

# EFEITOS DE DESORDEM E LOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA EM BICAMADA DE GRAFENO

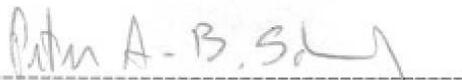
Apresentada por

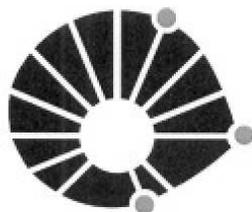
William Armando Muñoz

Orientador: Peter A. B. Schulz

Co-orientadora: Ana Luiza C. Pereira

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DEFENDIDA PELO ALUNO WILLIAM ARMANDO MUÑOZ E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA.

  
-----  
14/09/2010. CAMPINAS-SP



**UNICAMP**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Instituto de Física Gleb Wataghin  
Setembro 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

M926e	Muñoz, William Armando Efeitos de desordem e localização eletrônica em bicamada de grafeno / William Armando Muñoz. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.
	Orientadores: Peter A. B. Schulz e Ana Luiza C. Pereira. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
1	1. Regime Hall. 2. Sistemas de baixa dimensionalidade.
2	3. Simetria quebrada (Física) 4. Níveis de Landau.
3	5. Vacâncias. I. Schulz, Peter Alexander Bleinroth. II. Pereira,
4	Ana Luiza C. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
5	Física "Gleb Wataghin". IV. Título.
	6 (vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Effects of disorder and electronic localization in bilayer graphene
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Hall regime
  2. Low dimensional electron systems
  3. Symmetry breaking (Physics)
  4. Landau levels
  5. Vacancies
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca Examinadora:**  
Prof. Peter Alexander Bleinroth Schulz  
Prof. José Antonio Brum  
Prof. Caio Henrique Lewenkopf
- **Data da Defesa:** 09-09-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE  
WILLIAM ARMANDO MUÑOZ - RA 087208, APRESENTADA E APROVADA  
AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 09/09/2010.

**COMISSÃO JULGADORA:**

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

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

Prof. Dr. Caio Henrique Lewenkopf – IF/UFF



# Agradecimentos

Ao Prof. Peter Schulz, pela excelente orientação, pela paciência, pelo interesse e pelo incentivo. Agradeço principalmente pelas ideias, não só porque elas permitiram o satisfatório desenvolvimento do trabalho nestes dois anos senão porque delas aprendi uma forma bastante legal de percibir a física por trás de todas as contas feitas. Para mim foi um enorme prazer dividir tudo este processo com alguém tão carismático e brilhante como ele.

À Profa. Ana Luiza Pereira, pelo incentivo, a confiança, a paciência e o permanente acompanhamento do trabalho sempre de perto sem o qual o desenvolvimento do mesmo fosse resultado muito mais complicado. Grande parte do sucesso deste trabalho foi graças a sua dedicação.

À Capes, pelo apoio financeiro e por ter me permitido assistir aos diferentes encontros e congressos.

Aos professores Guillermo Cabrera e Rubens Brito que me deram aula, e em geral aos professores do IFGW que foram parte da minha formação através dos diferentes seminários. Ao pessoal da secretaria da pós-graduação pelo apoio na burocracia.

Aos colegas com que tive o prazer de trocar ideias, em especial agradeço ao Dario quem foi de grande ajuda para mim na elaboração dos programas e nas discussões básicas sobre a física no grafeno.

Aos amigos que tenho o privilégio e a alegria de ter a meu lado, pessoas que fizeram destes dois anos uma época muito especial da minha vida: Aos complices e mais cercanos que eu chamaria de irmãos: Miguelito, Yovanny, Toddy, Hector Andrés, Romi, Meche, Clau, Natis, Ma Isabel e Javi; aos igualmente queridos: Sandrita, Mayer, Kevin, Acere, Ma Ines, Magali, Harley, Diego, Alex, Josue, Luisito, Carlos,... Aos colegas de sala: Rickson, Daniel e Danilo pela gentileza e a companhia tão agradável.

À minha avó e minha mai, por me esperar todo este tempo, pela paciência, pelo amor e a compreensão. A toda minha família que sempre estiveram tão pendentes de mim apesar da distância.



# Resumo

Nós estudamos os efeitos da quebra de simetria e de desordem no espectro de energia de um elétron numa bicamada de grafeno. O problema foi abordado através de simulações numéricas considerando um Hamiltoniano tight-binding para uma rede retangular topologicamente equivalente à rede hexagonal do grafeno que nos permite incluir de forma simples os efeitos do campo magnético através da substituição de Peierls. O problema de quebra de simetria foi observado quando consideramos a aplicação de uma diferença de potencial entre as camadas. Neste contexto, é observada uma quebra completa na degenerescência do nível de Landau de energia zero devida à aplicação desta diferença de potencial entre as camadas. Acompanhamos este mecanismo de quebra de degenerescência para uma situação onde a diferença de potencial entre camadas é mantida fixa enquanto o campo magnético é aumentado. Isto mostra a possibilidade de controlar a abertura de *gaps* através da variação do campo magnético na bicamada de grafeno e está de acordo com o que foi recentemente observado experimentalmente. Observamos também um comportamento para a separação em energia desta quebra de degenerescência do tipo  $\sqrt{B}$  para valores do campo magnético  $B < 60$  Teslas, enquanto que para campos maiores é obtido um comportamento assintótico para energias próximas da separação ( $V_g$ ) do desdobramento do nível de Landau central. Um mapeamento das funções de onda dos estados envolvidos nesta quebra de degenerescência, mostra um esquema diferente para regimes diferentes de campo magnético. Conseguimos verificar claramente como a quebra da degenerescência do nível de Landau central está relacionada com uma quebra da degenerescência entre as duas camadas da bicamada e também entre as duas sub-redes que formam o grafeno.

O segundo problema abordado neste trabalho é relacionado à introdução de duas vacâncias acopladas na bicamada de grafeno. Em presença de um campo magnético perpendicular ao plano das camadas mostramos como estados localizados ao redor do defeito com energias entre os níveis de Landau são introduzidos pela presença das vacâncias acopladas. Estes estados para baixas energias formam uma molécula de vacâncias que pode ser facilmente polarizável pela aplicação de um potencial entre as camadas.



# Abstract

We studied the symmetry breaking and disorder effects on energy spectrum of an electron in a bilayer graphene. We used numerical calculation considering a 2D tight-binding model for a rectangular lattice which not changes the hexagonal lattice topology and where the magnetic field effects are easily calculated. The breaking symmetry problem was considered through the application of a potential difference between both layers in the bilayer graphene. In this case, we observe a complete degeneracy breaking of the energy-zero Landau level due to the application of this potential difference between the two layers. We followed this degeneracy breaking considering a potential difference constant while the magnetic field was increasing. That shows a possibility to control the opening of the gap by means of the magnetic fields in the bilayer graphene which is in agreement with recent experimental results. We also shown that this gap increases with a root of  $B$  for values of  $B < 60\text{T}$ , while in the high magnetic field regime ( $B > 60\text{T}$ ) the energy dependency of the gap shows a asymptotic behavior with  $B$ , which tends to energy values close to  $Vg$ . We mapped the wave functions amplitudes of states related to the splitting of the zero-energy Landau level and we found that this electronic charge distribution is different depending on magnetic field regime. We verified clearly as this splitting is related to a layers degeneracy breaking as well as a sublattice (valley) degeneracy breaking.

The second problem considered in this thesis is related to the introduction of two coupled vacancies in the bilayer graphene. In presence of a perpendicular magnetic field, we show that two coupled vacancies in the bilayer graphene introduce states with a charge-density distribution localized close to the defect and energies between consecutives Landau levels. These states for lowest energies form a vacancy molecule which can be easily polarized by applying of a potential between the two layers in bilayer graphene.



# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>v</b>
<b>Resumo</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Uma Breve História do Grafeno . . . . .	1
1.2 Estrutura Eletrônica do Grafeno . . . . .	4
1.3 Estrutura Eletrônica da Bicamada de Grafeno . . . . .	8
<b>2 Modelo Numérico</b>	<b>11</b>
2.1 Modelo Tight-Binding 2D . . . . .	11
2.1.1 Efeitos do Campo Magnético . . . . .	12
2.1.2 Desordem e Localização Eletrônica . . . . .	13
2.2 Espectro de Energia . . . . .	14
2.2.1 Condições de Contorno Periódicas . . . . .	15
2.2.2 Limite Contínuo: Níveis de Landau . . . . .	16
2.3 Monocamada de Grafeno no Modelo Tight-Binding . . . . .	16
2.3.1 Rede Topologicamente Equivalente . . . . .	18
2.3.2 Borboleta de Hofstadter para Monocamada de Grafeno . . . . .	20
2.4 Acoplamento entre duas camadas: Bicamada de Grafeno . . . . .	21
2.4.1 Empilhamento tipo AB ou Bernal . . . . .	23
2.4.2 Empilhamento tipo AA . . . . .	28
<b>3 Bicamada com Potencial Aplicado</b>	<b>31</b>
3.1 Rompimento da simetria através de um potencial aplicado . . . . .	31
3.2 Quebra Completa da Degenerescência do Nível de Landau de Energia Zero . . . . .	35
3.3 Comportamento do Desdobramento em função dos Campos Aplicados . . . . .	39
<b>4 Bicamada de Grafeno com Vacâncias</b>	<b>49</b>
4.1 Vacâncias Acopladas no Modelo Tight-binding. . . . .	49
4.2 Níveis de Vacância no Espectro de Energia. . . . .	51

---

4.3	Efeitos do Potencial Aplicado sobre os Estados da Vacância . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>59</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>61</b>

# 1

## Introdução

### 1.1 Uma Breve História do Grafeno

Há quase 80 anos, físicos reconhecidos como Landau e Peierls argumentaram a inexistência de cristais bidimensionais, porque flutuações térmicas levariam a que tais estruturas fossem altamente instáveis a uma temperatura finita [1, 2]. De fato, há 40 anos Mermin conseguiria formular um teorema conhecido hoje como teorema de Mermin-Wagner [3], o qual generalizou o argumento de Landau-Peierls para a mecânica estatística. Muitos estudos experimentais verificaram a impossibilidade de sintetizar cristais com espessura de um átomo de forma que não fossem parte integral de uma estrutura em 3D.

Não obstante, em 2004 o grupo de Andre Geim da Universidade de Manchester reportaram a obtenção de uma camada de grafite com espessura de um átomo sobre uma suspensão sólida de óxido de silício [4]. A técnica usada pelo grupo de Geim, conhecida como esfoliação micro-mecânica, permitia obter de um bloco de grafite folhas com uma espessura muito fina do mesmo grafite as quais em certas ocasiões resultavam ser uma estrutura completamente bidimensional ou uma camada de grafeno. Isto era possível identificar mediante microscopia óptica onde as folhas arrancadas do bloco de grafite eram visíveis sobre um substrato fino de óxido de silício. Desta forma, cristais de grafite com espessura da ordem de dezenas de nanômetros que mostravam um fino contraste com a base de óxido de silício, eram posteriormente analisados por microscopia de força atômica (MFA) conseguindo-se evidenciar parte das folhas de grafite com espessura de aproximadamente  $4\text{\AA}$  o que correspondia a uma camada de grafeno. Na Figura 1.1 é mostrado o contraste visto através de microscopia óptica que apresenta uma camada simples de grafeno, uma bicamada de grafeno e a base de óxido de silício.

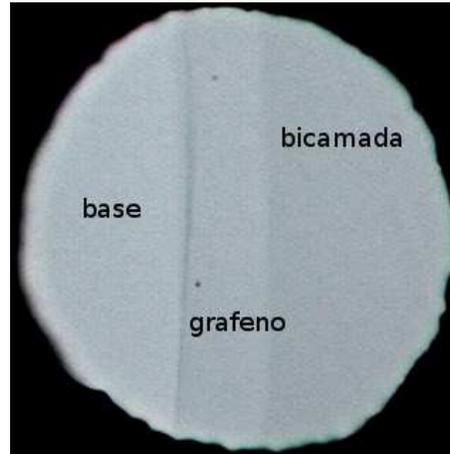


FIGURA 1.1: Imagem obtida por microscopia óptica mostrando a diferença de contraste observada entre uma simples camada de grafeno, uma bicamada de grafeno e a base onde elas são crescidas.

O teorema de Mermin-Wagner foi bastante mencionado para valorizar a síntese do grafeno [5]. No entanto a maior parte das amostras são depositadas em substratos ou ancoradas (camadas suspensas). Vale mencionar que alguns efeitos como o enrugamento da camada de grafeno são importantes na sua estabilidade [6, 7].

Esta conquista experimental de Geim motivou outras importantes pesquisas experimentais como teóricas em vista das interessantes propriedades eletrônicas que os resultados teóricos mostrados por Wallace [8] previam o grafeno como um importante cenário de discussão tanto para um revolucionário desenvolvimento tecnológico como para o estudo de situações físicas interessantes como as achadas na eletrodinâmica quântica (EDQ). De fato, Wallace num estudo feito para as propriedades eletrônicas do grafite e não especificamente para o grafeno [8], mostrou como um comportamento semi-metálico não usual era visto na estrutura eletrônica do grafeno. A particular estrutura de bandas do grafeno mostrava além para baixas energias uma de dispersão da energia que era linear no vetor de onda, diferente do usualmente encontrado para semicondutores. Esta particular relação de dispersão, considerada um dos aspectos mais interessantes no grafeno, indica que para baixas energias as excitações são do tipo encontrado para férmions de Dirac na EDQ, diferenciada unicamente pela velocidade das quase-partículas que no caso do grafeno é igual à velocidade de Fermi  $v_F = c/300$  ao invés da velocidade da luz ( $c$ ).

Muitos outros aspectos derivados dessa estrutura eletrônica não usual foram encontrados no grafeno, como em presença de um campo magnético, onde as quase-partículas de Dirac mostram um efeito Hall quântico inteiro anômalo. Medido experimentalmente por Novoselov [9] e Zhang [10] quase que simultaneamente, a condutância Hall para o grafeno se apresenta para valores não inteiros dados por  $\sigma_{xy} = \pm 4e^2/h(N + 1/2)$  onde  $N$  é o índice dos níveis de Landau. Além disso, é observado na condutância Hall do grafeno a ausência do platô em

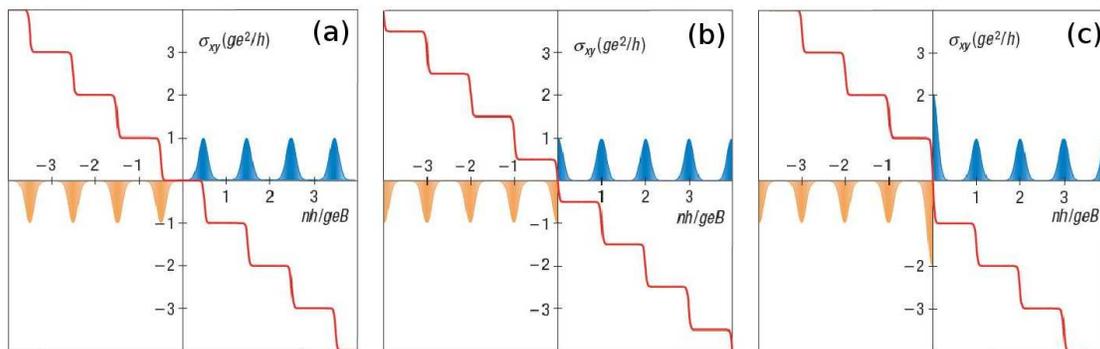


FIGURA 1.2: Esquema do efeito Hall quântico achado (a) para uma usual estrutura semicondutoras 2D, (b) uma simples camada de grafeno e (c) uma bicamada de grafeno.

$\sigma_{x,y} = 0$  comumente visto na condutância Hall para semicondutores usuais, o que indica a presença de um estado quântico no nível de energia zero. No esquemas das condutâncias Hall para um semiconductor 2D usual e para uma simples camada de grafeno mostrados na Figura 1.2 (a) e (b) respectivamente, se observa de forma clara as diferenças indicadas para ambos casos, razão pela qual o efeito Hall no caso do grafeno é chamado de Efeito Hall Quântico Meio Inteiro [9].

Esta característica na condutância Hall persiste para duas camadas de grafeno acopladas ou bicamada de grafeno. Isto é, apesar de que o acoplamento entre as duas camadas leva a que os saltos na condutância sejam de novo números inteiros da constante  $e^2/h$ , observa-se a presença de um grande salto no ponto de neutralidade que separa os buracos dos elétrons como pode ser visto na Figura 1.2(c). Este fato evidencia a existência de férmions na bicamada de grafeno com uma densidade de estados maior que a obtida na monocamada na energia zero. Portanto, é esperado que tanto no espectro da monocamada como da bicamada apareça um nível de Landau no nível de Fermi com uma degenerescência maior para o caso da bicamada de grafeno [11].

De fato, teoricamente foi mostrado como o nível de Landau de energia zero é duplamente degenerado em relação aos outros níveis de Landau na bicamada, sendo que os níveis de Landau aparecem quatro vezes degenerados por causa da degenerescência dupla de vale e de spin [12]. Adicionalmente, o nível de Landau de energia zero apresenta uma dupla degenerescência de camada, portanto a quantização dos níveis de Landau nesse caso é  $E_n = \hbar\omega_C\sqrt{N(N-1)}$ , deixando degenerado no nível de Fermi os níveis com índice de Landau  $N=0$  e  $N=1$  [12].

Não obstante, uns dos aspectos mais interessantes encontrados na bicamada é a possibilidade de recuperar o efeito Hall quântico inteiro usual com a aplicação de um campo elétrico homogêneo perpendicular ao plano das camadas. Como é conhecido da literatura, um campo elétrico ou equivalentemente uma diferencial de potencial aplicada entre ambas as camadas abre um gap entre as bandas mais próximas ao nível de Fermi [13]. Isto no regime Hall, implica o desdobramento do nível central de Landau que está relacionado à desapareição do grande salto na condutância Hall e a posterior aparição de novos platôs. Recentemente estudos experimentais e teóricos foram desenvolvidos em relação à quebra da degenerescência

do nível de Landau central (ou de energia zero) e a relacionada aparição de platôs na condutância Hall. [13–15]

Nós abordaremos nesta tese o problema da bicamada de grafeno com um potencial aplicado entre as camadas dentro do modelo tight-binding considerando interação entre primeiros vizinhos. Nossos resultados mostram como acontece o mecanismo da quebra da degenerescência para o nível de Landau de energia zero para altos campos magnéticos. Além, conseguimos obter uma descrição detalhada do desdobramento do nível central em função do campo magnético e do potencial aplicado entre as camadas, encontrando resultados que encaixam com recentes resultados experimentais [14]. Um segundo assunto abordado neste trabalho mostra um estudo referente aos efeitos devidos à presença de duas vacâncias acopladas no espectro eletrônico da bicamada de grafeno.

## 1.2 Estrutura Eletrônica do Grafeno

O grafeno é uma simples estrutura bi-dimensional de átomos de carbono agrupados em redes hexagonais ou tipo colmeia de abelha, o qual não corresponde a uma rede de Bravais. Portanto, é considerada como uma rede de Bravais através de uma rede triangular com dois átomos A e B na base como aparece ilustrado na Figura 1.3. Os vetores unitários que

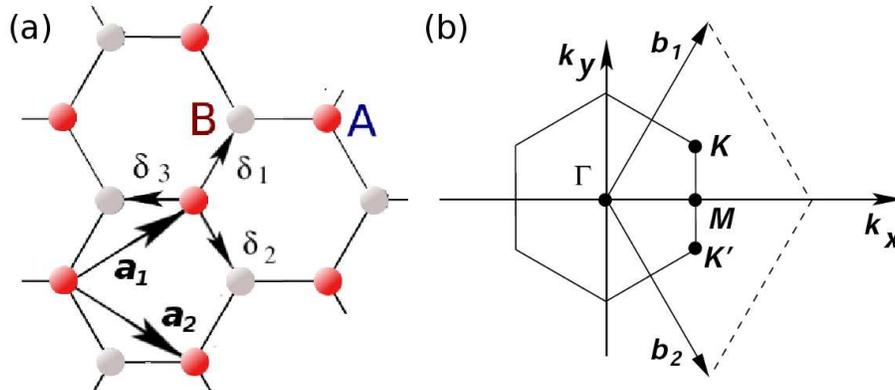


FIGURA 1.3: (a) Estrutura de rede do grafeno vista como uma rede de Bravais através de uma rede triangular com dois átomos (A e B) na base expandida pelos vetores unitários ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ ). (b) Estrutura da rede recíproca na primeira zona de Brillouin (1ZB) expandida pelos vetores ( $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ ).

expandem a rede triangular estão dados por:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1.1)$$

onde  $a \approx 1.42\text{\AA}$  é a distância entre átomos de carbono mais próximos. Dessa forma se definem duas sub-redes A e B, sendo que os átomos da sub-rede A estão ligados a átomos

da sub-rede B nas direções indicadas pelos vetores:

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) & \delta_2 &= \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \\ \delta_3 &= -a(1, 0) \end{aligned} \quad (1.2)$$

Estas ligações estão formadas principalmente por três ligações covalentes entre orbitais  $sp^2$ , os quais são originados como consequência de uma hibridização do orbital  $s$  mais externo com os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  (ver Figura 1.4) segundo a estrutura eletrônica do átomo de carbono:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Este tipo de ligações entre orbitais  $sp^2$  no plano da camada são denominados comumente como ligações tipo  $\sigma$  e são as responsáveis pela forte estrutura do grafeno. Outro tipo de ligação mais fraca é a denominada ligação tipo  $\pi$  que acontece entre os orbitais  $p_z$ , os quais ficam em direção perpendicular ao plano da camada.

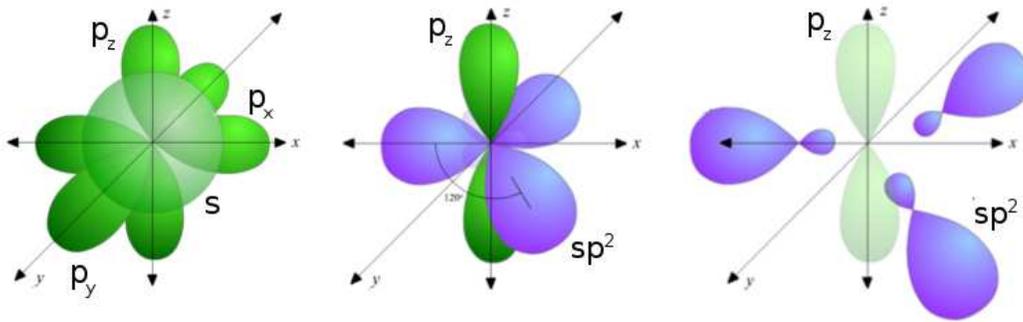


FIGURA 1.4: Orbital  $s$  é misturado com orbitais  $p_x$  e  $p_y$  formando orbitais  $sp^2$  enquanto o orbital restante  $p_z$  permanece invariante.

