991>
- [112] Jian-Hao Chen, Liang Li, William G. Cullen, Ellen D. Williams and Michael S. Fuhrer, Tunable Kondo effect in graphene with defects. *Nature Physics* **7**, 535 (2011).