As ligações  $\sigma$  como as  $\pi$  resultam em bandas de energia mostradas na Figura 1.5 calculadas mediante o modelo tight-binding [16]. Como se pode observar o espectro da Figura 1.5 está composto por uma série de bandas denominadas  $\pi$ ,  $\pi^*$ ,  $\sigma$  ou  $\sigma^*$  de acordo á ligação a qual acha-se relacionada. Isto é, as bandas  $\sigma$  e  $\sigma^*$  são provenientes da ligação no plano dos orbitais  $sp^2$ , enquanto as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  resultam da interação entre os orbitais  $p_z$ .

Considerando que numa célula unitária se teria 16 estados disponíveis de acordo com o princípio de Pauli, para os oito orbitais dos dois átomos contidos na célula unitária, tem-se que o nível de Fermi fica no eixo de energia zero já que só a metade dos estados disponíveis poderiam ser preenchidos pelos 8 elétrons de valência dos dois átomos da célula unitária. Deste modo, dado que as características mais interessantes são obtidas para baixas excitações perto da região do pontos K (ou  $K'$ , ver Figura 1.3(b)) na 1ZB, uma descrição precisa da estrutura eletrônica pode ser obtida através do modelo tight-binding considerando só a interação entre os orbitais  $p_z$ .

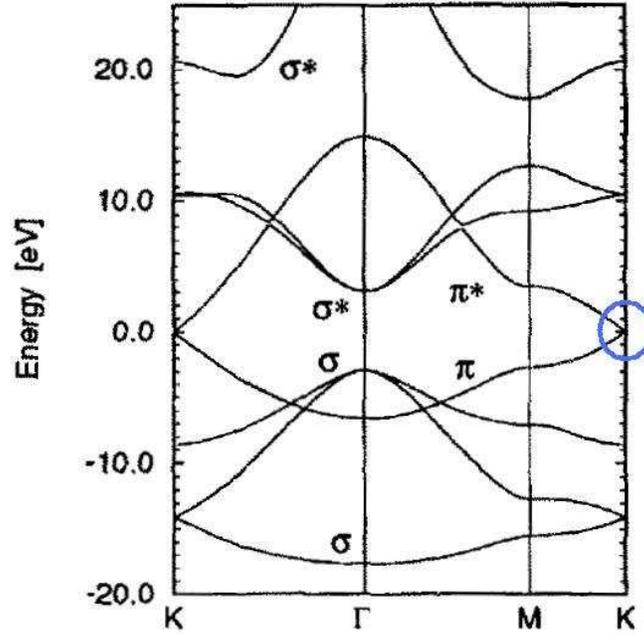


FIGURA 1.5: Estrutura de bandas de energia na 1ZB para o grafeno que mostra as bandas  $\pi$ ,  $\pi^*$ ,  $\sigma$  e  $\sigma^*$ .

A aplicação deste modelo no grafite foi desenvolvida inicialmente por Wallace [8] considerando em primeira aproximação só interação entre vizinhos mais próximos, enquanto interações de mais longo alcance são consideradas desprezíveis. Nesse contexto, o Hamiltoniano tight-binding poderia ser escrito em termo dos operadores de criação e destruição como:

$$H_{tb} = -t \sum_{i,j} (c_i^\dagger c_j + H.c.) \quad (1.3)$$

onde o parâmetro de hopping  $t \approx 2.4eV$  representa a o grau de interação entre os orbitais  $p_z$  dos sítios  $i$  e  $j$  ligados pelos vetores  $\delta$  da Figura 1.3. Resolvendo o Hamiltoniano 1.3, Wallace encontrou que a estrutura de bandas para o grafeno tem a seguinte forma:

$$E_{\pm} = \pm t \sqrt{3 + f(k)} \quad (1.4)$$

sendo

$$f(k) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (1.5)$$

Um esquema da estrutura de bandas obtida a partir da expressão 1.4 é mostrado na Figura 1.6 para a 1ZB, onde as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  correspondem ao sinal  $-$  e  $+$  da equação 1.4 respectivamente. Note-se que um *gap* de energia é criado entre as duas bandas o qual tem um

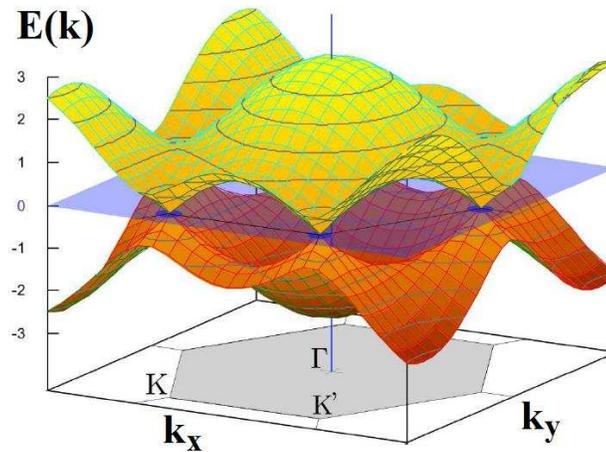


FIGURA 1.6: Banda de energia da monocamada de grafeno na 1ZB.

valor máximo no ponto  $M$  de alta simetria da 1ZB, enquanto apresenta um valor nulo nos pontos  $K$  e  $K'$ . Desta forma o grafeno é caracterizado por ter a estrutura eletrônica própria de um semimetal e os pontos  $K$  e  $K'$  denominados como pontos de Dirac, embora sejam degenerados na energia de Fermi não são equivalentes, porque nenhuma combinação linear dos vetores unitários da rede recíproca ( $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2)$  da Figura 1.3) pode levar de um ponto ao outro. A degenerescência entre estes dois pontos não equivalentes é conhecida como degenerescência de vale.

Expandindo a equação 1.4 em torno do ponto  $K$  (ou  $K'$ ) se obtém a seguinte aproximação para energia que mostra uma relação de dispersão linear no vetor de onda  $\mathbf{q}$ :

$$E_{\pm} \approx \pm v_F |\mathbf{q}| \quad (1.6)$$

onde  $v_F = 3ta/2$  é a velocidade de Fermi. A Figura 1.7 mostra um zoom da banda de energia da Figura 1.6 perto do ponto  $K$  ( $K'$ ). Desta forma resulta que a relação de dispersão para baixas energia do elétron no grafeno é similar à expressão obtida na EDQ para os férmions de Dirac sem massa. No entanto, o caráter relativístico que apresentam as baixas excitações não são unicamente devidas ao caráter linear da relação de dispersão. De fato, pode-se demonstrar que perto dos pontos  $K$  e  $K'$  a função de onda do elétron obedece à equação de Dirac:

$$-iv_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

Sendo a função de onda  $\psi(\mathbf{r})$  descrita por duas componentes que definem a contribuição de cada uma das sub-redes A e B. Essa descrição da função de onda resulta análoga à representação em spinores da função de onda dos férmions na EDQ, com a diferença que o índice de “spin” está definido pelas sub-redes no caso do grafeno. Dessa forma a sub-rede é definida como um pseudo-spin na representação da função de onda nas proximidades dos pontos de Dirac. Aquela forma de representar a função de onda para a quase-partícula, a

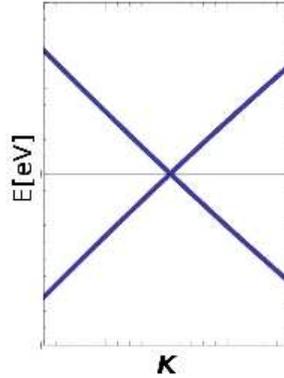


FIGURA 1.7: Dispersão linear da estrutura de bandas perto do ponto  $K$  ( $K'$ ).

qual para  $K$  e  $K'$  difere numa fase de uma das componentes do pseudo-spin, correlaciona a degenerescência de vale com o fato que ambas sub-redes sejam energeticamente equivalentes pelo que maioria se refere à degenerescência de vale como uma degenerescência de sub-rede.

### 1.3 Estrutura Eletrônica da Bicamada de Grafeno

A análise mostrada para a estrutura eletrônica do grafeno pode ser facilmente estendida para o caso da bicamada de grafeno. Dentro do modelo tight-binding basta além da interação entre primeiros vizinhos, considerar o acoplamento entre vizinhos mais próximos de camada diferentes. O correspondente Hamiltoniano para a bicamada deve incluir então um termo de acoplamento entre as camadas cujo parâmetro de hopping  $t_{\perp} \approx 0.4eV$  [17] descreve a interação efetiva entre sítios de diferente camadas. Cálculos feitos por McCann [12] usando

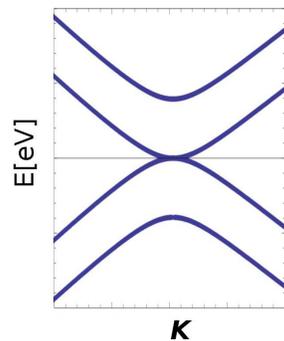


FIGURA 1.8: Zoom da banda de energia para a bicamada de grafeno perto do ponto  $K$  (ou  $K'$ ) da 1ZB.

um Hamiltoniano efetivo para baixas energias mostram como no caso da bicamada o espectro de energia é composto por duas bandas de condução e duas bandas de valência, onde as

bandas de valência se encontram totalmente preenchidas enquanto as bandas de condução estão completamente vazias. Além disso, obtém-se que a banda mais baixa de condução e a mais alta de valência formam um *gap* zero nos pontos  $K$  e  $K'$ , exatamente no nível de Fermi ( $E=0$ ) (ver Figura 1.8). Na Figura 1.8 é mostrado também como essas bandas apresentam um comportamento parabólico ao invés de linear para a região perto dos pontos de Dirac [12, 18], o que implica que enquanto elétrons numa simples camada de grafeno se comportam como férmions de Dirac sem massa, na bicamada os elétrons são como férmions de Dirac massivos [11].



# 2

## Modelo Numérico

### 2.1 Modelo Tight-Binding 2D

Simetria translacional simplifica em grande parte o entendimento teórico dos sólidos e de suas propriedades levando-nos a considerar que estados eletrônicos estariam descritos pelas denominadas funções de Bloch. Entretanto, um cristal real não possui uma periodicidade perfeita devido à presença de defeitos tal como impurezas, vacâncias, etc. Neste caso, considerar funções de Bloch não seria o mais apropriado, de modo que se torna necessário recorrer a modelos numéricos que permitam o estudo de sistemas com desordem.

Um modelo numérico comumente usado é o denominado modelo tight-binding ou de ligações fortes. Considerando só orbitais tipos  $s$  por cada sítio da rede, uma forma de expressar o Hamiltoniano tight-binding seria:

$$H = \sum_i \epsilon_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i,j} t_{ij} |i\rangle\langle j| \quad (2.1)$$

onde os índices  $i$  indicam os sítios da rede nos que os orbitais atômicos estão situados, enquanto as energias  $\epsilon_i$  são consideradas nulas ou números aleatórios para um sistema ordenado ou com desordem respectivamente. O segundo termo do Hamiltoniano descreve o acoplamento entre os diferentes átomos localizados nos sítios da rede através do parâmetro  $t_{ij}$  o qual é denominado parâmetro de hopping e corresponde a uma integral de intercâmbio entre os orbitais dos sítios  $i$  e  $j$ . No presente trabalho só serão consideradas interações entre sítios separados pela mínima distância ou parâmetro da rede. Portanto, o parâmetro  $t_{ij}$  representará o grau de acoplamento entre primeiros vizinhos na rede.

### 2.1.1 Efeitos do Campo Magnético

A forma usual de incluir os efeitos de um campo magnético homogêneo sobre os estados de Bloch é feito através da substituição de Peierls. Aquela simples modificação proposta originalmente por Peierls [19] e generalizada por Luttinger [20] era obtida ao substituir o momento cristalino ( $\hbar\mathbf{k}$ ) no Hamiltoniano por  $(\hbar\mathbf{k} + e\mathbf{A})$  onde  $\mathbf{A}$  é o potencial vetor magnético. Aplicada a nosso modelo, a substituição de Peierls levaria à inclusão de uma fase complexa no parâmetro de hopping (para um melhor esclarecimento do origem daquela fase da substituição de Peierls remeta-se à referência [21]):

$$t_{ij} = t_{ij}(0) \exp \left[ \frac{ie}{\hbar} \int_i^j \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \right] \quad (2.2)$$

onde os limites de integração  $i$  e  $j$  indicam sítios que correspondem a primeiros vizinhos na rede.

Nós consideramos um campo magnético homogêneo na direção  $\hat{z}$  perpendicular ao plano de rede. Existem diferentes escolhas do potencial vetor magnético para gerar aquele tipo de campo magnético, entre as mais comuns acha-se o calibre de Landau e o calibre simétrico, dos quais nós escolheremos o calibre de Landau onde  $\mathbf{A} = (0, -Bx, 0)$ .

Tal escolha simplifica de forma importante os nossos cálculos ao definir cada sitio  $i$  ou  $j$  da rede mediante coordenadas discretas  $(x, y) = (na, ma)$  sendo  $n$  e  $m$  números inteiros e  $a$  o parâmetro de rede. Fixando o valor do parâmetro hopping em ausência de campo magnético,  $t_{ij}(B = 0) = t$ , teríamos que resolvendo a equação 2.2 para o calibre de Landau numa rede quadrada com parâmetro de rede  $a$ , as seguintes modificações para o parâmetro de hopping dependendo da direção de deslocamento na rede:

Andando na direção  $\hat{x}$  a fase de Peierls seria nula, portanto  $t_x = t(B = 0) = t$ . Enquanto que andando na direção  $y$  teríamos uma fase resultante que dependeria da quantidade adimensional  $\phi/\phi_0 = eBa^2/h$  sendo  $\phi = Ba^2$  o fluxo magnético por célula unitária e  $\phi_0 = e/h$  o quanta de fluxo magnético, de modo que o parâmetro de hopping mudaria de acordo a:

$$t_y(B) = t e^{\pm i 2\pi m \frac{\phi}{\phi_0}} \quad (2.3)$$

onde os sinais + e - correspondem às traslações na direções  $-\hat{y}$  e  $+\hat{y}$  respectivamente. Usando a notação das coordenadas discretas  $|m, n\rangle$  invés de  $|i\rangle$  para identificar os sítios na rede, o Hamiltoniano 2.1 pode ser reescrito considerando os efeitos do campo magnético como:

$$H = \sum_{n,m} \epsilon_{nm} |n, m\rangle \langle n, m| + \sum_{n,m} [t e^{-i 2\pi n \phi / \phi_0} |n, m\rangle \langle n, m+1| + t e^{+i 2\pi n \phi / \phi_0} |n, m\rangle \langle n, m-1| + t |n, m\rangle \langle n+1, m| + t |n, m\rangle \langle n-1, m|] \quad (2.4)$$

Para uma dedução mais detalhada da origem da equação 2.4 veja-se o capítulo 2 da dissertação de mestrado de A. L. C. Pereira [22] onde também se apresenta uma discussão mais clara de como obter os elementos da matriz hermitiana, a qual seria posteriormente diagonalizada mediante métodos numéricos.

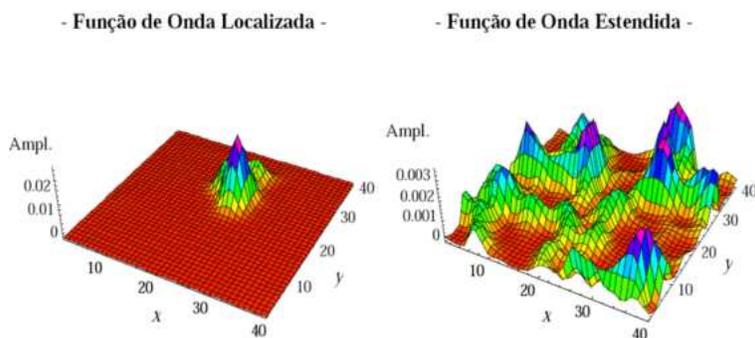


FIGURA 2.1: Amplitude de probabilidade das funções de onda para um sistema com desordem tipo ruído branco. O caso da esquerda representa um estado localizado enquanto o da direita representa um estado estendido.

### 2.1.2 Desordem e Localização Eletrônica

A introdução de desordem é feita através da atribuição de valores aleatórios para as energias  $\epsilon_i$  do Hamiltoniano 2.1. Aqueles valores aleatórios ficam uniformemente distribuídos num intervalo entre  $-W/2$  e  $W/2$  sendo  $W$  a largura da mencionada distribuição. Além disso, considera-se que tais valores não tem nenhum tipo de correlação, portanto a probabilidade de determinado  $\epsilon_i$  ter certo valor no intervalo  $[-W/2, W/2]$  é independente dos valores  $\epsilon_j$  (para  $j \neq i$ ) dos outros sítios da rede. Esta classe de desordem foi inicialmente sugerida por Anderson no problema de localização eletrônica em sistemas sólidos não cristalinos conhecido atualmente como problema de localização de Anderson [23]. Ao contrário do modelo de Bloch, onde todos os estados eletrônicos são estendidos, isto é, as funções de onda do elétron têm a mesma amplitude de probabilidade em todos os sítios da rede, o modelo proposto por Anderson mostrou que certo grau de desordem na rede dá origem a estados eletrônicos localizados, isto é, a função de onda do elétron fica restrita numa certa região finita enquanto tem uma amplitude desprezível no resto do espaço da rede. Na Figura 2.1 mostramos as características de um estado localizado em comparação com um estado estendido. Por outro lado, na presença de campo magnético, onde as energias ficam degeneradas nos níveis de Landau para sistemas perfeitamente ordenados, a introdução de desordem causa um alargamento nos níveis de energia originando bandas de Landau. O alargamento destas bandas de Landau vem a ser proporcional à magnitude da desordem considerada. No presente modelo de Anderson isto dependeria da largura da distribuição  $W$ . Cálculos evidenciam que estados com energias no centro daquelas bandas são estendidos enquanto aqueles com energias nos extremos das bandas correspondem a estados localizados como se mostra na Figura 2.2. No capítulo 3 da tese de doutorado de A.L.C. Pereira [24] se mostra um detalhado estudo das origens dos estados estendidos e localizados da banda de Landau mediante o cálculo da razão de participação.

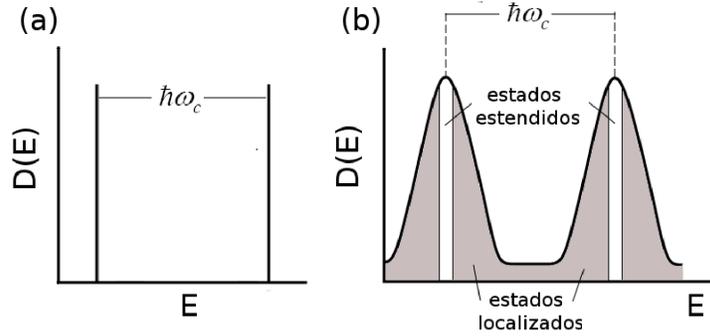


FIGURA 2.2: (a) Densidade de estados de um gás 2D em presença de um campo magnético  $B$ . Níveis de Landau são separados por  $\hbar\omega_c$  na escala de energia, onde a frequência ciclotrônica  $\omega_c = eB/m^*$  sendo  $m^*$  a massa efetiva do elétron. (b) Densidade de estados para o mesmo sistema da figura esquerda esta vez em presença de desordem. Estados localizados tem energias localizadas nos extremos da banda enquanto estados estendidos se localizam no centra da mesma.

## 2.2 Espectro de Energia

Ao não considerar nenhum tipo de desordem é possível achar uma solução analítica para as energias no caso de um elétron de Bloch em presença de um campo magnético no modelo tight-binding. Retomando o resultado da fase gerada pela substituição de Peierls no calibre de Landau, se obtêm que a equação de Schrödinger que descreve o problema do elétron de Bloch com campo magnético tem a seguinte forma:

$$\psi(x+a, y) + \psi(x-a, y) + e^{-ieBax/\hbar}\psi(x, y+a) + e^{ieBax/\hbar}\psi(x, y-a) = (E/t)\psi(x, y) \quad (2.5)$$

Considerando as coordenadas dos sítios da rede como  $(x, y) = (na, ma)$  onde  $a$  é o parâmetro da rede e assumindo um comportamento de onda plana para a direção  $\hat{y}$ , pode-se considerar a seguinte forma para a função de onda:

$$\psi(ma, na) = e^{i\nu n}g(m) \quad (2.6)$$

Substituindo esta forma de  $\psi$  na equação 2.5 e resolvendo para  $g(m)$  chega-se à seguinte equação diferencial unidimensional conhecida como a equação de Harper [25]:

$$g(m+1) + g(m-1) + 2\cos(2\pi m\phi/\phi_0 - \nu)g(m) = (E/t)g(m) \quad (2.7)$$

Em 1976, para valores racionais do parâmetro  $\phi/\phi_0 = p/q$ , Douglas Hofstadter mediante um engenhoso algoritmo iterativo conseguiu obter a estrutura de bandas da equação de Harper, mostrando a interessante estrutura fractal do espectro eletrônico conhecida até agora como borboleta de Hofstadter [26]. Aplicando o nosso modelo numérico para o caso de uma rede quadrada sem desordem é possível obter este espectro de energia em função do fluxo

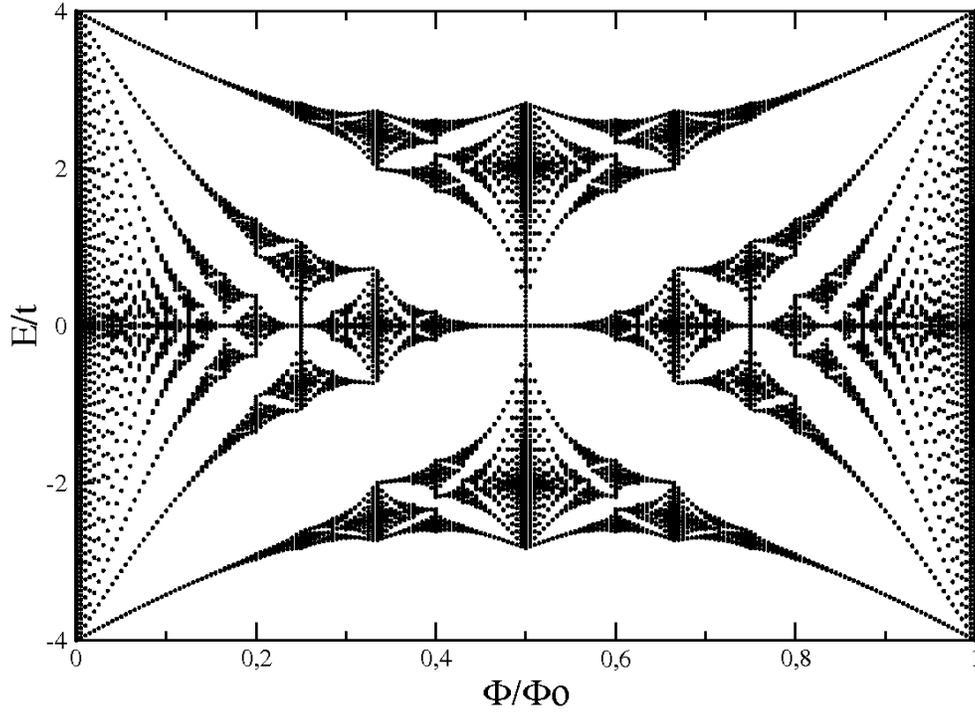


FIGURA 2.3: Espectro de energia em função do fluxo magnético obtido de nosso modelo numérico para uma rede sem desordem.

magnético normalizado,  $\phi/\phi_0$ , o qual é mostrado na Figura 2.3. Uma observação detalhada do espectro da Figura 2.3 mostraria como as bandas de Bloch são desdobradas num número finito inteiro  $q$  de bandas quando se acrescenta o fluxo magnético  $\phi/\phi_0 = p/q$ . Note-se também como o espectro é simétrico em relação aos eixos centrais  $E = 0$  e  $\phi/\phi_0 = 1/2$ .

### 2.2.1 Condições de Contorno Periódicas

No desenvolvimento da equação de Harper, Hofstadter supôs a periodicidade da função de onda na direção  $\hat{x}$  que posteriormente implicava uma condição de racionalidade para o fluxo magnético:

$$\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{p}{q} \quad (2.8)$$

Na implementação de nosso método acha-se necessário impor condições de contorno periódicas para a rede com o objetivo de evitar estados de borda no espectro. Indicando por  $L_x$  e  $L_y$  o número total de sítios da rede na direção  $\hat{x}$  e  $\hat{y}$  respectivamente, consideramos então uma rede infinita que se reproduz de uma rede finita impondo condições de contorno periódicas. Porém, a rede teria uma periodicidade  $L_x$  e  $L_y$  na direção  $\hat{x}$  e  $\hat{y}$  respectivamente. Como consequência, qualquer grandeza física presente no sistema deve ser periódica com a mesma periodicidade da rede. No caso da rede quadrada, a fase magnética introduzida pela substituição de Peierls 2.3 deve possuir a mesma periodicidade da rede. Impondo aquela condição

de periodicidade na fase da equação 2.3 obtemos para uma rede quadrada, a seguinte restrição para os possíveis valores do fluxo magnético:

$$\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{N}{L_x} \quad \text{para } N = 1, 2, 3, \dots \quad (2.9)$$

No presente trabalho, baixos valores de fluxo magnético são de importante interesse. No entanto, para o menor número  $N$  possível ( $N = 1$ ), pequenos valores de fluxos magnéticos são atingidos para altos valores de  $L_x$  de acordo com a condição 2.9. Aquilo representa uma dificuldade numérica pois as dimensões da matriz do Hamiltoniano 2.4 dependem diretamente do número de sítios na rede. Portanto, para atingir baixos valores de campo magnético seria preciso diagonalizar numericamente grandes matrizes o que representaria um alto custo computacional.

### 2.2.2 Limite Contínuo: Níveis de Landau

Na presença de um campo magnético é preciso levar em consideração os efeitos do campo magnético sobre a localização da função de onda. Para isso, é necessário lembrar a definição de comprimento magnético:

$$l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \quad (2.10)$$

O comprimento magnético pode ser considerado como certo indicador da extensão da função de onda. Pequenos valores do campo magnético levam a função de onda ser espalhada pela rede. Entretanto, grandes valores do campo magnético deixam a função bem localizada, causando que efeitos de rede sejam relevantes. Portanto, pode-se considerar o limite contínuo como a parte do espectro de Hofstadter correspondente para baixos valores do campo magnético (ou do fluxo magnético), onde a área da circunferência de raio  $l_B$  seja comparável com a área da superfície da rede. De fato, olhando de perto para pequenos valores do fluxo na borboleta da Figura 2.3, se observa como os níveis de Landau ficam bem definidos até certo valor do fluxo onde efeitos da rede começam a ser relevantes. A Figura 2.4 mostra como o nosso caso a partir do fluxo  $\phi/\phi_0 = 0.15$  o nível mais baixo que ficava bem definido para fluxos menores vem ser desdobrado devido à quebra da degenerescência causada pelos efeitos da rede.

## 2.3 Monocamada de Grafeno no Modelo Tight-Binding

Para o caso da monocamada de grafeno é suficiente considerar só as bandas  $\pi$  devidas às ligações entre os orbitais  $p_z$  mais próximos na rede dentro do modelo tight-binding. Como já foi argumentado na introdução deste trabalho, interações entre os orbitais  $sp^2$  no plano dão origem às bandas  $\sigma$  as quais tem energias longes da região de baixas excitações. Por outro lado, as bandas  $\pi$  com energias características próximas ao nível de Fermi que no caso

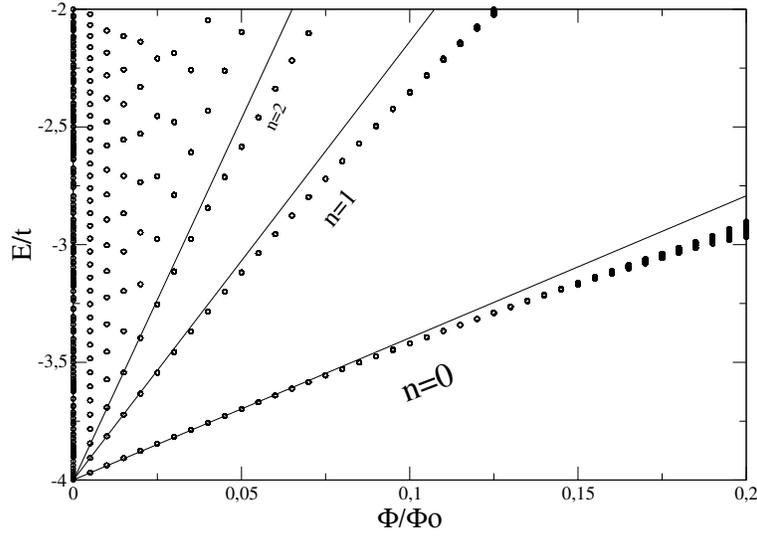


FIGURA 2.4: Espectro de energia correspondente para baixos valores do fluxo magnético. As linhas correspondem aos níveis de Landau obtidos do modelo contínuo indicando o ajuste de nosso modelo para baixos valores de fluxo

do grafeno coincide com  $E=0$ , são consideradas de importante interesse devido a ser nesta região do espectro onde acha-se fatos interessantes como a dispersão linear mencionada na introdução.

No modelo tight-binding descrito anteriormente para a rede quadrada, o Hamiltoniano pode ser descrito considerando em aproximação só interação entre primeiros vizinhos, que no caso da rede hexagonal estendem-se para o três sítios mais próximos indicados pelos vetores  $\delta_j$ , como foi mostrado na Figura 1.3. Assim, considerando de novo que as energias dos sítios da rede estão indicadas por  $\epsilon_i$ , o Hamiltoniano tight-binding é escrito da seguinte forma:

$$H = \sum_i \epsilon_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i,j} t |i\rangle\langle j| \quad (2.11)$$

onde  $t \approx 2.8\text{eV}$  é o parâmetro de hopping para a rede de grafeno [17].

Embora as equações 2.1 e 2.11 sejam muito similares, a introdução dos efeitos do campo magnético resulta complicada no caso da rede hexagonal. Tal dificuldade está baseada no fato de que a escolha do calibre de Landau na substituição de Peierls 2.2 depende fortemente da simetria da rede, portanto determinada escolha poderia simplificar enormemente os cálculos como fazê-los extremamente complicados. Um exemplo disso pode ser visto no caso da rede quadrada onde o calibre de Landau escolhido, que se ajustava à simetria da rede, deixou uma forma relativamente fácil de incluir o efeito do campo magnético através das fases magnéticas da equação 2.3. Porém, para simplificar a formulação de matriz do Hamiltoniano para o caso da rede hexagonal acha-se preciso uma transformação da rede hexagonal, a qual será detalhada na seguinte seção.

### 2.3.1 Rede Topologicamente Equivalente

A ideia, originalmente proposta por Wakabayashi, *et al* [27], considero substituir a rede hexagonal por uma rede de parede retangular, com estrutura do tipo “parede tijolo à vista”, a qual é mostrada na Figura 2.5. Desta forma, é possível obter uma simetria que facilitaria o estudo dos efeitos do campo magnético para a estrutura hexagonal do grafeno.

Pode-se observar na Figura 2.5 como ambas as redes são topologicamente equivalentes: cada

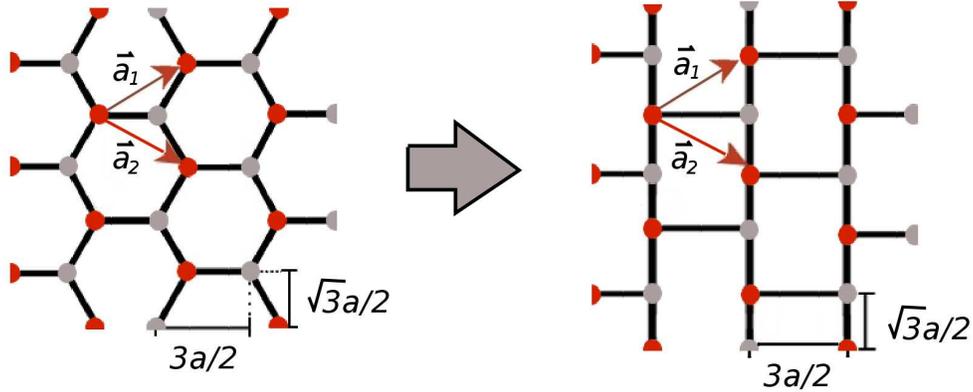


FIGURA 2.5: Transformação de rede hexagonal para uma rede retangular topologicamente equivalente.

sítio fica ligado com outros três mais próximos, as áreas da células hexagonais e das células retangulares são iguais ( $A = 3\sqrt{3}a^2/2$ ), e os vetores unitários que expandem a sub-redes são os mesmos tanto para a rede hexagonal como na parede de tijolo à vista.

Finalmente, com base na simetria retangular fornecida pela nova rede considerada no lugar da rede hexagonal, podemos incluir os efeitos do campo magnético através da substituição de Peierls de forma análoga ao que é feito no caso da rede quadrada. Optando de novo pelo calibre de Landau:  $\mathbf{A} = (0, -3Bna/2, 0)$ , nas coordenadas  $(na, ma)$ , temos a partir da equação 2.2 que o hopping permanece constante na direção  $\hat{x}$ , enquanto na direção  $\hat{y}$  temos que:

$$\begin{aligned}
 t(B) &= t \exp\left(-\frac{ie}{\hbar} \int B \frac{3na}{2} dy\right) = t \exp\left(-\frac{2\pi i}{\phi_0} B \frac{3na}{2} \int dy\right) \\
 &= t \exp\left(\mp \frac{n\pi i}{\phi_0} B \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2\right) = t \exp\left(\mp n\pi i \frac{\phi}{\phi_0}\right)
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

onde  $\phi = 3\sqrt{3}a^2B/2$  é o fluxo magnético por célula hexagonal de lado  $a$ , a qual tem uma área  $A = 3\sqrt{3}a^2/2$ . Observe-se que o sinal da fase depende do sentido de deslocamento na direção  $\hat{y}$ . Indo no sentido positivo a fase resulta ser negativa enquanto que indo no sentido negativo da direção  $\hat{y}$  se obtêm uma fase positiva.

Assim, substituindo os índices  $i$  e  $j$  pelas coordenadas  $(na, ma)$  para indicar cada sítio da rede hexagonal, o Hamiltoniano 2.11 pode ser rescrito, desta vez incluindo a fase de Peierls 2.12, como:

$$H = \sum_{m,n} \epsilon_{mn} |m, n\rangle \langle m, n| + \sum_{m,n} [te^{-i\pi n\phi/\phi_0} |m, n\rangle \langle m, n+1| + te^{+i\pi n\phi/\phi_0} |m, n\rangle \langle m, n-1| + t |m, n\rangle \langle m \pm 1, n|] \quad (2.13)$$

O duplo sinal  $\pm$  no ultimo termo do Hamiltoniano 2.13 refere-se ao fato de que de rede de parede de tijolo à vista cada um dos sítio possui uma única ligação na direção  $x$ , a qual, dependendo do sitio considerado pode ficar no sentido positivo ou negativo da direção  $\hat{x}$ . Para esclarecer a formulação da matriz do Hamiltoniano a partir da equação 2.13 se mostra a continuação o seguinte exemplo:

**Exemplo:** No caso de uma rede de  $2 \times 4$  (8 sítios), sem considerar condições de contorno periódicas, os elementos da matriz  $\langle n, m | H | n', m' \rangle$  do Hamiltoniano 2.13 são definidos da seguinte forma:

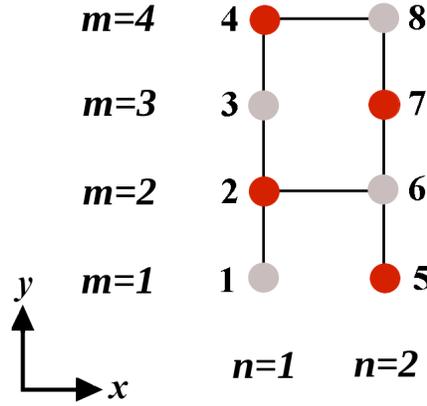


FIGURA 2.6: Rede parede de tijolo à vista para um sistema de  $2 \times 8$  sítios

$$\begin{pmatrix} \epsilon_1 & te^{-i\pi\frac{\phi}{\phi_0}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ te^{i\pi\frac{\phi}{\phi_0}} & \epsilon_2 & te^{-i\pi\frac{\phi}{\phi_0}} & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\ 0 & te^{i\pi\frac{\phi}{\phi_0}} & \epsilon_3 & te^{-i\pi\frac{\phi}{\phi_0}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & te^{i\pi\frac{\phi}{\phi_0}} & \epsilon_4 & 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_5 & te^{-2i\pi\frac{\phi}{\phi_0}} & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 & 0 & te^{2i\pi\frac{\phi}{\phi_0}} & \epsilon_6 & te^{-2i\pi\frac{\phi}{\phi_0}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & te^{2i\pi\frac{\phi}{\phi_0}} & \epsilon_7 & te^{-2i\pi\frac{\phi}{\phi_0}} \\ 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & te^{2i\pi\frac{\phi}{\phi_0}} & \epsilon_8 \end{pmatrix}$$

### 2.3.2 Borboleta de Hofstadter para Monocamada de Grafeno

Para diagonalizar a matriz do Hamiltoniano como a mostrada na seção anterior é preciso incluir as condições de contorno periódicas como foi feito anteriormente para a rede quadrada. No caso da rede de parede de tijolo à vista é possível estabelecer estas condições de contorno periódicas garantindo que o número total de sítios  $L_x$  e  $L_y$  sejam pares. Caso contrário, resulta impossível reproduzir um rede infinita a partir de uma rede finita do tipo mostrada na Figura 2.6.

Adicionalmente temos que levar em consideração a comensurabilidade entre a fase devida ao campo magnético e as condições de contorno periódicas. Para isso, acha-se que no calibre de Landau a fase deve satisfazer:

$$t(B) = t \exp\left(\mp(n + L_x)\pi i \frac{\phi}{\phi_0}\right) = t \exp\left(\mp n\pi i \frac{\phi}{\phi_0}\right) \quad (2.14)$$

o que implica que os valores de fluxo magnético para os quais é possível definir a borboleta devem ser da forma:

$$\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{2N}{L_x} \quad (2.15)$$

para  $N = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Esta condição determina a densidade de pontos que poderíamos obter para um intervalo fixo  $\frac{\phi}{\phi_0} \in [0, 1]$ . Por exemplo, para uma rede com  $L_x=2$  seria possível obter uma borboleta com bandas em  $\frac{\phi}{\phi_0} = 0, \frac{1}{2}, 1$ . Porém, com o fim de obter um espectro com uma boa densidade de pontos é preciso considerar uma rede com um número grande  $L_x$  de sítios na direção  $\hat{x}$ , levando em conta que o tamanho da matriz depende do número total de sítios na rede para não exceder a capacidade de memória de nosso recurso computacional. A Figura 2.7 ilustra a borboleta de Hofstadter obtida para uma monocamada de grafeno sem desordem de  $420 \times 20$  sítios [28].

Olhando para a borboleta da Figura 2.7 se observa a simetria elétron-buraco do espectro além da simetria com relação ao eixo principal vertical  $\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{1}{2}$ . É observado também como o número de bandas corresponde ao dobro do denominador  $q$  para um valor do fluxo magnético  $\frac{p}{q}$  [28], como é visto para  $\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{1}{2} = 0.5$  onde o espectro fica composto por 4 bandas ou para  $\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{1}{5} = 0.2$  onde se tem 10 bandas.

Um aspecto ainda mais interessante do espectro da monocamada é achado no intervalo de energias correspondentes ao limite contínuo. Além dos níveis convencionais de Landau, como os achados no espectro da rede quadrada (ver Figura 2.4), no intervalo de energias perto do nível de Fermi ( $E/t=0$ ) são encontrados outros níveis cujo comportamento é linear com o campo magnético. Pelo contrário, estes níveis variam como a raiz quadrada do campo magnético de acordo com:

$$E_n = \pm \sqrt{2e\hbar v_F^2 |n| B} = \pm \frac{2\hbar v_F}{a} \sqrt{\frac{2\pi}{3\sqrt{3}} |n| \frac{\phi}{\phi_0}} \quad (2.16)$$

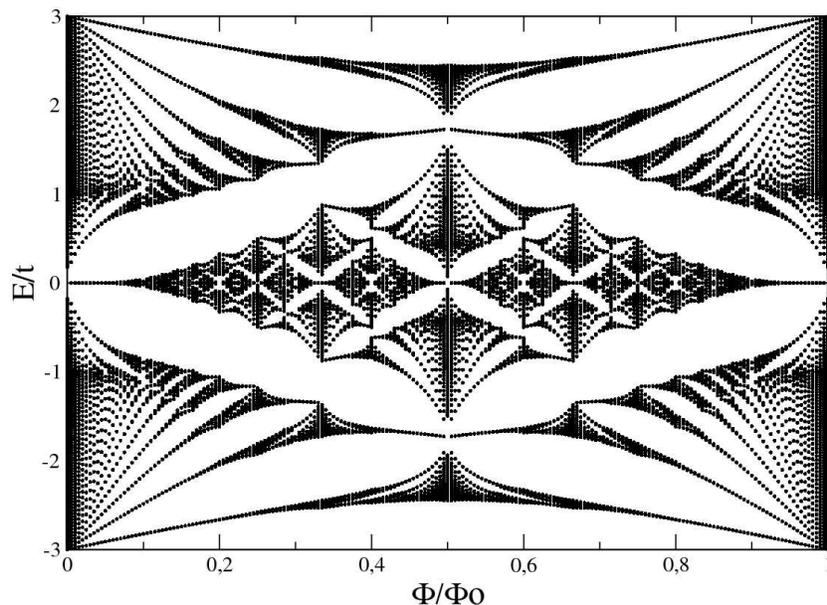


FIGURA 2.7: Borboleta de Hofstadter para monocamada de grafeno.

onde  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  é o índice de Landau e  $v_F = 3ta/2$  é a velocidade de Fermi mencionada na introdução. A Figura 2.8 ilustra a parte do espectro de Hofstadter para baixos valores de energia no limite contínuo. Naquela região do espectro é notável ver como os resultados obtidos do modelo 2.13 se ajustam às linhas traçadas, as quais descrevem o comportamento indicado pela equação 2.16 para diferentes valores do índice de Landau  $n$ . Observe-se que o índice  $n$  pode desta vez ser tanto positivo como negativo, diferenciando assim a região de elétrons da região de buracos. No entanto, talvez a característica mais interessante do espectro de Hofstadter para a monocamada de grafeno é a presença de um nível simétrico no nível de Fermi que divide a regiões de elétrons e buracos e que fica indicado pelo índice de Landau  $n=0$ .

## 2.4 Acoplamento entre duas camadas: Bicamada de Grafeno

A bicamada de grafeno é o resultado da ligação de duas camadas de grafeno, uma sobre a outra. As duas camadas ligam-se por ligações de Van der Waals, muito mais fracas que as ligações covalentes no plano. Na Figura 2.9, os orbitais  $p_z$  indicam os participantes na condução elétrica e não na ligação química entre os planos. Para formular o Hamiltoniano é então preciso definir um parâmetro de hopping  $t_\perp$  que descreve as ligações entre os diferentes orbitais  $p_z$  de camadas diferentes. Assim, um modelo para a bicamada resulta da superposição dos Hamiltonianos das camadas isoladas mais um termo de acoplamento que

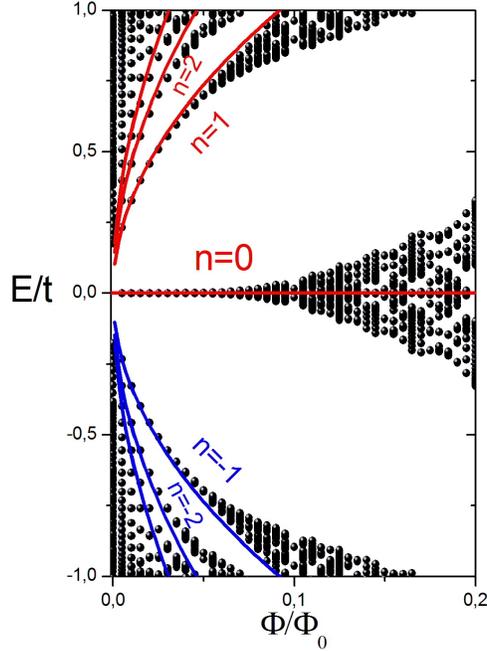


FIGURA 2.8: Níveis de Landau obtidos no limite contínuo para a monocamada de grafeno.

inclui o parâmetro de hopping  $t_{\perp}$ . Desta forma, indicando cada sitio mediante as coordenadas  $(na, ma)$  temos que o Hamiltoniano para a bicamada pode ser escrito da seguinte forma [29]:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{n,m,l} \epsilon_{nml} |n, m, l\rangle \langle n, m, l| + \sum_{n,m,l} [te^{-i\pi n\phi/\phi_0} |n, m, l\rangle \langle n, m+1, l| + \\
 & te^{+i\pi n\phi/\phi_0} |n, m, l\rangle \langle n, m-1, l| + t |n, m, l\rangle \langle n \pm 1, m, l|] \\
 & -t_{\perp} \sum_{n,m} |n, m, l=1\rangle \langle n, m, l=2|
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

onde as primeiras duas somatórias correspondem à superposição dos Hamiltonianos para as camadas isoladas, por tal motivo se ha incluído um novo índice  $l$  o qual diferencia entre a camada I ( $l=1$ ) e a camada II ( $l=2$ ). A última somatória da equação 2.18 corresponde aos elementos de interação entre as camadas portanto contem o parâmetro de hopping  $t_{\perp} \approx 0.4\text{eV}$  [17] que ligaria neste caso primeiros vizinhos de camadas diferentes. Note-se que  $t/t_{\perp} \ll 1$  consistente com o carater das respectivas ligações.

É assim como o Hamiltoniano 2.18 emula de forma simples a bicamada de grafeno com aproximação entre primeiros vizinhos na mesma camada e de camada diferente. Em forma matricial o Hamiltoniano pode se considerar como composto em blocos da seguinte forma: Um bloco diagonal superior que corresponde à matriz com elementos próprios da Hamiltoniano da camada I. Um bloco diagonal inferior, correspondente à matriz da camada II. E finalmente, dois blocos não diagonais os quais contêm os elementos de interação entre as duas

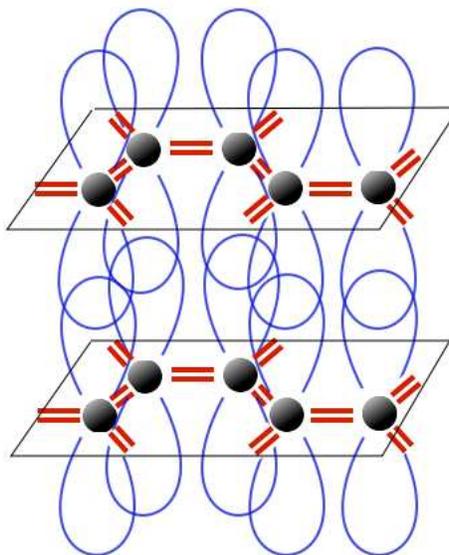


FIGURA 2.9: Duas camadas de grafeno são ligadas através de enlaces de Van der Waals formando assim uma bicamada de grafeno. Orbitais  $p_z$  perpendiculares ao plano das camadas são responsáveis pela condução elétrica.

camadas. Deste modo, a matriz do Hamiltoniano de dimensões  $2 \times L_x \times L_y$  para a bicamada de grafeno é da seguinte forma:

$$H_{tb} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{CAMADA} \\ \text{I} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \text{INTERAÇÕES} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \text{INTERAÇÕES} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \text{CAMADA} \\ \text{II} \end{pmatrix} \end{pmatrix}$$

Um fato importante para levar em consideração é a forma em que as duas camadas acham-se empilhadas, já que da classe do empilhamento é definido quais sítios entre ambas camadas aparecem ligados na aproximação de primeiros vizinhos como será considerada aqui. Existem diversas formas de agrupar duas camadas de grafeno, uma sobre a outra, sendo que as diferentes classes de empilhamento são denominadas de acordo à forma como as sub-redes de uma camada acham-se situadas com relação as sub-redes da camada adjacente [30]. A continuação descrevem-se nas seções seguintes dois dos tipos mais comuns de empilhamentos encontrados na bicamada de grafeno.

### 2.4.1 Empilhamento tipo AB ou Bernal

A forma natural na qual duas camadas de grafeno empilham-se na estrutura do grafite é denominada empilhamento Bernal ou simplesmente AB [31]. Nesta classe de empilhamento

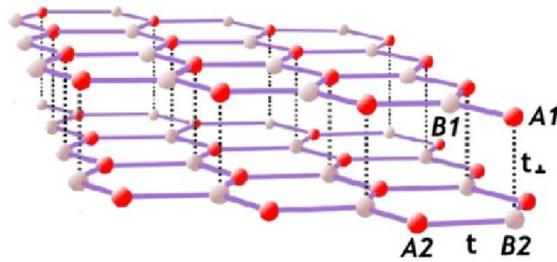


FIGURA 2.10: Bicamada de grafeno com empilhamento tipo Bernal ou AB

todos os sítios da sub-rede  $A1$  ficam exatamente acima dos sítios da sub-rede  $B2$ , deixando as sub-redes  $A2$  e  $B1$  projetadas ao centro do hexágono da camada adjacente. A Figura 2.10 mostra em detalhe a configuração da bicamada de grafeno com empilhamento Bernal. Assim, considerando unicamente interação entre primeiros vizinhos para o nosso modelo, o parâmetro de hopping  $t_{\perp}$  ligaria neste caso sítios da sub-rede  $A1$  com sítios da sub-rede  $B2$ . Na Figura 2.11 pode-se observar uma vista superior de como duas camadas de grafeno podem formar uma bicamada com empilhamento Bernal, onde sítios indicados por números pares estão ligados pelo parâmetro de hopping  $t_{\perp}$

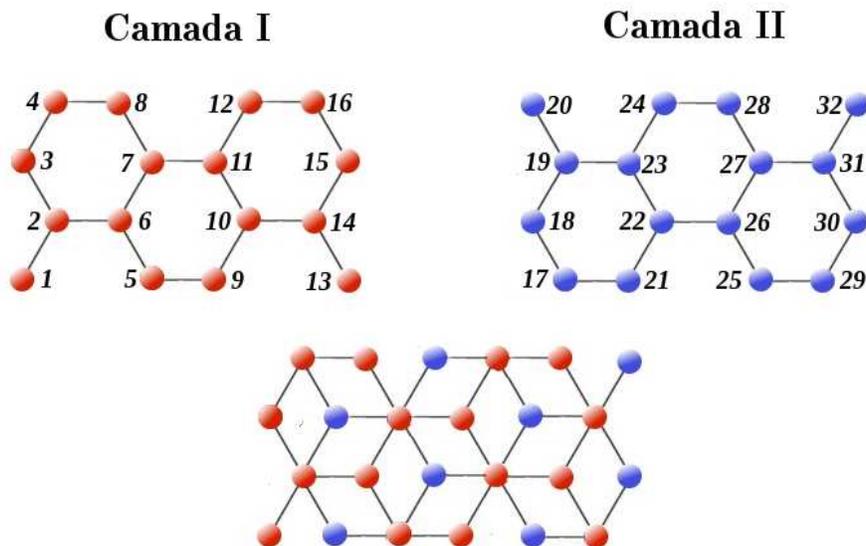


FIGURA 2.11: Vista superior da forma na qual duas camadas se empilham para formar uma bicamada de grafeno com empilhamento Bernal. Desta forma também se garante que as condições de contorno periódicas podem se estabelecidas para ambas camadas ao mesmo tempo.

Note-se como estes sítios das sub-redes que acoplam as duas camadas estão superpostos no

esquema inferior da Figura 2.11. Agora, para uma definição certa dos elementos de interação da matriz do Hamiltoniano é preciso achar a forma equivalente das redes hexagonais da Figura 2.11 na forma da estrutura de “parede de tijolo à vista” de modo que a configuração da bicamada no empilhamento Bernal seja corretamente emulada. Para isso, consideramos as duas redes de tijolo à vista mostradas na Figura 2.12. Comparando as redes hexagonais

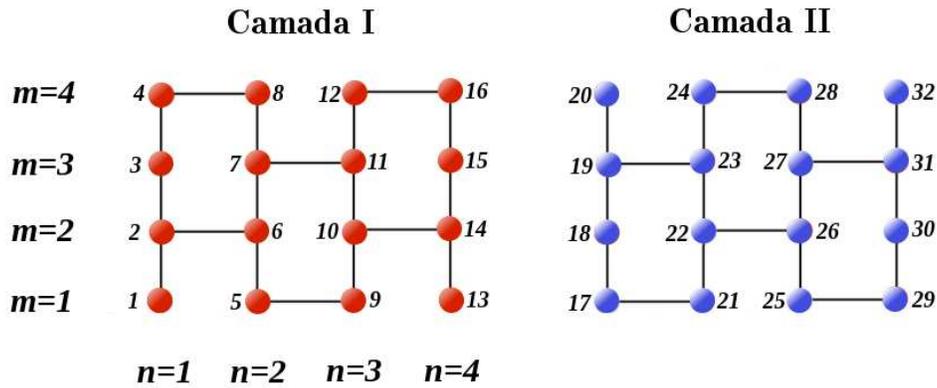


FIGURA 2.12: Redes de parede de tijolo à vista equivalentes as redes hexagonais da Figura 2.11.

separadas da Figura 2.11 com as redes de tijolo à vista da Figura 2.12 é possível ver a equivalência nas ligações das camadas I e II. Isto é, a camada I tem a característica de que o primeiro sítio indicado por  $i=1$  não possui ligação na direção  $\hat{x}$ , caso contrário acontece para camada II onde o primeiro sítio indicado por  $i=17$  aparece ligado em  $\hat{x}$  aos sítios com  $i=21$ . Adicionalmente deve ser garantido que o número total de sítios para as camadas seja par em ambas direções, deste modo pode-se estabelecer condições de contorno periódicas para a bicamada. Caso contrário, um número ímpar de sítios em qualquer das direções não permitiria impor condições de contorno periódicas nas ligações. Agora, para emular de forma apropriada o empilhamento Bernal, foi preciso criar um algoritmo que origine as ligações certas entre os sítios da camada I e da camada II. Da Figura 2.11 se tem de acordo à enumeração feita para os sítios que os pares acoplados são:  $(2,18)$ ,  $(4,20)$ ,  $(6,22)$ ,  $(8,24)$ ,  $(10,26)$ ,  $(12,28)$ ,  $(13,29)$  e  $(15,31)$ .

Localizando aqueles sítios na Figura 2.12 junto com as coordenadas  $(n,m)$  adjuntas se obtêm certas regras simples para determinar que sítios da camada I e II ficam ligados, emulando de forma apropriada a bicamada com empilhamento Bernal através das redes de parede de tijolo à vista.

A matriz do Hamiltoniano construída desta forma para duas camadas acopladas com  $400 \times 20$  sítios cada uma, no empilhamento Bernal, é posteriormente diagonalizada e os autovalores da energia obtidos em função do fluxo magnético geram a borboleta de Hofstadter mostrada na Figura 2.13. Embora a borboleta de Hofstadter para a bicamada seja à primeira vista

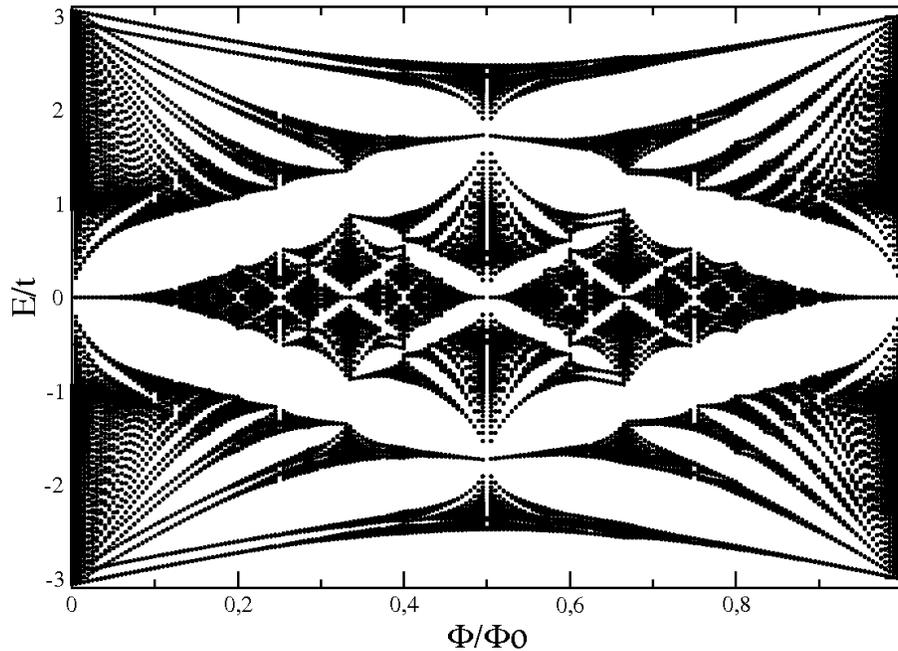


FIGURA 2.13: Borboleta de Hofstadter para bicamada de grafeno com empilhamento tipo Bernal ou AB

similar à obtida para a monocamada, importantes aspectos novos são encontradas como efeito do acoplamento entre as camadas. A primeira característica importante é a quebra da simetria do espectro ao longo do eixo horizontal. Observe-se que do lado esquerdo do eixo  $\phi/\phi_0 = 0.5$  os níveis aparecem desdobrados enquanto que para valores maiores que  $\phi/\phi_0 = 0.5$  estes níveis permanecem degenerados [30], sendo esta parte do espectro igual ao observado na borboleta de monocamada na Figura 2.7.

Prévios resultados numéricos foram reportados mostrando a estrutura do espectro de energia em função do fluxo magnético para a bicamada Bernal [30].

Embora as principais características da borboleta da referência [30] são também achadas na Figura 2.13, uma quebra adicional na simetria elétron-buraco que não é mostrada aqui, é achada na borboleta de Hofstadter para a bicamada ao considerar interação entre segundos vizinhos de camadas diferentes. No entanto, esta quebra de simetria elétron-buraco não acontece para a região do espectro correspondente a baixas energias. Além disso, é conhecido que os efeitos de segundos vizinhos decaem com o incremento do campo magnético. Portanto, para campos maiores aos considerados aqui ( $B > 1$  Tesla), os efeitos de segundos vizinhos podem ser considerados desprezíveis. [12].

No limite contínuo para a região de baixas energias o espectro mostra a forma ilustrada na Figura 2.14. Pode-se observar como aparecem de novo os níveis de Landau de forma semelhante ao visto na mesma região do espectro para a monocamada de grafeno (ver Figura 2.8). No entanto, a diferença da monocamada, os índices de Landau na Figura 2.14 aparecem

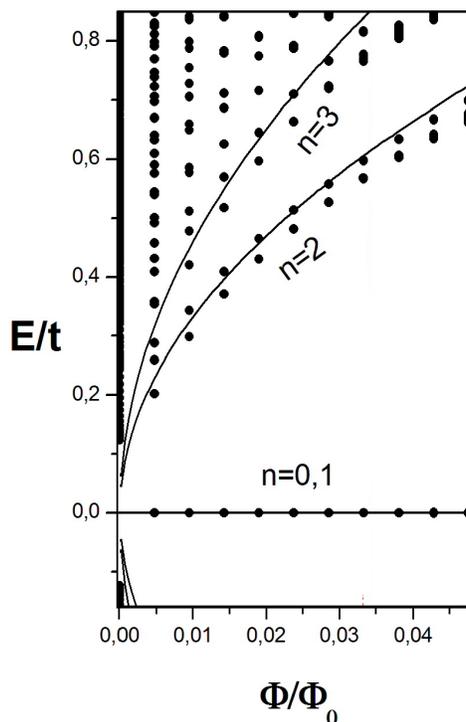


FIGURA 2.14: Parte do espectro de energia da Figura 2.13 para a bicamada de grafeno que mostra os níveis de Landau mais próximos do nível de Fermi ( $E/t=0$ ). O ajuste corresponde a um comportamento da energia que varia de acordo com a raiz do campo magnético.

de uma forma diferente e o ajuste com a raiz do campo magnético não descreve muito bem o comportamento dos níveis de Landau neste caso. Como é observado na Figura 2.14 o nível central é indicado por dois índices de Landau, o que implica a degenerescência dos níveis  $n = 0$  e  $n = 1$  no nível de Fermi ( $E/t=0$ ). A característica dos níveis de Landau com  $n \geq 2$  para fortes campos magnéticos mostra um desdobramento desses níveis devido ao acoplamento entre as camadas no empilhamento Bernal como é verificado na Figura 2.15 [32]. No entanto, a simetria elétron-buraco do espectro de energia deixa um nível central o qual não aparece desdobrado pela configuração Bernal, sendo então este nível duplamente degenerado em relação aos outros níveis de Landau [12]. Considerando que os níveis de Landau no caso da bicamada possuem uma dupla degenerescência de vale assim uma dupla degenerescência de spin, resulta então que o nível central de Landau é oito vezes degenerado e considera-se então como composto pelos níveis de Landau  $n=0$  e  $n=1$  [12].

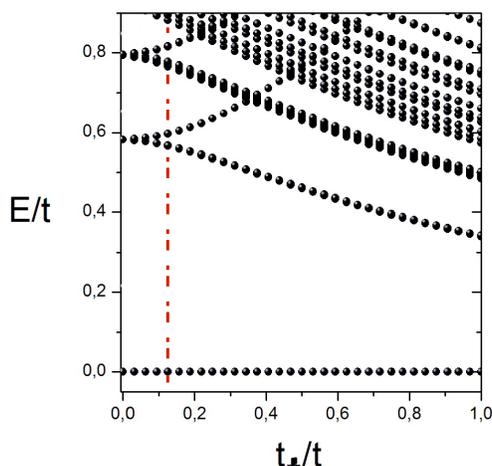


FIGURA 2.15: Comportamento dos níveis de Landau em função do parâmetro de acoplamento entre as camadas.

## 2.4.2 Empilhamento tipo AA

O empilhamento tipo AA é a classe de configuração do grafite onde camadas sucessivas acham-se arranjadas de tal forma que todos os sítios de uma camada ficam exatamente acima dos sítios da outra camada.

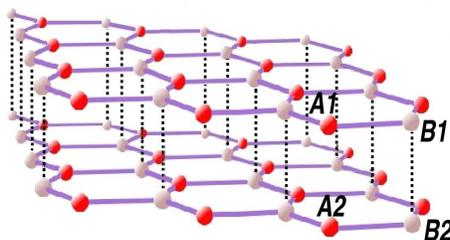


FIGURA 2.16: Bicamada de grafeno com empilhamento AA

Apesar de ser a configuração de mais alta simetria, o empilhamento AA não se apresenta de forma natural no grafite. Estudos teóricos baseados em métodos de ab initio indicam que tal classe de empilhamento é energeticamente desfavorável [33]. Não obstante, ha sido mostrada a presença do grafite nessa classe de empilhamento em amostras crescidas sobre substrato de SiC [34].

Na figura 2.16 mostra-se uma bicamada com empilhamento AA . Observa-se como os sítios próprios da sub-rede A1 exatamente justo acima dos sítios da sub-rede A2. Igualmente acontece para os sítios da sub-redes B1 e B2. Como já é conhecido neste tipo de empilhamento o espectro de energia apresenta importante diferenças em relação ao espectro achado para a

bicamada Bernal [30], como pode ser observado na Figura 2.17.

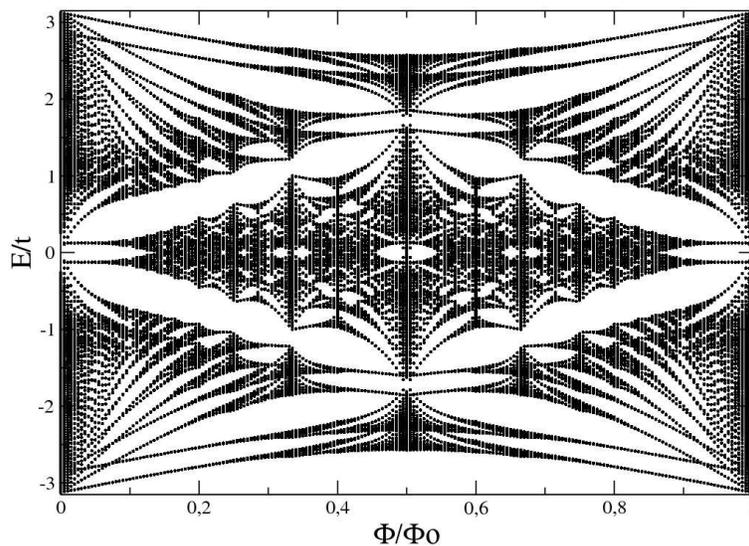


FIGURA 2.17: Borboleta de Hofstadter para bicamada de grafeno com empilhamento tipo AA.

Como é observado na Figura 2.17 o empilhamento AA conserva todas as simetrias no espectro vistas para a borboleta da monocamada de grafeno (ver Figura 2.7).

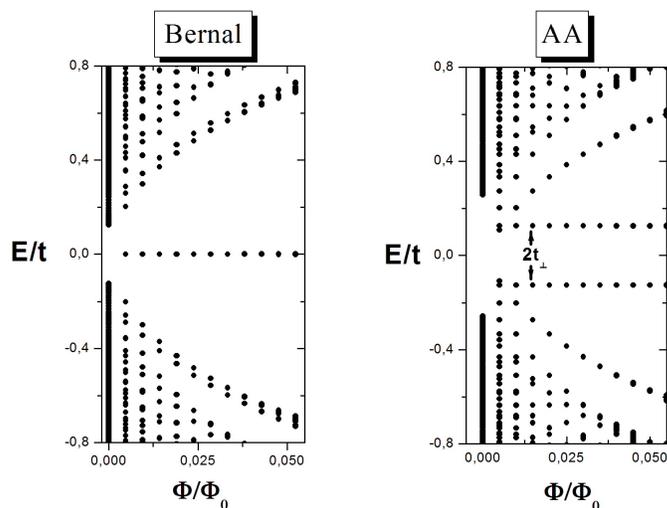


FIGURA 2.18: Níveis de Landau no limite contínuo para a bicamada Bernal e AA.

No entanto, o espectro da Figura 2.17 não apresenta um nível central de energia zero semelhante ao achado na borboleta da bicamada Bernal. De fato, na Figura 2.18 conseguimos ver

como no lugar de um nível central no nível de Fermi ( $E/t=0$ ) aparecem dois níveis separados por uma distância igual a duas vezes o acoplamento entre as camadas ( $t_{\perp}/t$ ), na escala de energia.

# 3

## Bicamada com Potencial Aplicado

### 3.1 Rompimento da simetria através de um potencial aplicado

As primeiras propostas para o controle das propriedades eletrônicas do grafeno, tal como a abertura de *gaps* de energia, foram baseadas no controle da sua geometria considerando, por exemplo, nanofitas de carbono [35] ou produzindo pontos quânticos de grafeno [36]. No entanto, técnicas experimentais como a litografia por microscopia de força atômica (MAF), usada comumente na fabricação deste tipo de nanoestruturas, não possuem a suficiente precisão para cortar o grafeno numa escala de angstroms. Como consequência, nanofitas de grafeno geralmente têm bordas com asperezas o qual tem importantes efeitos nas propriedades de transporte das nanofitas [37].

Foi por isso que se considerou o controle de *gaps* de energia através da geometria finita das estruturas como um fato complicado e longe de ser realizado, resultando então na necessidade de procurar outro tipo de sistemas baseados no grafeno onde não se tenha complicações como a desordem nas bordas e os efeitos de tamanho. Foi então quando surgiu a bicamada como uma nova opção, onde a *gap* de energia poderia ser controlado através de um campo elétrico aplicado perpendicularmente ao plano das camadas [13, 18, 38]. Este fenômeno faz da bicamada de grafeno o único material semiconductor com um *gap* controlável por um agente externo diferente da pressão e da temperatura, como é comumente achado em semicondutores tradicionais. Um esquema da bicamada de grafeno com um potencial aplicado e sua correspondente estrutura de bandas é mostrado na Figura 3.1, onde a diferença de potencial entre as camadas é equivalente à aplicação de um campo elétrico perpendicular. Isto abre um *gap* de energia no ponto de Dirac, o qual é proporcional à magnitude da voltagem

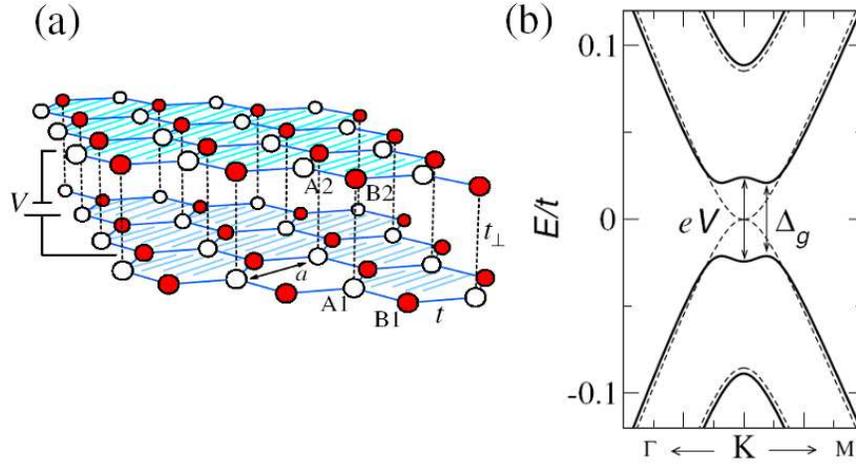


FIGURA 3.1: (a). Esquema da bicamada de grafeno no empilhamento Bernal com um potencial  $V$  aplicado entre as camadas. (b) Estrutura de bandas perto do ponto de Dirac da 1ª Zona de Brillouin para a bicamada de grafeno sem potencial ( $V=0$ , linha contínua) e com potencial aplicado ( $V \neq 0$ , linha pontilhada). Tirada da referência [13]

aplicada vezes a carga do elétron ( $eV$ ).

No regime de Hall, é achado que a aplicação de um potencial leva à aparição de novos platôs na condutividade Hall, indicando uma possível quebra na degenerescência dos níveis de Landau. Tanto estudos teóricos [12, 13, 18, 39, 40] como recentes estudos experimentais [13–15] reportaram a existência destes novos platôs. Medidas da condutância Hall [13] mostradas na Figura 3.2 ilustram a aparição de novos platôs para uma bicamada com uma diferença de concentração de impurezas carregadas entre as duas camadas o que origina um diferencia de potencial.

Apesar do extenso número de pesquisas feitas em relação à aparição de novos platôs na condutividade Hall pela presença de um potencial que quebra a simetria entre as camadas, a discussão ainda permanece aberta. Além disso, o esquema de como acontece a quebra da degenerescência dos níveis de Landau, relacionada à aparição dos novos platôs, não é ainda clara o suficiente. Com o objetivo de fornecer um entendimento mais claro da forma como a quebra da degenerescência dos níveis de Landau acontece, estudamos os efeitos da quebra da simetria através de um potencial aplicado  $V_g$  no espectro eletrônico da bicamada de grafeno, dentro do modelo numérico explicado em detalhe no capítulo 2 desta tese.

Para introduzir em nosso modelo, descrito pelo Hamiltoniano 2.18, a presença de uma diferença de potencial  $V_g$  entre as camadas, adicionamos um parâmetro  $V_l$  aos elementos diagonais da matriz do Hamiltoniano 2.18. Este parâmetro  $V_l$ , que seria somado às energias dos sítios  $\epsilon_i$ , de tem um valor  $V_l = V_1$  para todos os sítios pertencentes à camada I, enquanto que

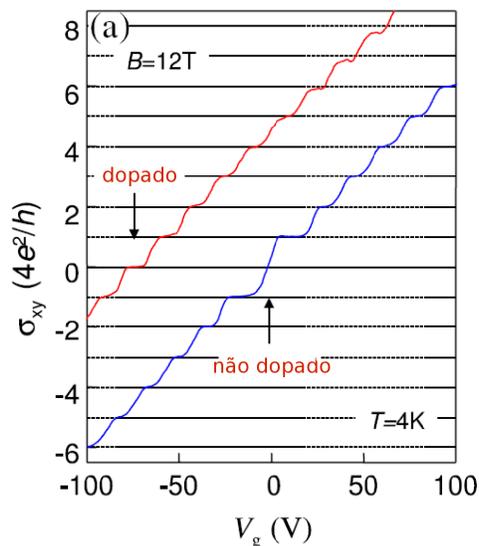


FIGURA 3.2: Condutividade Hall  $\sigma_{xy}$  para bicamada de grafeno dopada com impurezas e não dopada. Tirada da referência [13]

para os sítios da camada II  $V_I = V_2$ , considerando que  $V_1 > V_2$ . Feito assim, todos os sítios da camada I ficariam um potencial  $V_g = V_1 - V_2$  acima dos sítios da camada II, portanto o sistema da Figura 3.3 é finalmente emulado em nosso modelo tight-binding.

O Hamiltoniano para o sistema da Figura 3.3 escrito em termos dos operadores de criação e

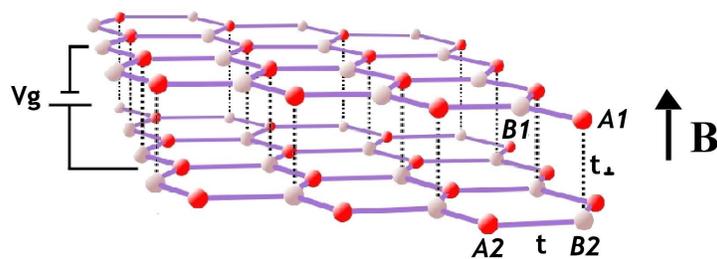


FIGURA 3.3: Bicamada de grafeno em presença de campo magnético e com um potencial  $V_g$  aplicado entre as camadas.

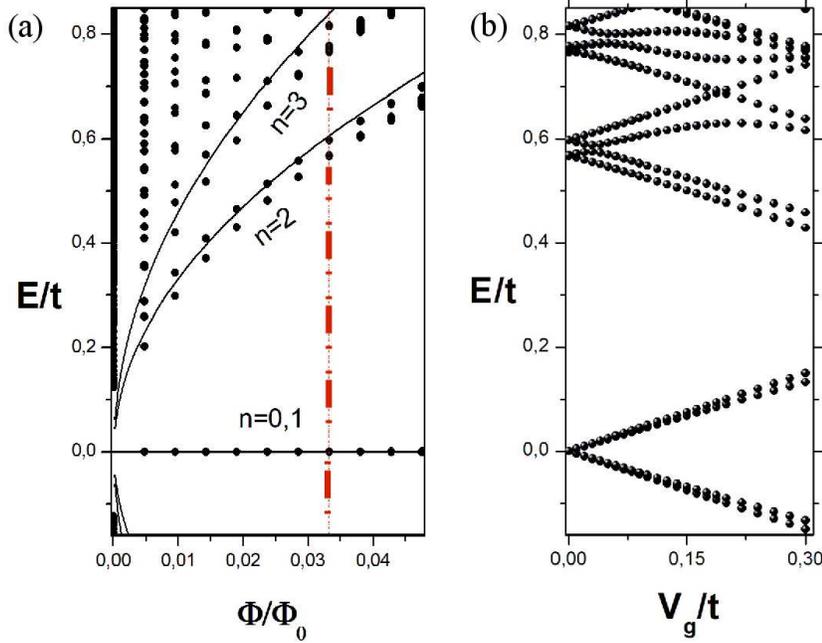


FIGURA 3.4: (a) Parte da borboleta de Hofstadter para a bicamada de grafeno que mostra os níveis de Landau de mais baixa energia. (b) Evolução dos níveis de Landau como função do potencial aplicado  $V_g$  para um valor fixo do fluxo magnético  $\phi/\phi_0 = 1/30$  indicado pela linha pontilhada no espectro da Figura (a).

aniquilação tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 H_{tb} &= \sum_i (\epsilon_i + V_1) c_{1,i}^\dagger c_{1,i} + (\epsilon_i + V_2) c_{2,i}^\dagger c_{2,i} \\
 &- t \sum_{i,j,m} (e^{i\phi_{ij}} c_{m,i}^\dagger c_{m,j} + h.c.) \\
 &- t_\perp \sum_i (c_{1,i}^\dagger c_{2,i} + h.c.)
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

onde  $c_{l,i}$  ( $c_{l,i}^\dagger$ ) é o operador fermiônico de destruição (construção) cujo índice  $l$  indica a camada e  $i$  o sítio da rede. Além, considera-se que  $V_1 = \frac{1}{2}V_g$  e  $V_2 = -\frac{1}{2}V_g$ . Diagonalizando a matriz do Hamiltoniano 3.1 para um valor fixo do fluxo magnético, é possível determinar o comportamento dos níveis de Landau em função do parâmetro de assimetria  $V_g$ , para um sistema completamente ordenado. Isto é, no caso que se considera  $\epsilon_i = 0$  para todo os sítios  $i$  da bicamada. O comportamento dos níveis de Landau em função da diferença de potencial  $V_g$  mostra um desdobramento desses níveis com o incremento do parâmetro  $V_g$  para um valor fixo do fluxo magnético  $\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{1}{30}$ , como é ilustrado na Figura 3.4 (b). Níveis de Landau com índice  $n \geq 2$  que inicialmente são desdobrados pela configuração Bernal, são desdobrados de

novo pela presença do potencial  $V_g$  numa separação que dá origem a dois níveis externos que evoluem linearmente com  $V_g$ , mais dois níveis internos que apresentam um comportamento mais complexo que envolve uma série de anti-cruzamentos gerados pela proximidade desses níveis em certos valores de  $\phi/\phi_0$ . Por outro lado, acha-se como o efeito é diferente no nível central, o qual, como os outros níveis de Landau superiores não permanece degenerado, mas apresenta um desdobramento múltiplo que dá origem a quatro novos níveis na medida que a diferença de potencial entre as camadas se faz maior.

## 3.2 Quebra Completa da Degenerescência do Nível de Landau de Energia Zero

Na Figura 3.5 é mostrado um zoom da Figura 3.4(b) que ilustra de forma mais evidente o desdobramento do nível central como consequência do potencial aplicado  $V_g$ .

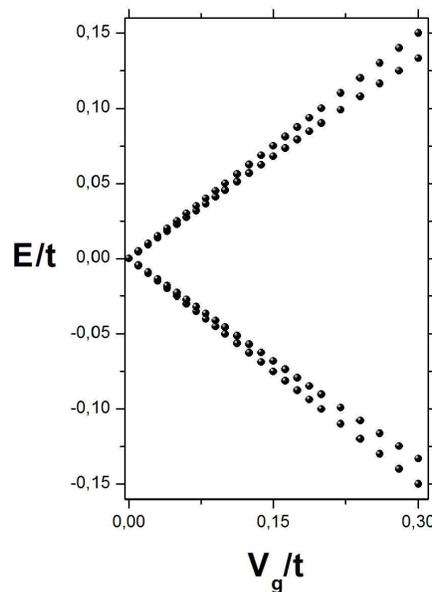


FIGURA 3.5: Evolução do nível de Landau central (ou de energia zero) como função do potencial aplicado  $V_g$ .

Observa-se como além do desdobramento esperado [12] onde os níveis mais externos ficam separados a uma distância  $V_g$  na escala de energia, um desdobramento menor destes níveis acontece na medida em que a magnitude do potencial é incrementada. Examinando a evolução com  $V_g$  para os outros níveis de Landau se observa como o nível central é o único que mostra tal característica no comportamento com  $V_g$ , o que poderia estar relacionado com a dupla degenerescência achada no nível central para a bicamada Bernal [12]. Para obter

um entendimento mais claro do fenômeno por trás da quebra da degenerescência do nível central, considera-se necessário mapear as distribuições da amplitude de probabilidade para cada um dos níveis da Figura 3.5.

As amplitudes de probabilidade das funções de onda correspondem aos coeficientes contidos nos diferentes auto-vetores da matriz do Hamiltoniano 3.1, onde cada auto-vetor corresponde a um estado com determinado autovalor de energia. No caso de uma bicamada composta por duas camadas com  $L_x \times L_y$  sítios em cada uma, temos um total de  $2 \times L_x \times L_y$  sítios, o que levaria a um número total de  $2 \times L_x \times L_y$  autovalores da energia, de acordo com as dimensões da matriz do Hamiltoniano. Portanto, para determinado valor do fluxo magnético  $\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{p}{q}$  há um número  $q = 2 \times L_x$  de bandas de acordo com a condição expressada na equação 2.15, nas quais ficam distribuídos um número total de  $2 \times L_x \times L_y$  de estados, cada um correspondente a um determinado autovalor da energia. Isto implica que cada banda, ou nível de Landau no limite contínuo, é  $L_y$  vezes degenerado por conta da rede, já que  $L_y$  estados estariam degenerados em cada nível de Landau. Verificamos então como sistemas perfeitamente ordenados em presença de um campo magnético faz com que as energias dos estados sejam degeneradas nos níveis de Landau. No entanto, para um mapeamento certo das distribuições das amplitudes de probabilidade de cada estado feito através de nossos métodos numéricos, acha-se necessário quebrar aquela degenerescência dos níveis de Landau, ao ponto de que cada estado do Hamiltoniano 3.1 tenha uma energia diferenciada de qualquer outro estado. Para isso, é introduzida através das energias  $\epsilon_i$  uma pequena desordem com uma largura  $W/t = 0.05$ , a qual quebra a degenerescência dos níveis Landau gerando bandas de energia num mecanismo como o descrito na Figura 2.2. A largura  $W$  foi escolhida o suficientemente pequena de modo que não se misturassem as bandas de energia formadas pela quebra da degenerescência como é mostrado na Figura 3.6(b). Caso contrário, se as bandas fossem misturadas não teríamos a certeza do nível de Landau do qual o estado é proveniente. Levando isto em consideração, diversos estados das bandas da Figura 3.6(b) foram mapeados achando para cada banda em particular uma distribuição da função de onda característica. As Figuras 3.6[(c)-(f)] mostram os esquemas das distribuições para cada uma dos níveis da Figura 3.6(a).

Estas distribuições foram mapeadas mediante círculos centrados nos diferentes sítios da rede e cujos raios são proporcionais ao quadrado da amplitude de probabilidade do elétron estar localizado neste sítio. Adicionalmente, círculos localizados em sítios pertencentes às diferentes sub-redes são diferenciados pela cor. Neste caso, sendo coerentes com a nomenclatura de cores para as sub-redes estabelecidas anteriormente (ver Figura 2.10), círculos de cor cinza estariam centrados em sítios pertencentes as sub-redes  $B1$  para a camada superior e  $B2$  para a camada inferior. Do mesmo modo, círculos de cor vermelha indicariam situados nas sub-redes  $A1$  e  $A2$  para a camada superior e inferior respectivamente. Em base a isto, se podem obter importantes deduções sobre a forma como as funções de onda dos níveis da Figura 3.5 acham-se distribuídas na rede.

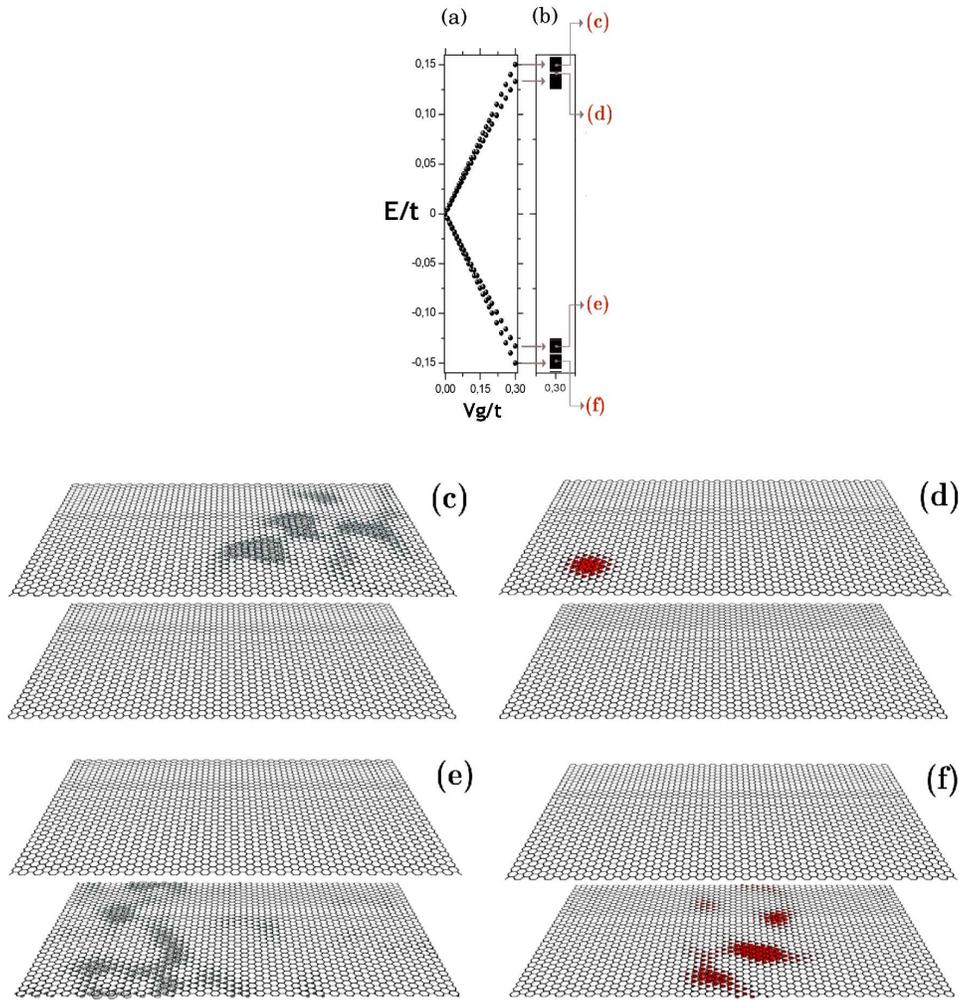


FIGURA 3.6: (a) Espectro de energia em função do potencial  $V_g$ . (b) Bandas de energia geradas pela inclusão de desordem para um valor fixo de  $\phi/\phi_0 = 1/30$ . (c)-(f) Distribuições das amplitudes de probabilidade dos diferentes estados indicados pelas setas na Figura 3.6(b)

Primeiramente, verifica-se como o grau de localização está ligado à posição do estado na banda de energia como foi mostrado na Figura 2.2. Isto é, para estados situados no centro das bandas como os indicados pelas setas (c), (e) e (f) na Figura 3.6, as respectivas funções de onda mostram estar espalhadas numa região muito maior comparando à distribuição que apresenta a função de onda para o estado indicado pela seta (d). E assim como é conferido o critério de localização eletrônica de Anderson, onde estados estendidos tem energias localizadas no centro da banda enquanto estados localizados tem energias nos extremos das mesmas.

No entanto o fato de maior relevância mostrado na Figura 3.6 se observa ao notar como

cada uma das funções de onda para cada nível acham-se distribuídas unicamente numa sub-rede, a qual é diferente nos quatro estados mapeados nas Figuras 3.6[(c)-(f)]. Por exemplo, olhando de perto para a distribuição obtida para o nível superior externo da Figura 3.6(a), a qual está indicada pela seta (c), se observa unicamente a presença de círculos cinza na camada superior. Verificando para outros estados pertencentes ao mesmo nível acha-se a mesma situação descrita na Figura 3.6(c). Isto indica que para os estados pertencentes ao nível externo superior, a função de onda encontra-se distribuída unicamente nos sítios da bicamada pertencentes à sub-rede  $B1$ . Do mesmo modo se obtêm que para o nível superior interno, indicado pela seta (d), a função de onda está somente localizada na sub-rede  $A1$ . Resultados análogos são achados para os níveis inferiores, (e) e (f) na Figura 3.6, onde as funções de onda aparecem distribuídas nos sítios da sub-redes  $B2$  e  $A2$  respectivamente.

Um esquema ilustrativo da forma como as funções de onda são distribuída para cada um dos níveis da Figura 3.5 é mostrado na Figura 3.7. Embora não sejam resultados obtidos

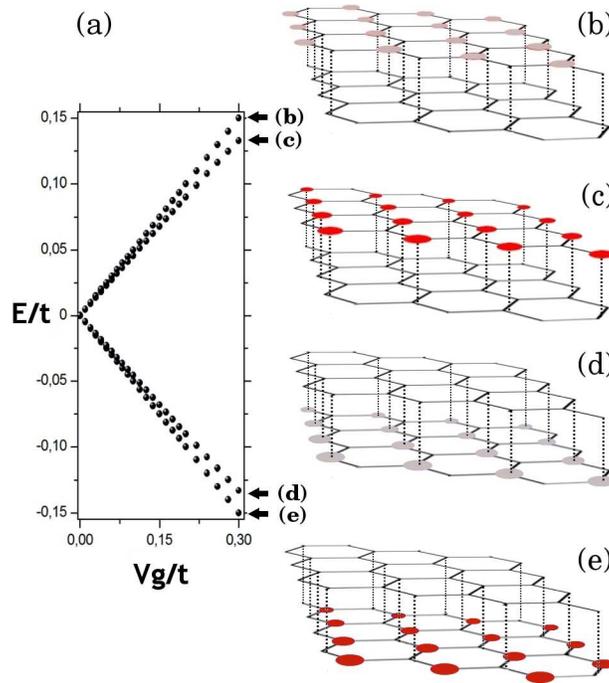


FIGURA 3.7: Esquema qualitativos dos resultados da Figura 3.6 que mostra a quebra na degenerescências de sub-rede e de camada do nível de Landau central.

diretamente de nosso modelo, os esquemas da Figura 3.7 ilustram de uma forma qualitativa os resultados obtidos nas diferentes distribuições da Figura 3.6, deixando claro como uma quebra na degenerescência de camada e de sub-rede está ligada ao desdobramento do nível central devido ao potencial  $V_g$  aplicado entre as camadas. De fato, pode-se observar na Figura 3.7 que a maior separação que deixa dois ramos de níveis acima e embaixo do nível de Fermi corresponde a uma quebra na degenerescência de camada. Isto é, as distribuições

dos dois níveis superiores mostram que as amplitudes não nulas das funções aparecem unicamente na camada superior, enquanto os esquemas (d) e (e) da Figura 3.7 onde as funções de onda estão na camada inferior correspondem aos dois níveis inferiores da Figura 3.5. Entretanto, mostra-se que a menor separação corresponde em ambos os ramos (superior e inferior em relação ao nível de Fermi), a uma quebra na degenerescência de sub-rede.

Considerando então que o nível central é quatro vezes degenerado por conta da degenerescência de vale e de camada, vemos finalmente como a aplicação de um potencial  $V_g$  entre as duas camadas leva a uma completa quebra na degenerescência do nível de Landau central. Ainda o fato da quebra na degenerescência de camada seja esperado a quebra na degenerescência de sub-rede resulta pouco usual.

Recentes trabalhos experimentais reportaram sobre a quebra completa da degenerescência do nível de Landau de energia zero para baixos [15] e altos valores do campo magnético [14]. Embora os resultados evidenciem de forma clara o fenômeno da quebra da degenerescência, não fica claro o mecanismo pelo qual esta acontece. As tentativas dos autores de tais referências para explicar o possível mecanismo que dá origem à quebra da degenerescência do nível de Landau central resulta no final confusa e pouco conclusiva. Na verdade, são muitos os possíveis mecanismos pelos quais a quebra de degenerescência pode acontecer neste caso. Por exemplo, nas referências [14, 15] são citados como possíveis causas o desordem, a interação elétron-elétron, o desdobramento Zeeman (se fosse considerado spin) até a presença de impurezas que originam diferenças de potencial entre as camadas. Em particular os autores das referências [14, 15] inclinam-se mais pela interação elétron-elétron como possível causa do desdobramento. Os nossos resultados obtidos aqui mostram como apesar de não levar em consideração interação elétron-elétron num modelo tight-binding para partículas não interagentes, é possível obter uma quebra completa na degenerescência do nível de Landau de energia zero (sem considerar o desdobramento devido ao spin).

### 3.3 Comportamento do Desdobramento em função dos Campos Aplicados

Uma característica importante a determinar seria como a separação menor do desdobramento, a qual como foi observada estava relacionada com uma quebra da degenerescência de sub-rede, evolui com a magnitude do campo magnético e do potencial aplicado. Como era esperado, a separação maior que divide o nível central em dois ramos e que está ligada a uma quebra da degenerescência de camada, equivale exatamente à magnitude do potencial aplicado  $V_g$  [12]. Por outro lado, o comportamento do desdobramento menor não parece trivial. É importante lembrar que valores de  $V_g > 0.1t$  são claramente não realistas, mas foram consideradas para o fim de prova de conceito de conveniência numérica para obtenção de funções de onda da Figura 3.6 por exemplo. No que segue apresentaremos análises sobre valores de campos realistas.

A Figura 3.8 mostra como o comportamento do nível central em função de  $V_g$  evolui no

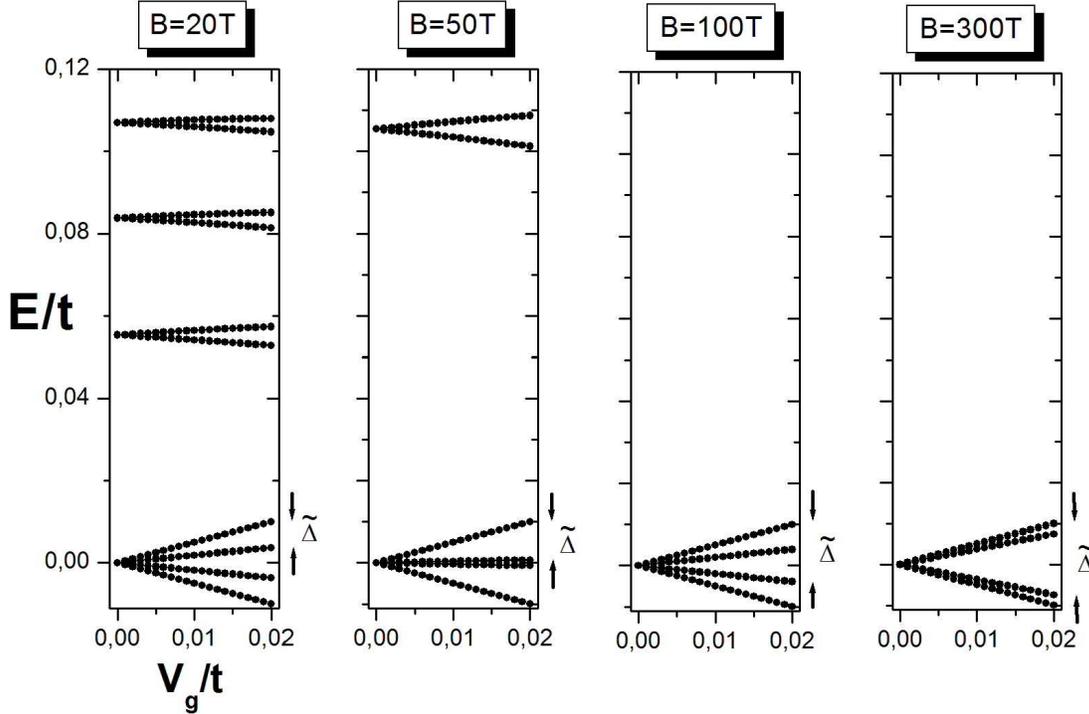


FIGURA 3.8: Espectro de energia em função do potencial aplicado para vários valores do campo magnético.

campo magnético. Observa-se como a separação menor na energia definida para o caso onde o campo magnético é igual a 20 Teslas, e chamada aqui como  $\tilde{\Delta} = \Delta E/t$ , vai ficando maior na medida que o campo magnético é incrementado. Entretanto, os níveis externos do desdobramento do nível de energia zero não são alterados pela variação do campo magnético. De fato, o incremento daquela separação menor  $\tilde{\Delta}$  faz que os níveis internos do desdobramento se encontram para determinado valor crítico do campo magnético perto dos 50 Teslas. Aumentando o campo magnético além de 50 Teslas, um cruzamento dos níveis internos parece acontecer, e a separação  $\tilde{\Delta}$  parece continuar sendo incrementada até o ponto onde esta fica de uma magnitude similar à separação maior  $V_g$ . Um esquema mais claro de como o aumento do campo magnético para um  $V_g$  fixo leva a um aparente cruzamento dos níveis internos é mostrado na Figura 3.9. Observa-se também como os níveis externos não são alterados com a variação do campo magnético, isto é, a separação maior do desdobramento permanece igual à magnitude do potencial aplicado, que no caso da Figura 3.9 corresponde a  $V_g=0.01$ , para todo o intervalo de valores de campo magnético considerados na Figura 3.9. Enquanto isso, os níveis internos variam num comportamento similar à raiz quadrada do campo magnético, levando a um aparente cruzamento dos mesmos para um valor aproximado do campo magnético  $B_C=43.5\text{T}$ . De fato, os autores da referência [14] estimam de forma aproximada o comportamento da separação  $\tilde{\Delta}$  como uma função tipo raiz

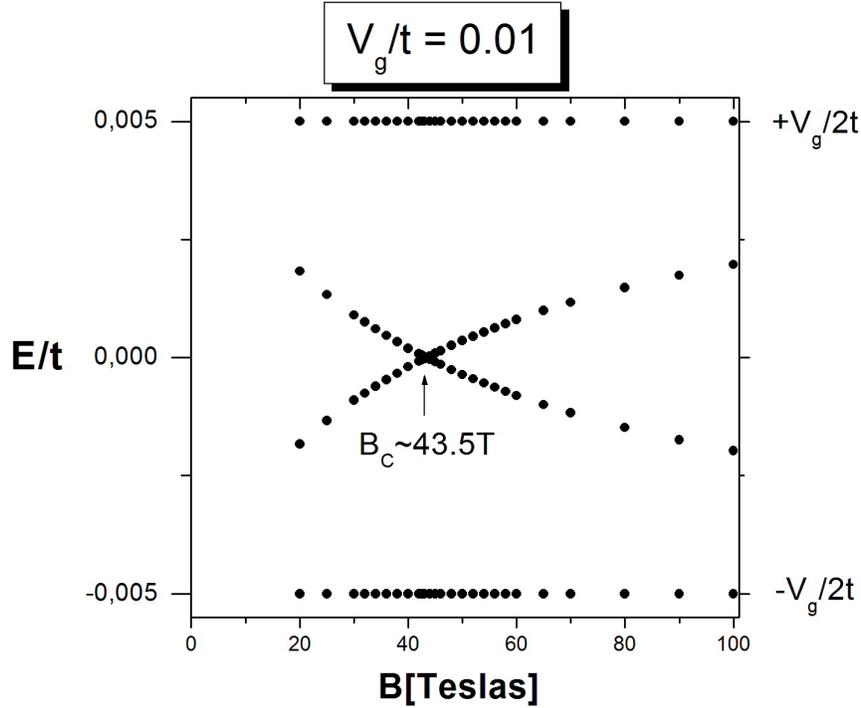


FIGURA 3.9: Evolução do desdobramento do nível de Landau central em função do campo magnético  $B$ . Um aparente cruzamento dos níveis é observado para um campo crítico  $B \approx 43.5T$ .

quadrada do campo magnético considerando valores de campo magnético menores que 35 Teslas. Em relação aos nossos dados, a mesma separação  $\tilde{\Delta}$  mostra um bom ajuste para uma dependência do campo magnético do tipo  $\sqrt{B}$  (ver Figura 3.10) para o intervalo de valores de campo magnético considerado na referência [14]. No entanto, um comportamento tipo raiz quadrada do campo magnético não descreve perfeitamente a evolução da separação  $\tilde{\Delta}$  para campos maiores que 60 Teslas.

Como é observado, a parte do espectro correspondente a valores menores que 20 Teslas não é mostrado na 3.9. Isto porque trabalhar com pequenos valores do campo ou fluxo magnético implica um incremento no tamanho da matriz a ser diagonalizada, e para valores de campo magnéticos menores que 20 Teslas a memória necessária para armazenar o número de elementos complexos da matriz do Hamiltoniano ultrapassam a capacidade de nosso recurso computacional. Ainda assim, campos magnéticos até 50 Teslas são possíveis de obter num laboratório como se mostra na referência [14]. De outro lado, temos na Figura 3.11 como o comportamento da separação  $\tilde{\Delta}$  é linear em função do potencial aplicado  $V_g$  para diferentes valores do campo magnético. Verificamos também como a inclinação do comportamento linear  $\tilde{\Delta}$  com  $V_g$  aumenta na medida que passamos para campos magnéticos maiores. De fato, projetando os resultados da Figura 3.11 para campos magnéticos ainda mais altos,

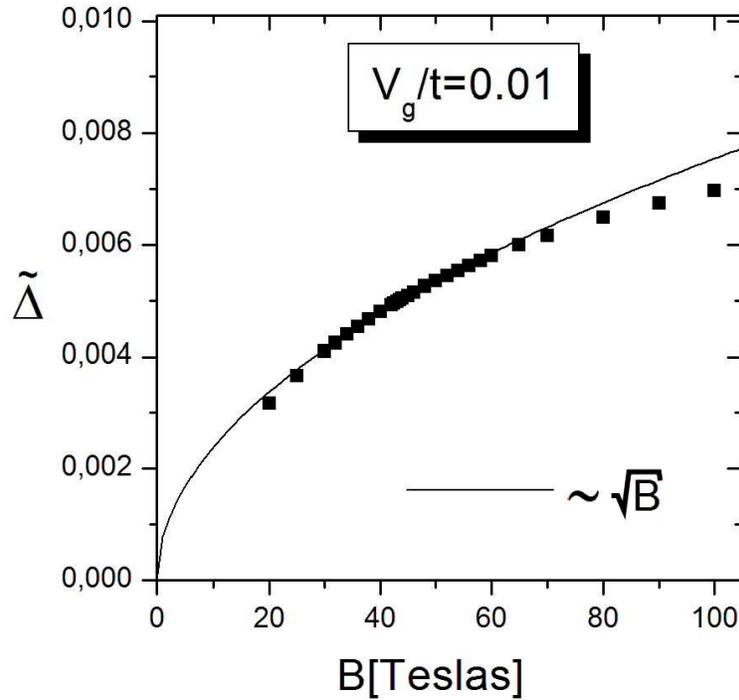


FIGURA 3.10: Comportamento da separação menor  $\tilde{\Delta}$  em função do campo magnético para um potencial fixo  $V_g=0.01t$ . A linha contínua corresponde a um ajuste tipo raiz quadrada do campo magnético  $B$ .

poderíamos supor que no limite de grandes campos a inclinação seja igual a um, portanto  $\tilde{\Delta} = V_g/t$ . Neste limite, seria difícil distinguir os quatros níveis que surgem da quebra da degenerescência devida ao potencial aplicado  $V_g$ , já que tanto a separação fixa como aquela que é sensível ao campo magnético teriam valores mais próximos para campos cada vez maiores. O comportamento assintótico da proximidade entre os níveis devido ao incremento do campo magnético é facilmente visualizado na Figura 3.9.

De outro lado, surge a questão sobre o que acontece com as distribuições de probabilidade para valores do campo magnético abaixo do campo crítico  $B_C$  da Figura 3.9. Isto nos permitiria inferir se ao redor do ponto  $B_C$  estaria acontecendo um cruzamento ou um anti-cruzamento dos níveis internos. Além disso, é possível que para aqueles valores de campo magnético a quebra de degenerescência de sub-rede ou de camada (ou ambas) não seja mantida. No entanto, verificar o comportamento das funções de onda para valores de campo magnético menores que 200 Teslas implica um alto custo computacional o qual é maior que a capacidade máxima de memória de nosso recurso computacional. Lembre-se que devido à comensurabilidade entre a fase magnético e as condições de contorno periódicas, atingir baixos valores de campo ou fluxo magnético implica considerar uma rede com comprimento

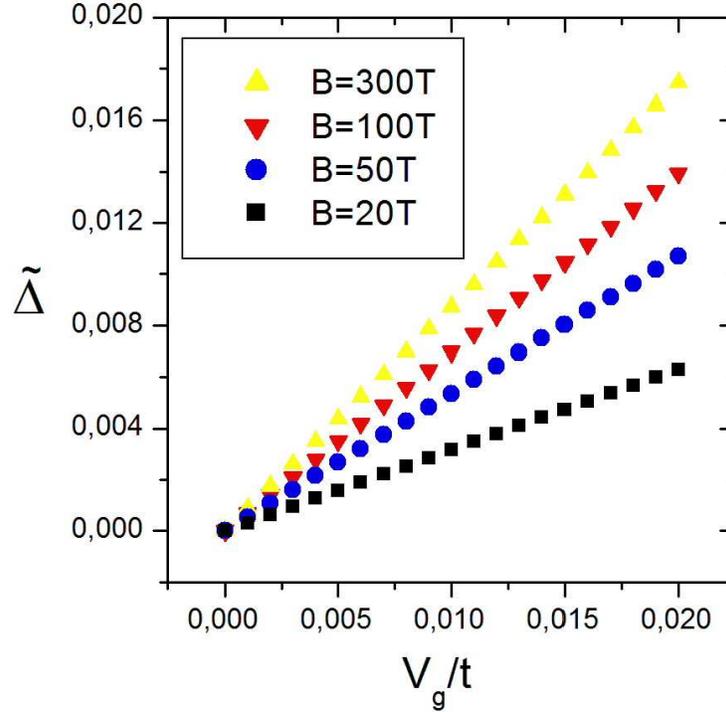


FIGURA 3.11: Comportamento da separação  $\tilde{\Delta}$  em função do potencial aplicado  $V_g$  para vários valores de campo magnético.

ou número de sítios na direção  $\hat{x}$  muito grandes. Além disso, no momento de determinar as distribuições de probabilidade é preciso levar em consideração a comensurabilidade com o comprimento magnético. Nesse caso, um cálculo confiável para tais distribuições é garantido se as duas dimensões da rede fossem maiores ou iguais ao dobro do comprimento magnético  $l_B$ . Isto implica agora que a nossa rede deve ter um número mínimo de sítios em cada direção de modo que a área ocupada pela função de onda espalhada pelos efeitos do campo magnético não seja maior que a área da rede. De modo que para um valor de campo magnético pequeno, que seria equivalente a um valor grande de  $l_B$  segundo a relação descrita pela equação 2.10, é preciso uma rede com dimensões da ordem de  $l_B$  o que implica uma matriz de importante dimensões. Especificamente para o caso de 50 Teslas, o que é um valor perto de  $B_C$ , o comprimento magnético é aproximadamente igual a  $72.7\text{\AA}$ . Com isso é necessário considerar um sistema de ao menos  $1200 \times 60$  sítios para conseguir obter de forma certa os autovetores do Hamiltoniano. Isto implica diagonalizar uma matriz de 144.000 elementos complexos o qual supera amplamente a capacidade máxima de memória de nosso recurso computacional, com o qual conseguimos atualmente calcular autovetores de matrizes até de 24.000 elementos complexos. Desta forma não é viável obter algum tipo de distribuição de probabilidade para tal valor de campo magnético. É portanto necessário

obter para um  $B_C$  muito maior que 43.5 Teslas o cruzamento dos níveis internos, de modo que fosse possível mapear os estados perto de  $B_C$  considerando as limitações de nosso recurso computacional. Uma das soluções mais evidentes consiste em mudar a magnitude do potencial  $V_g$  para valores maiores que o valor considerado inicialmente ( $V_g = 0.01t$ ), de modo que fosse possível deslocar o valor do campo crítico para valores perto dos 200 Teslas, onde o comprimento magnético correspondente levaria a matrizes as quais seriam possíveis ser diagonalizar usando nosso recurso computacional. Entretanto, achou-se que a dependência do campo crítico com  $V_g$  não é o suficientemente forte para conseguir que o cruzamento dos níveis acontecesse para os valores do campo magnético desejados. No entanto existia uma alternativa com base aos efeitos vistos do parâmetro de acoplamento  $t_{\perp}$  entre as camadas no espectro da energia.

Como foi mostrado no capítulo 2 deste trabalho, na configuração AA o espectro de energia da bicamada de grafeno não apresenta um nível central multiplamente degenerado. Ao contrário do visto no empilhamento Bernal, no caso AA o nível central acha-se desdobrado em dois níveis cuja separação era igual ao dobro da magnitude do acoplamento entre as camadas 2.18. Como era esperado, os níveis que compõem o nível central no empilhamento AA não mostram nenhum tipo de desdobramento em função do potencial  $V_g$ , mas se observa um deslocamento que leva ambos os níveis a afastarem-se um do outro quando potencial  $V_g$  era aumentado (ver Figura 3.12).

Isto sugere que os níveis de Landau ligados a sub-redes acopladas devem apresentar uma

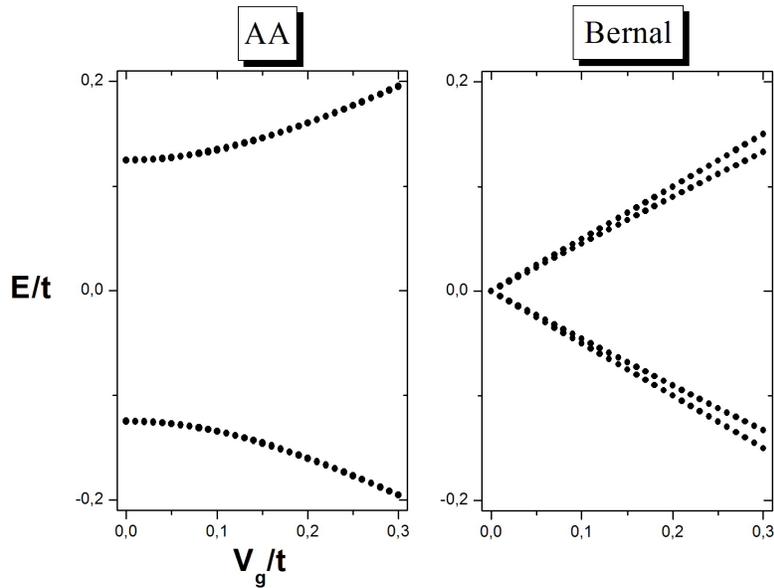


FIGURA 3.12: Comportamento com  $V_g$  dos níveis que conformam o nível central no caso da bicamada com empilhamento AA em comparação com o desdobramento já descrito para o nível central em função do potencial  $V_g$ .

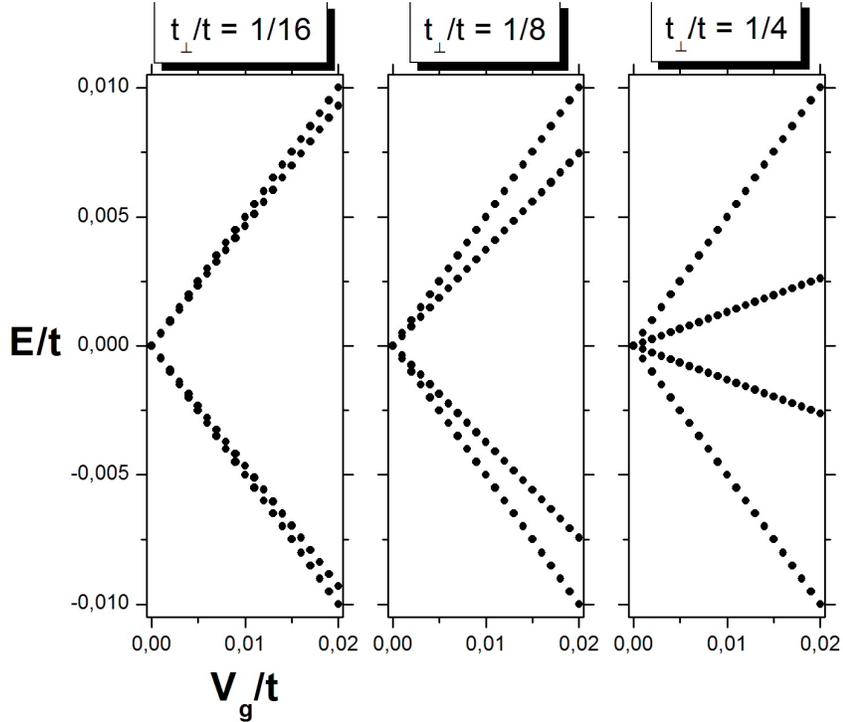


FIGURA 3.13: Comportamento da evolução do nível de energia zero como potencial aplicado  $V_g$  para vários valores do parâmetro de hopping  $t_{\perp}$  que acopla ambas as camadas. O valor de  $t_{\perp} = (\frac{1}{8})t$  corresponde ao hopping padrão encontrado para a bicamada de grafeno com empilhamento Bernal [17].

dependência significativa do parâmetro de hopping ( $t_{\perp}$ ) que liga as duas camadas. Deste modo, considerar duas camadas fracamente acopladas ou quase isoladas levaria à inexistência da quebra da degenerescência de sub-rede observada para altos valores do potencial  $V_g$  como foi mostrado na Figura 3.7. Portanto é esperado que o desdobramento menor no caso de altos valores de campo magnético (como o visto para  $B=300\text{T}$  na Figura 3.8) fosse muito pequeno. Poderíamos supor então, que uma diminuição no acoplamento das camadas levasse a um deslocamento no comportamento ilustrado na Figura 3.9, e portanto seria possível obter um  $B_C$  menor que 43.5 Teslas para o mesmo  $V_g$  da Figura 3.9. Igualmente, poderíamos supor também que o efeito inverso é válido, de modo que um aumento no acoplamento leva a um  $B_C$  maior para o mesmo valor de  $V_g$ . Deste modo se faz possível um mapeamento dos estados abaixo do campo crítico para um valor do hopping  $t_{\perp}$  maior que o valor padrão usado até agora ( $t_{\perp}/t=1/8$ )

Na Figura 3.13 é mostrado como o incremento ou a diminuição na magnitude do acoplamento entre as camadas muda a evolução do desdobramento do nível de Landau central para um valor do campo magnético e potencial  $V_g$  fixos. Verificamos também como a diminuição no

grau de acoplamento torna menor a separação de menor energia enquanto que um incremento do acoplamento faz maior essa mesma separação. É assim como considerando um hopping  $t_{\perp} = 0.3t$ , o qual é maior que o valor padrão ( $t_{\perp} = 0.125t$ ), é possível obter um campo crítico  $B_C \approx 250$  Teslas. Deste modo resulta possível mapear os estados para campos magnéticos menores que  $B_C$  e portanto obter as distribuições de probabilidade respectiva que nos permitiria saber o que acontece com a função de onda para  $B < B_C$ . Os resultados obtidos para estas distribuições de probabilidade não são mostrados na forma da Figura 3.6, pois aquilo implica ilustrar um esquema para uma bicamada de  $300 \times 32$  sítios o que não é fácil de visualizar aqui. Porém, os resultados obtidos do mapeamento dos estados pertencentes aos quatro níveis produtos dos desdobramento do nível central são mostrados de forma qualitativa na Figura 3.14.

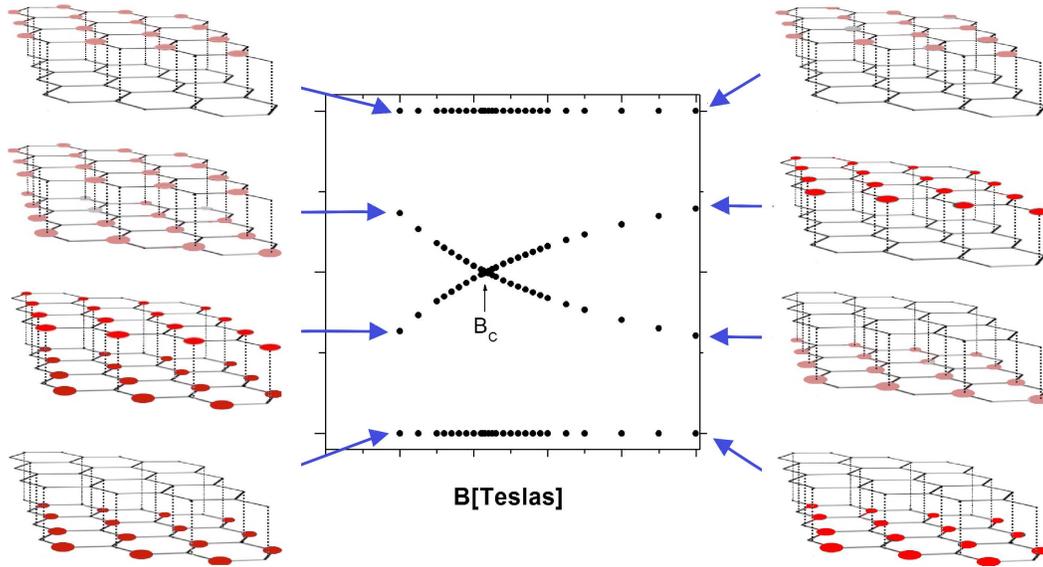


FIGURA 3.14: (a) Esquema qualitativo dos resultados para as distribuições de probabilidade obtidas para  $B < B_C$ . (b) Esquema qualitativos dos resultados obtidos para as distribuições de probabilidade para  $B > B_C$ .

Comparando os esquemas qualitativos da Figura 3.14 (a) e (b) é observado como as distribuições de probabilidade são diferentes para os níveis internos enquanto permanecem iguais para os níveis mais externos do desdobramento. Como pode-se observar na Figura 3.14(a) a função de onda do nível superior interno parece estar distribuída na duas camadas, diferente do obtido para altos campos magnéticos, mas curiosamente as amplitudes aparecem não nulas unicamente para o tipo de sub-rede identificada pela cor vermelha. Analogamente se obtém que a função de onda para o nível inferior interno se distribui sobre a sub-redes indicadas pela cor cinza nas duas sub-redes. Esta forma diferente da maneira como os estados aparecem localizados mostra que a separação dos estados em diferentes camada não se

### 3.3 COMPORTAMENTO DO DESDOBRAMENTO EM FUNÇÃO DOS CAMPOS APLICADOS 17

conserva para campos por trás do  $B_C$  para os níveis internos, enquanto uma nova forma na separação em sub-redes é obtida.



# 4

## Bicamada de Grafeno com Vacâncias

### 4.1 Vacâncias Acopladas no Modelo Tight-binding.

Como é conhecido do teorema de Mermin-Wagner [41], um ordenamento perfeito em estruturas bidimensionais é somente atingido à temperatura absoluta zero, sendo que o ordenamento de longo alcance é destruído pelas flutuações térmicas numa temperatura finita. De fato, defeitos topológicos podem ser bastantes relevantes para a estabilidade das amostras. No caso do grafeno, assim como em qualquer outro cristal real, é sabido que defeitos são inevitáveis a nível experimental, desse modo, a questão a dos efeitos de desordem nas propriedades eletrônicas dos materiais implica em importante relevância em vista de futuros desenvolvimentos tecnológicos no estado sólido. Com base nas características apresentadas na localização eletrônica, defeitos podem ser classificados como estendidos ou localizados considerando o critério de localização eletrônica descrita na Figura 2.1. Por exemplo, desordem nas bordas são consideradas como defeitos estendidos enquanto as vacâncias na rede se consideram defeitos localizados. Ambas as classes de defeitos tem importantes consequências na condutância devido à forma como defeitos mudam a estrutura eletrônico do material. Experimentalmente alguns desses defeitos podem ser observados diretamente; outros são detectados indiretamente através de medidas de transporte e de espalhamento elástico. No grafeno particularmente, o contraste entre a amostra e o substrato onde ela é crescida permite identificar claramente defeitos como a presença de monovacâncias, bivacâncias ou a estrutura de bordas internas devido a múltiplas vacâncias [42, 43] como é mostrado através de uma imagem de alto angulo anular de campo escuro (ou HAADF da sigla em inglês) na Figura 4.1 Embora o grafite apresente de forma natural uma baixa densidade de vacâncias, técnicas experimentais como bombardeio com íons de Argônio e Kriptônio [44] permitem

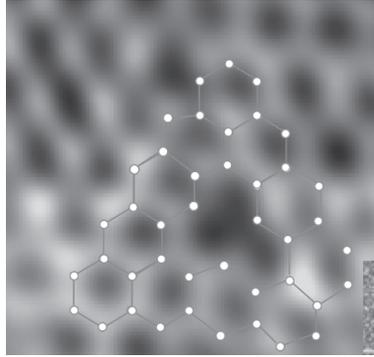


FIGURA 4.1: Imagem obtida por HAADF que mostra a presença de uma monovacância no grafeno.

induzir uma considerável densidade de vacâncias no grafeno.

Muitos estudos teóricos e experimentais foram desenvolvidos para investigar os efeitos nas propriedades de eletrônicas devidos à presença vacância no grafeno, alguns deles considerando o sistema na presença de campo magnético [45, 46]. De fato, uns dos estudos referenciados foi desenvolvido em nosso grupo de pesquisa [46]. Alguns dos resultados obtidos nesse estudo mostraram a introdução de novos níveis com energias características entre os níveis de Landau assim como a possibilidade de emular uma molécula de vacâncias considerando duas vacâncias acopladas no plano. Em ordem a estender o estudo previamente feito para monocamada [46], foi proposto um estudo análogo considerando duas vacâncias acopladas na bicamada de grafeno. Como é descrito na Figura 4.2, um átomo localizado na sub-rede A1 (vermelha) é tirado ao mesmo tempo que o átomo da sub-rede B2, acoplado por  $t_{\perp}$  ao sítio vazio de A1, é também tirado. Dessa forma são introduzidas duas vacâncias acopladas na bicamada de grafeno.

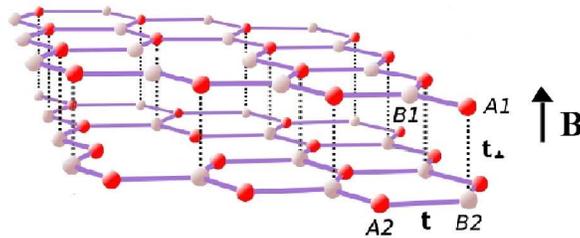


FIGURA 4.2: Bicamada de grafeno com duas vacâncias acopladas.

No modelo tight-binding usado, as duas vacâncias introduzidas na forma descrita na Figura 4.2 são emuladas considerando as seguintes modificações para determinados elementos da matriz do Hamiltoniano:

- As ligações no plano que conectavam o átomo que foi tirado com seus três próximos

vizinhos são agora inexistentes, portanto, aqueles termos não-diagonais da matriz do Hamiltoniano devem ser nulos. Aquilo deve ser aplicado tanto para a camada de cima como a de baixo.

- Aliás, considerando que os átomos foram tirados das sub-redes que aparecem ligadas pelo parâmetro de hopping  $t_{\perp}$ , deve-se fazer zero o correspondente elemento da matriz que liga os dois sítios que passaram a formar as duas vacâncias.
- Finalmente, considerando que as vacâncias correspondem a estados inacessíveis para o elétron, deve se estabelecer que os sítios que ocupam as vacâncias na rede tenham uma energia muito maior que o a energia máxima achada na densidade de estados do sistema.

Dessa forma, fazendo zero um total de sete elementos não-diagonais da matriz do Hamiltoniano e fixando altos valores para os elementos diagonais correspondentes às energias para os sítios das vacâncias é emulado de forma apropriada a presença de duas vacâncias na bicamada de grafeno na forma descrita pela Figura 4.2.

## 4.2 Níveis de Vacância no Espectro de Energia.

Os auto-valores de energia obtidos mediante a diagonalização numérica da matriz do Hamiltoniano para a bicamada de grafeno com duas vacâncias acopladas, geram o espectro de energia em função do fluxo magnético mostrado na Figura 4.3. A Figura 4.3 mostra como além dos níveis de Landau em cor preta, novos níveis em cor azul aparecem no espectro da bicamada de grafeno. Esse níveis, que nós chamaremos aqui como níveis de vacância dado que aparecem quando o defeito é introduzido, se apresentam em pares com energias características entre níveis de Landau adjacentes. Nessa forma, o esquema no espectro de energia é similar ao obtido para duas vacâncias na monocamada de grafeno [46]. No entanto, além de aparecerem novos estados cujas energia se incrementam com o campo magnético entre os níveis de Landau, são encontrados outros estados cujas energias ficam no meio dos níveis que formam o nível de Landau. Isto é observado por exemplo no nível de Landau  $n=2$ , onde círculos de cor azul são observados (fazendo um pequeno esforço) entre os círculos pretos que compõem o nível de Landau.

Uma forma de detalhar mais claramente a presença de tais níveis se consegue ao observar a Figura 4.4. A Figura 4.4 mostra a evolução dos níveis de Landau (em preto) e dos níveis de vacância (em azul) em função do parâmetro de acoplamento  $t_{\perp}$ , mostrando como no meio do desdobramento dos níveis de Landau com  $n \geq 2$  são encontrados níveis de vacância indicados por (c) e (d) na Figura 4.4. Os resultados obtidos no limite de acoplamento nulo ( $t_{\perp}=0$ ), reproduzem exatamente os resultados achados para o caso da monocamada onde para o caso de uma monovacância observa-se um estado de vacância com energia entre os níveis de Landau [46].

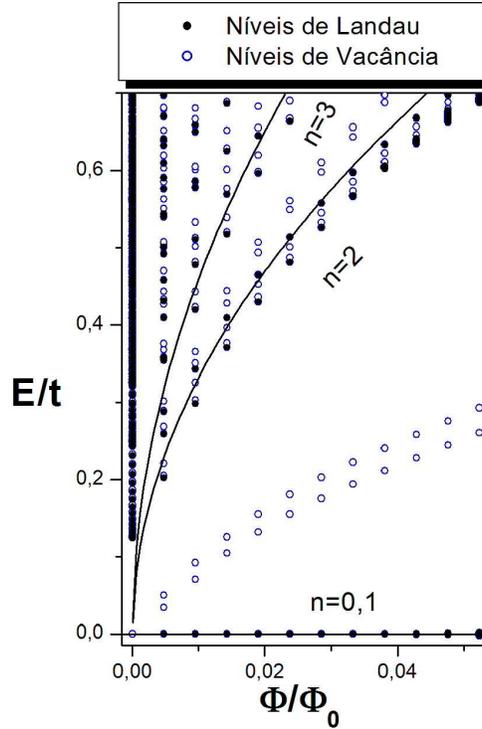


FIGURA 4.3: Espectro de energia em função do fluxo magnético que mostra além dos níveis de Landau (preto) certos níveis adicionais (cor azul) que aparecem como consequência da presença de duas vacâncias acopladas na bicamada de grafeno.

Por outro lado, mostra-se como níveis de vacância de menor energia permanecem com uma separação homogênea para valores de  $t_{\perp}$  um pouco maiores que o valor do acoplamento padrão ( $t_{\perp} = t/8$ ), o qual aparece indicado na Figura 4.4 pela linha vertical pontilhada. Incrementando a magnitude do acoplamento vemos também como os desdobramentos dos níveis de Landau vão ficando cada vez maiores até o ponto que efeitos de rede misturam estados com energia superior.

Na Figura 4.5 ilustramos a natureza dos estados de vacância plotando as diferentes distribuições das amplitudes de probabilidade no esquema da bicamada de grafeno, o qual contém  $2 \times 60 \times 60$  sítios. Nas imagens dessa figura é possível verificar como de fato as vacâncias correspondem a defeitos localizados da função de onda do elétron. Isto é, os diferentes esquemas da Figura 4.5 mostram como as amplitudes de onda são maiores para os sítios que ficam ao redor do defeito. Como era esperado, níveis de vacância próximos do nível de Fermi mostram uma localização mais forte em torno da vacância comparados a níveis de vacância de maior energia os quais são mais espalhados ao redor do sítio da vacância.

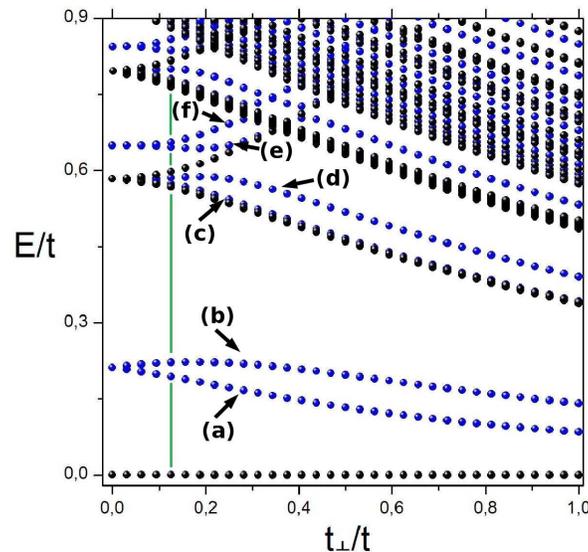


FIGURA 4.4: Comportamentos dos níveis de Landau (preto) e dos níveis de vacância (azul) em função do parâmetro de acoplamento entre as camadas.

Olhando estes mesmos estados mais de perto ao redor de defeito é possível observar na Figura 4.6 a simetria que apresentam as diferentes distribuições da Figura 4.5. Para os dois níveis de mais baixa energia (a) e (b) acham-se uma função de onda bem localizada nos sítios mais próximos ao defeito, o que em cada camada representa sub-redes diferentes. Isto é, sítios mais próximos da vacância pertencem à sub-rede  $B1$  (cinza) e à sub-rede  $A2$  (vermelho) para a camada superior e inferior, respectivamente. Por outro lado, as distribuições para os níveis (c) e (d) mostram como os estados de vacância correspondentes são mais espalhados com uma localização simétrica e importante nos segundos sítios mais próximos do defeito em cada camada.

Observe-se como uma contribuição importante da amplitude da função onda está representada pelos círculos vermelhos na camada superior e os círculos cinzas na camada inferior perto do sítio da vacância, contrário ao observado para os níveis (a) e (b). Para os níveis de maior energia dentre os indicados na Figura 4.4, as distribuições mostram-se ainda mais espalhadas sem a simetria observada anteriormente para os outros níveis inferiores de vacância. Apesar disso, é observado certa simetria de reflexão entre as distribuições da camada superior e inferior para todos os níveis indicados na Figura 4.4. Pode-se observar como a borda interna originada pela vacância é diferente em cada camada pelo fato de ser átomos de diferentes sub-redes, de modo que pode-se imaginar o espaço livre ao redor da vacância da camada superior e inferior como uma seta apontando para a esquerda e direita na camada superior e inferior respectivamente. Isto induz certa simetria na forma como a função de onda é distribuída em torno da vacância. Um exemplo disso é observado na distribuição do nível

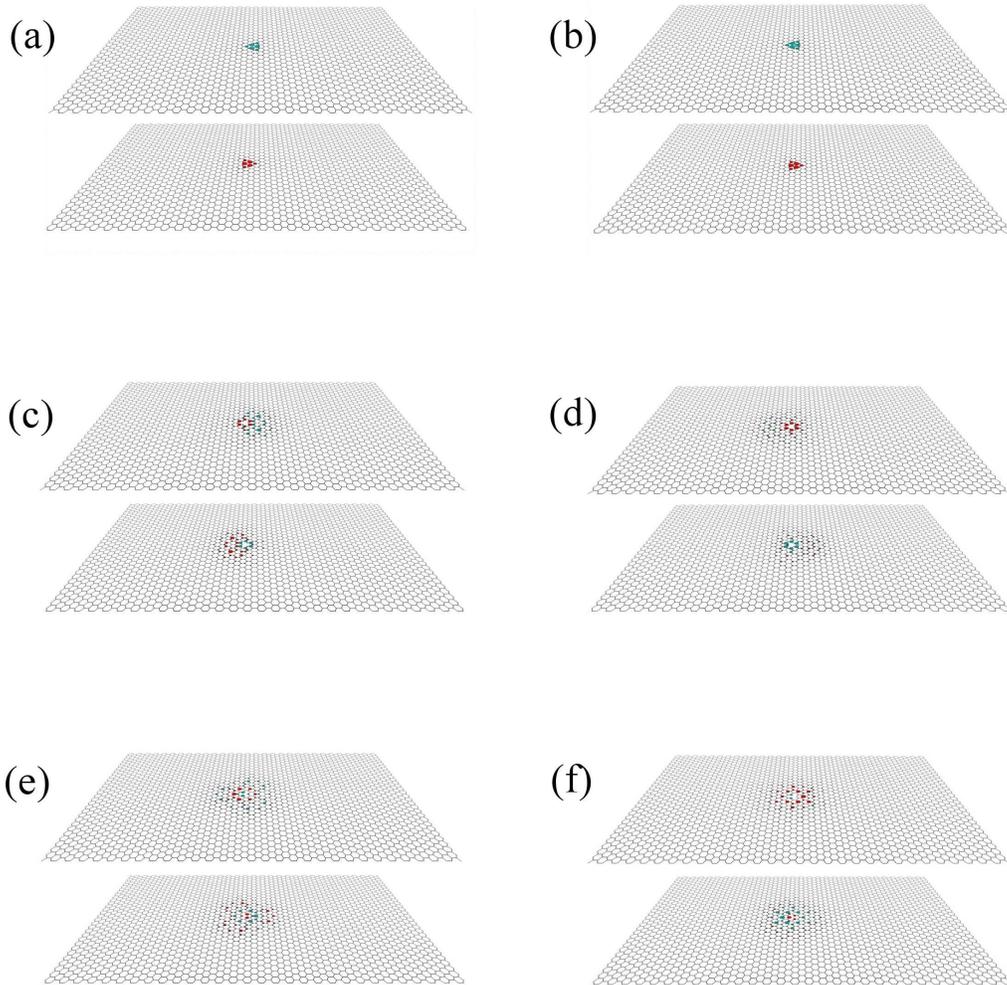


FIGURA 4.5: Distribuições da amplitude de probabilidade dos níveis de vacância indicados por (a)-(f) no espectro da Figura 4.4.

(c) na Figura 4.6, onde a forma em que a função de onda se distribui de um lado do sítio da vacância na camada superior parece ter certa simetria com a forma como a mesma função de onda fica distribuída ao redor da vacância na camada inferior. A mesma simetria entre as distribuições da função de onda em ambas camadas é encontrada para os outros níveis de vacância mapeados na Figura 4.6.

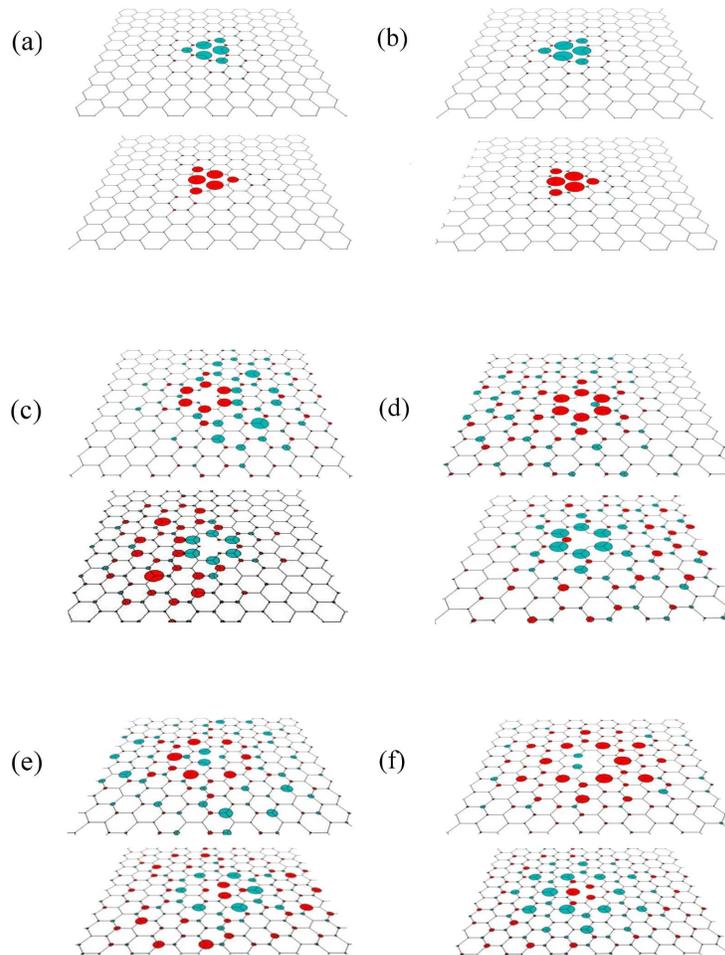


FIGURA 4.6: Zoom das distribuições mostradas na Figura 4.5 perto da localização de defeito na rede.

### 4.3 Efeitos do Potencial Aplicado sobre os Estados da Vacância

No capítulo 3 foi mostrado como a aplicação de um potencial entre as camadas dá origem a importantes efeitos nos estados eletrônicos da bicamada de grafeno com um campo magnético perpendicular ao plano. Surge então a questão sobre como esta quebra de simetria poderia influir nos estados introduzidos pela presença de duas vacâncias acopladas.

Usando o modelo numérico explicado na seção 3.1 para a bicamada com potencial aplicado, junto com as considerações mostradas na seção 4.1 para a introdução de duas vacâncias acopladas, é emulado o sistema descrito na Figura 4.7.

Para um valor de fluxo magnético fixo  $\phi/\phi_0=1/30$  (ver Figura 4.8(a)) foi determinado o

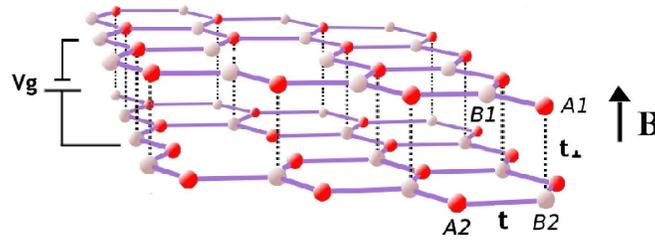


FIGURA 4.7: Esquema de uma bicamada de grafeno com um potencial  $V_g$  aplicado e duas vacâncias acopladas.

comportamento dos níveis de energia desse sistema em função do potencial aplicado  $V_g$ . Na Figura 4.8(b) é mostrada esta evolução dos níveis de vacância (azul) assim como o comportamento já visto no capítulo 3 desta tese dos níveis de Landau (preto) em função de  $V_g$ . Observando a Figura 4.8(b) vemos como os níveis de vacância de mais baixa energia

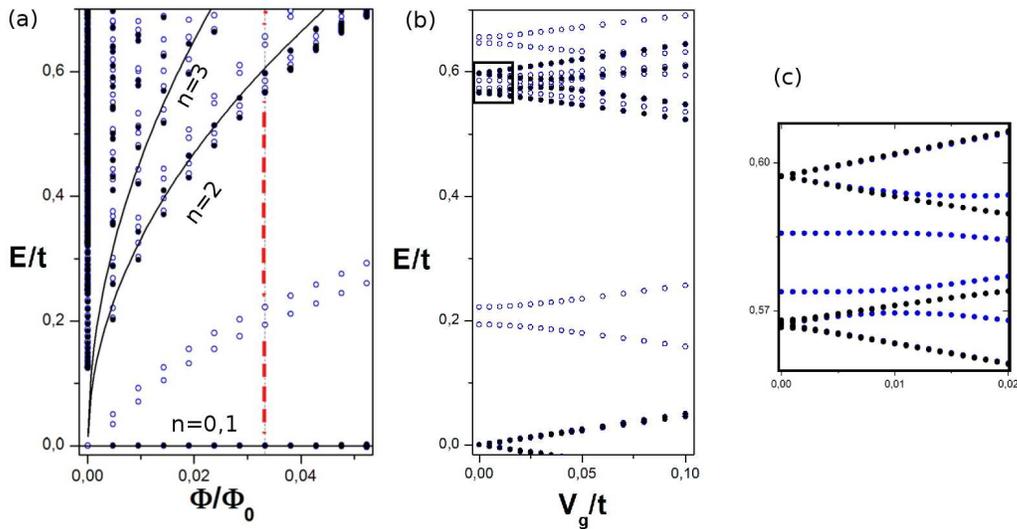


FIGURA 4.8: (a) Parte da borboleta de Hofstadter obtida para a bicamada com duas vacâncias acopladas indicando mediante a linha pontilhada os níveis de vacância e de Landau para um valor fixo de  $\phi/\phi_0 = 1/30$ . (b) Evolução dos níveis de vacância e de Landau indicados em (a) em função do potencial aplicado  $V_g$ . (c) Zoom da parte do espectro da Figura (b) mostrando a evolução dos níveis de vacância internos no nível de Landau  $n=2$ , e a aparição de novos níveis de vacância no desdobramento do nível de Landau  $n=2$  causado pela aplicação do  $V_g$ .

tendem a ficar mais separados por causa do incremento do potencial  $V_g$ . Da mesma forma acontece com os níveis de vacância de mais alta energia mostrados na Figura 4.8(b). Por outro lado, no zoom tirado da região indicada pelo quadrado na Figura 4.8(b) e mostrado

Figura 4.8(c) se observa um esquema menos trivial para o comportamento dos níveis de vacância que ficam dentro do nível de Landau  $n=2$  em função do potencial  $V_g$ . De fato, observa-se também nesta última figura a aparição de novos níveis de vacância entre a quebra de degenerescência do nível de Landau  $n=2$  devido ao potencial aplicado.

Surge então a questão de como as distribuições obtidas para a função de onda dos estados de vacância variam com o incremento do potencial  $V_g$ . Na Figura 4.9 se mostra o comportamento das distribuições dos níveis de vacância de mais baixa energia mostrados no espectro da Figura 4.3 e indicados por (a) e (b) na Figura 4.4. Pode-se observar como de forma gradativa estes níveis tendem a estar localizados em torno ao defeito em camadas diferentes na medida que o potencial  $V_g$  é incrementado.

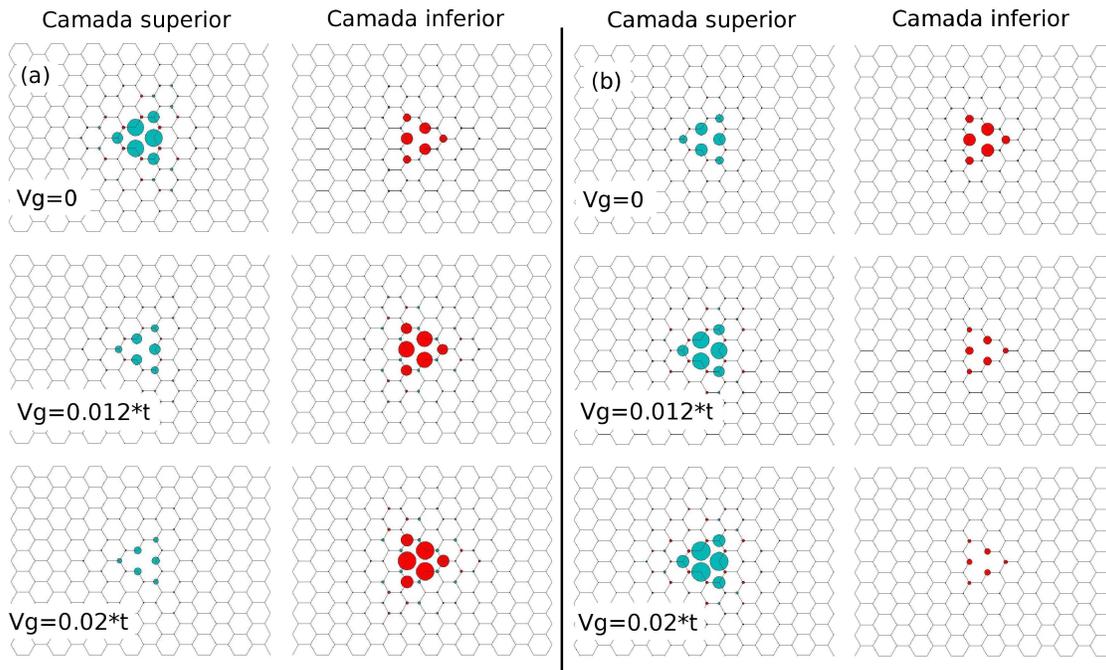


FIGURA 4.9: (a) Evolução da distribuição da amplitude de probabilidade para a função de onda do nível de vacância indicada por (a) na Figura 4.4 em função de  $V_g$ . (b) Evolução da distribuição de probabilidade para o nível de vacância indicado por (b) na Figura 4.4 em função de  $V_g$ .

Para o nível de vacância (a), que segundo o espectro da Figura 4.8(b) vai para baixas energias com o incremento de  $V_g$ , vemos que a função de onda correspondente passa a estar distribuída em torno do sítio da vacância na camada inferior como é visto na Figura 4.9(a). Da mesma forma acontece para o nível (b) o qual evolui para energias maiores com o incremento do  $V_g$  e cuja função de onda se localiza principalmente ao redor da vacância na camada superior como é observado na Figura 4.9(b).

A evolução das funções de onda na Figura 4.8 permite observar um claro fenômeno de

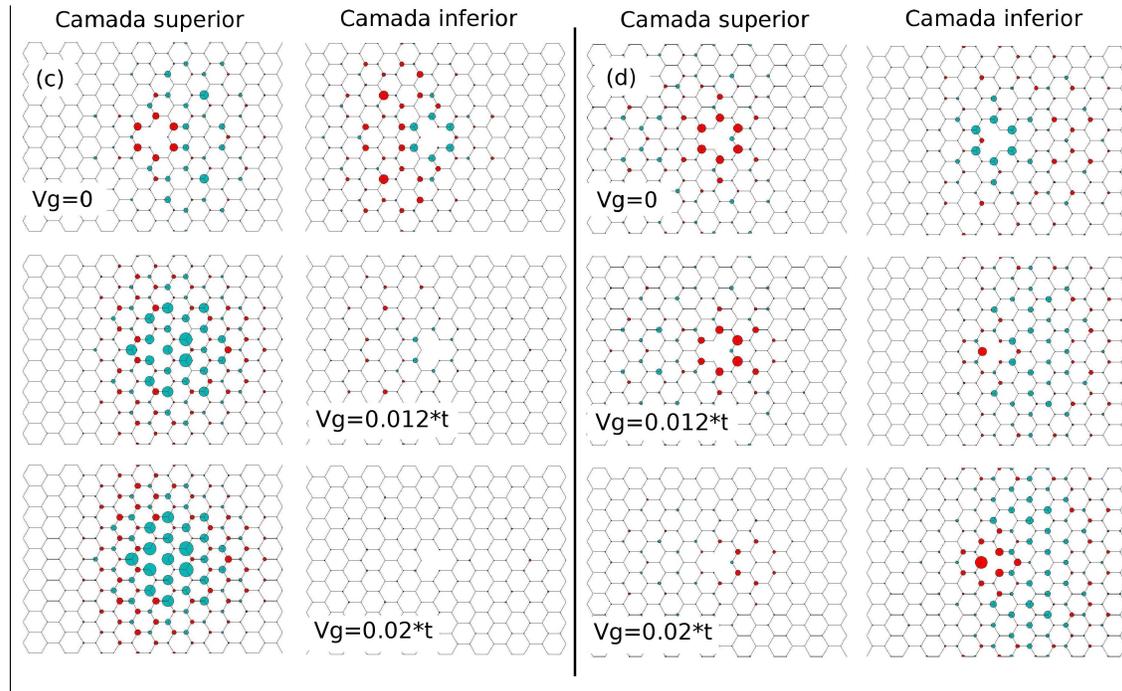


FIGURA 4.10: (a) Evolução da distribuição da amplitude de probabilidade para a função de onda do nível de vacância indicada por (c) na Figura 4.4. (b) Evolução da distribuição de probabilidade para o nível de vacância indicado por (d) na Figura 4.4.

polarização dos estados de vacância mediante a aplicação de um potencial na bicamada de grafeno. Um fenômeno análogo foi obtido no estudo do comportamento magnético na bicamada usando o modelo de Hubbard considerando duas vacâncias acopladas da forma como foi feito aqui [47]. Por outro lado para os níveis de vacância (c) e (d), os quais correspondem aos níveis que aparecem no meio do nível de Landau  $n=2$  e cuja evolução em função de  $V_g$  é destacada na Figura 4.8(c), as funções mostram um comportamento com o potencial  $V_g$  como o ilustrado na Figura 4.10(c) e (d), respectivamente. Neste caso é observado como em comparação com a Figura 4.9, as distribuições de probabilidade evoluem mais rapidamente para uma das camadas numa forma pouco simétrica. No entanto, apesar de apresentar o mesmo fenômeno de polarização dos estados, estes níveis são altamente vulneráveis a desordem na rede, portanto consideramos de maior relevância o comportamento das funções de onda observado na Figura 4.9 para construção de dispositivos de memória baseados em grafeno.

# 5

## Conclusões

Experimentos recentes para uma bicamada de grafeno suspensa [15] e para outra crescida sobre um substrato de óxido de silício [14], conseguiram mostrar a quebra completa da degenerescência do nível de Landau de energia zero com o aumento do campo magnético, revelando a aparição de novos platôs na condutância Hall com fator de preenchimento correspondentes a platôs de efeito Hall quântico inteiro. Isto trata-se de uma observação experimental bastante clara da abertura de uma série de *gaps* entre níveis que inicialmente são degenerados no nível de Fermi ( $E=0$ ). As possíveis origens físicas para esta quebra na degenerescência são atribuídas a uma assimetria no sistema originada provavelmente por diferença na concentração de impurezas entre as camadas ou por interação elétron-elétron entre outras causas. Utilizando um modelo simples de tight-binding com ligações entre primeiros vizinhos, nós estudamos o comportamento dos níveis de Landau em função do campo magnético ( $B$ ) perpendicular ao plano da camada e do potencial aplicado ( $V_g$ ) entre as camadas.

Os resultados obtidos para um  $B$  fixo mostraram um desdobramento dos níveis de Landau devido ao potencial  $V_g$ , em particular se evidencia uma quebra completa da degenerescência do nível central. Um mapeamento dos estados obtidos do desdobramento do nível de Landau de energia zero para um alto campo magnético mostrou como uma quebra da degenerescência de sub-rede e de camada aparecem ligadas ao desdobramento do nível central (ver Figura 3.7). Conforme obtido nas distribuições das amplitudes de probabilidade, observou-se que a separação maior no desdobramento, igual à magnitude do potencial aplicado  $V_g$ , equivale a uma separação dos estados nas duas camadas, isto é, os dois níveis superiores mostram uma função de onda distribuída completamente sobre os sítios da camada superior enquanto para os níveis inferiores a função de onda aparece situada unicamente sobre os sítios da camada inferior. Por outro lado, foi encontrado que a outra quebra de degenerescência observada para este nível estava ligada a uma separação dos estados em sub-redes. Desta maneira,

conseguimos verificar de que modo o desdobramento do nível de Landau de energia zero estava relacionado como uma quebra da degenerescência de sub-rede e de camada.

Aspectos ainda mais interessantes foram obtidos deixando o potencial  $V_g$  fixo enquanto o campo magnético foi variado. O espectro da energia revelou neste caso que os dois níveis mais externos do desdobramento são praticamente insensíveis ao incremento do campo magnético, enquanto os outros dois níveis internos apresentam uma evolução do tipo  $\sqrt{B}$  para os campos magnéticos mais baixos considerados aqui ( $20\text{T} \leq B \leq 60\text{T}$ ). Vale ressaltar que este mesmo comportamento para a separação menor do desdobramento do nível de Landau central foi obtido nos resultados experimentais do grupo do P. Kim da Universidade da Columbia [14], para um intervalo de valores de  $B$  que é compreendido dentro do nosso ( $B \leq 35\text{T}$ ). Para campos magnéticos  $B > 60$  Teslas mostramos que o comportamento dos níveis internos foge do ajuste tipo  $\sqrt{B}$ , de modo que a separação menor da quebra da degenerescência cresce assintoticamente para valores de energia próximos a  $V_g$ . Este comportamento dos níveis internos leva a um aparente cruzamento dos mesmos para certo valor do campo magnético crítico  $B_C$ , o qual para um  $V_g = 0.01\text{t}$  ( $t \approx 2.4\text{eV}$ ) corresponde a  $B_C \approx 43.5$  Teslas (ver Figura 3.9). O mapeamento feito para a função de onda dos níveis obtidos do desdobramento do nível de Landau central para campos menores que  $B_C$  mostra um esquema diferente do observado para campos magnéticos maiores que  $B_C$ : a função de onda para os níveis internos aparece distribuída sobre as sub-redes em ambas camadas, não obstante as distribuições em ambos casos acontece em sub-redes diferentes. Entretanto, a função de onda para os níveis externos é igualmente distribuída sobre as sub-redes não-acopladas tal como é observado no regime de campos maiores que  $B_C$  (ver Figura 3.14).

Numa segunda parte do trabalho, mostramos como a presença de duas vacâncias acopladas na bicamada de grafeno introduz novos estados com energias características entre os níveis de Landau. Além disso, foram encontrados estados de vacância mesmo no interior do desdobramento dos níveis de Landau com  $n \geq 2$ . Cálculos para as distribuições das amplitudes de probabilidade mostram como de fato as vacância correspondem a defeitos localizantes da função de onda, mostrando que estados de vacância aparecem localizados de forma simétrica em torno ao sítio do defeito.

Finalmente, quebra da simetria pela aplicação do potencial entre as camadas e a introdução de duas vacâncias acopladas foram estudadas juntas, mostrando que níveis de vacância são separados pelo aumento do potencial  $V_g$ , assim como as respectivas distribuições de probabilidade dos estados de vacância são polarizadas levando a que as funções de onda passem a ser localizadas em torno do defeito de uma das camadas. Portanto, estados de vacância podem ser polarizados mediante a aplicação de um potencial entre as camadas num mecanismo que é robusto ante a presença de desordem.

## Referências Bibliográficas

- [1] L. D. Landau. *Zur theorie der phasenumwandlungen ii.* Phys. Z. Sowjetunion **11**, 26 (1937).
- [2] R. E. Peierls. *Quelques proprietés typiques des corps solides.* Ann. I. H. Poincaré **5**, 177 (1935).
- [3] N. D. Mermin. *Crystalline order in two dimensions.* Phys. Rev. **143**, 250 (1968).
- [4] K. S. Novoselov *et al.* *Electric field effect in atomically thin carbon films.* Science **306**, 666 (2004).
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov. *The rise of graphene.* Nature Materials **6**, 183 (2007).
- [6] J. C. Meyer *et al.* *The structure of suspended graphene sheets.* Nature **446**, 60 (2007).
- [7] A. Fasolino, J. H. Los, and M. I. Katsnelson. *Intrinsic ripples in graphene.* Nature Materials **6**, 858 (2007).
- [8] P. R. Wallace. *The band theory of graphite.* Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- [9] K. S. Novoselov *et al.* *Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene.* Nature **438**, 197 (2005).
- [10] Y. Zhang *et al.* *Experimental observation of the hall effect and berry's phase in graphene.* Nature **438**, 201 (2005).
- [11] K. S. Novoselov *et al.* *Unconventional quantum hall effect and berry's phase  $2\pi$  in bilayer graphene.* Nature Physics **2**, 177 (2006).
- [12] E. McCann and V. I. Fal'ko. *Landau-level degeneracy and quantum hall effect in a graphite bilayer.* Phys. Rev. Lett. **96**, 086805 (2006).
- [13] E. V. Castro *et al.* *Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by electric field effect.* Phys. Rev. Lett. **99**, 216802 (2007).
- [14] Y. Zhao, P. Cadden-Zimansky, Z. Jiang, and P. Kim. *Symmetry breaking in the zero-energy landau level in bilayer graphene.* Phys. Rev. Lett. **104**, 066801 (2010).

- [15] B. E. Feldman, J. Martin, and A. Yacoby. *Broken-symmetry states and divergent resistance in suspended bilayer graphene*. Nature Physics **5**, 889 (2009).
- [16] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, 1998).
- [17] A. H. C. Neto *et al.* *The electronic properties of graphene*. Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [18] E. McCann. *Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene*. Phys. Rev. B **74**, 161403(R) (2006).
- [19] R. Peierls. *On the theory of the diamagnetism of conduction electrons*. Z. Physik **80**, 763 (1933).
- [20] J. M. Luttinger. *The effect of a magnetic field on electrons in a periodic potential*. Phys. Rev. **84**(4), 814 (1951).
- [21] G. Watson. *Hall conductance as a topological invariant*. Contemporary Physics **37**(2), 127 (1996).
- [22] A. L. C. Pereira. *Levitação de Estados Estendidos em Sistemas que Apresentam Efeito Hall Quântico*. Master's thesis, Universidade Estadual de Campinas (2001).
- [23] P. W. Anderson. *Absence of diffusion in certain random lattices*. Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
- [24] A. L. C. Pereira. *Destino dos estados estendidos e origem dos estados localizados no regime Hall quântico*. Ph.D. thesis, Universidade Estadual de Campinas (2005).
- [25] P. G. Harper. *Single band motion of conduction electrons in a uniform magnetic field*. Proc. Phys. Soc. Lond. A **68**, 874 (1955).
- [26] D. R. Hofstadter. *Energy levels and wave functions of bloch electrons in rational and irrational magnetic fields*. Phys. Rev. B **14**(6), 2239 (1976).
- [27] K. Wakabayashi *et al.* *Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons*. Phys. Rev. B **59**(12), 8271 (1999).
- [28] R. Rammal. *Landau level spectrum of bloch electrons in a honeycomb lattice*. J. Physique **46**, 1345 (1985).
- [29] B. Partoens and F. M. Peeters. *From graphene to graphite: Electronic structure around the  $k$  point*. Phys. Rev. B **74**, 075404 (2006).
- [30] N. Nemeč and G. Cuniberti. *Hofstadter butterflies of bilayer graphene*. Phys. Rev. B **75**, 201404(R) (2007).

- [31] J. D. Bernal. *The structure of graphite*. Proc. R. Soc. Lond. A **106**, 749 (1924).
- [32] J. M. Pereira, F. M. Peeters, and P. Vasilopoulos. *Landau levels and oscillator strength in a biased bilayer graphene*. Phys. Rev. B **76**, 115419 (2007).
- [33] M. Aoki and H. Amawashi. *Dependence of band structures on stacking and field in layered graphene*. Solid State Commun. **142**, 123 (2007).
- [34] P. Lauffer *et al.* *Atomic and electronic structure of few-layer graphene on sic(0001)*. Phys. Rev. B **77**, 155426 (2008).
- [35] K. Nakada *et al.* *Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence*. Phys. Rev. B **54**, 17954 (1996).
- [36] P. G. Silvestrov and K. B. Efetov. *Quantum dots in graphene*. Phys. Rev. Lett. **98**, 016802 (2007).
- [37] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim. *Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons*. Phys. Rev. Lett. **98**, 206805 (2007).
- [38] J. B. Oostinga *et al.* *Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices*. Nature Materials **7**, 151 (2007).
- [39] R. Ma. *et al.* *Quantum hall effect in biased bilayer graphene*. Europhys. Lett. **87**, 17009 (2009).
- [40] M. Nakamura, E. V. Castro, and B. Dóra. *Valley symmetry breaking in bilayer graphene: A test to the minimal model*. Phys. Rev. Lett. **103**, 266804 (2009).
- [41] N. D. Mermin and H. Wagner. *Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one or two-dimensional isotropic heisenberg models*. Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- [42] M. H. Gass *et al.* *Free-standing graphene at atomic resolution*. Nature Nanotechnology **3**, 676 (2008).
- [43] A. Hashimoto *et al.* *Direct evidence for atomic defects in graphene layers*. Nature **430**, 870 (2004).
- [44] J. Hahn and H. Kang. *Vacancy and interstitial defects at graphite surfaces*. Phys. Rev. B **60**, 6007 (1999).
- [45] N. Peres, F. Guinea, and A. H. C. Neto. *Electronic properties of disordered two-dimensional carbon*. Phys. Rev. B **73**, 125411 (2006).
- [46] A. Pereira and P. A. Schulz. *Additional levels between landau bands due to vacancies in graphene: Toward defect engineering*. Phys. Rev. B **78**, 125402 (2008).
- [47] E. V. Castro, M. P. Lopez-Sancho, and M. A. H. Vozmediano. *Pinning and switching of magnetic moments in bilayer graphene*. New J. Phys. **11**, 095017 (2009).