

**Fabricação de Estruturas Ordenadas  
sobre Grafeno Usando a Alumina Porosa  
como Máscara de Evaporação**

Eduardo Nery Duarte de Araújo

Março de 2011



# **Fabricação de Estruturas Ordenadas sobre Grafeno Usando a Alumina Porosa como Máscara de Evaporação**

Eduardo Nery Duarte de Araújo  
Orientador: Prof. Elmo Salomão Alves  
Co-Orientador: Prof. Flávio Orlando Plentz Filho

*Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL  
DE MINAS GERAIS, como requisito parcial para a  
obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA.*

Março de 2011

Eduardo Nery Duarte de Araújo

# **Fabricação de Estruturas Ordenadas sobre Grafeno Usando a Alumina Porosa como Máscara de Evaporação**

Data de aprovação: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

## **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Flávio Orlando Plentz Filho

---

Prof. Hélio Chacham

---

Prof. Luiz Orlando Ladeira

---

Prof. André Santarosa Ferlauto (suplente)

*“Não se pode esperar resultados diferentes  
fazendo as coisas da mesma forma.”*

Albert Einstein

# Agradecimentos

---

Agradecimentos eternos aos meus pais, Maria Helena Nery de Araújo e Otacílio Alcides de Araújo, pelos esforços travados durante toda minha vida. À minha irmã, Elaine Nery de Araújo, pela companhia e incentivo. À minha namorada, Giselle Letícia dos Santos, pelo amparo e dedicação em todos os momentos. À minha Família, em geral, pela torcida e apoio.

Ao meu Orientador Elmo Salomão Alves, pela força, perseverança e pelas idéias únicas, dignas de um excelente pesquisador. Ao meu Co-Orientador Flávio Orlando Plentz Filho, por sempre me mostrar que, aquilo que eu pensava ser impossível, na verdade era possível, desde que eu usasse as técnicas certas.

Aos meus colegas do laboratório de Semicondutores, em especial à Juliana Caldeira Brant e o Tiago Campolina Barbosa pelos ensinamentos e ajudas.

Aos meus colegas do Departamento de Física Camilla Karla Brites, Luciano de Moura Guimarães e Sarah Daniela da Costa pela gentileza e paciência nas medidas em minhas amostras.

Ao professor Marcos Assunção Pimenta, por sempre fornecer seus equipamentos para medidas, e por dar valor ao meu trabalho. Aos professores Ubirajara Agero Batista e Pedro Licínio de Miranda Barbosa, por emprestarem ao nosso grupo banhos térmicos, fundamentais na pesquisa. Ao professor Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado por propor caminhos novos e interessantes à pesquisa. Ao professor Geraldo Mathias Ribeiro por sempre estar disposto a ajudar nas situações mais delicadas do trabalho. Aos pesquisadores Cheol-Hwan Park e Steven Louie, por fornecerem dicas durante os cálculos. Ao professor Hélio Chacham pelas discussões teóricas.

Aos professores do departamento de Física da UFV, em especial o Álvaro José Magalhães Neves, o Helder Soares, o Sukarno Olavo Ferreira e o Alexandre Tadeu de Carvalho por toda formação inicial no meio científico.

Aos professores do Departamento de Física da UFMG pela constante preocupação com as questões da Física, desde o nível mais básico até o nível mais profundo.

A todos os meus amigos conquistados dentro e fora do Departamento de Física pela confiança e solidariedade.

Aos funcionários da biblioteca, da oficina mecânica, da sala limpa, da oficina eletrônica e da criogenia do departamento de Física da UFMG, pelos seus trabalhos fundamentais para o andar da minha pesquisa.

Às agências de fomento CNPq e INCT pela valorização e investimento.

À UFMG por fornecer toda a infra-estrutura necessária para o bom desenvolvimento acadêmico e de pesquisa.

# Sumário

---

<b>Resumo</b> .....	IX
<b>Abstract</b> .....	X
<b>Lista de Figuras</b> .....	XI
<b>Lista de Tabelas</b> .....	XIV
<b>Capítulo 1</b> Grafeno .....	15
1.1 Produção .....	16
1.2 Hibridização .....	16
1.3 Estrutura de Rede .....	17
1.4 <i>Tight-Binding</i> de Primeiros Vizinhos .....	18
1.4.1 Monocamada de Grafeno .....	18
1.4.2 Bicamada de Grafeno .....	21
<b>Capítulo 2</b> Potencial Modulado Sobre o Grafeno .....	23
2.1 Renormalização da Velocidade de Grupo.....	23
2.2 Grafeno sob Diferentes Potenciais .....	25
2.2.1 Potencial de Kronig-Penney.....	25
2.2.2 Super-Rede Retangular de Altura $V_R$ .....	27
2.2.3 Super-Rede Retangular de Altura $V_H$ .....	28
<b>Capítulo 3</b> A Alumina como Máscara de Evaporação .....	31
3.1 A Alumina .....	31
3.2 Etapas de Produção da Alumina .....	35
3.2.1 Tratamento da Superfície de Alumínio.....	35
3.2.2 Etapas de Anodização .....	36

3.2.3	Nanoestruturas Organizadas .....	38
3.2.4	A Alumina como Máscara de Evaporação .....	39
<b>Capítulo 4</b>	<b>Produção e Caracterização de Amostras à Base de Grafeno .....</b>	<b>41</b>
4.1	Preparação das Amostras .....	41
4.2	Produção dos Dispositivos .....	42
4.3	Caracterização Elétrica das Amostras de Grafeno.....	44
4.4	Caracterização Óptica .....	45
<b>Capítulo 5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas .....</b>	<b>47</b>
<b>Apêndice A</b>	<b>Propriedades do Grafeno.....</b>	<b>50</b>
A.1	Estrutura de Rede do Grafeno .....	50
A.2	<i>Tight-Binding</i> de Primeiros Vizinhos.....	51
A.3	O Hamiltoniano Efetivo Próximo ao Ponto $K$ .....	55
<b>Apêndice B</b>	<b>Renormalização da Velocidade de Grupo.....</b>	<b>57</b>
<b>Apêndice C</b>	<b>Grafeno sob Diferentes Potenciais .....</b>	<b>60</b>
C. 1	Potencial de Kronig-Penney .....	60
C. 2	Grafeno “Não Quiral” .....	61
C. 3	Super-Rede Retangular .....	62
C. 4	Super-Rede Hexagonal.....	63
	<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>65</b>



# Resumo

---

Um dos maiores desafios da microeletrônica nos últimos anos tem sido a produção de dispositivos com dimensões cada vez menores, sem perder as propriedades e controle da corrente elétrica. É conhecido que em um gás bidimensional de elétrons, efeitos como colimação, focalização e interferência são observáveis por meio do emprego de campos externos. Contudo, é difícil integrar um dispositivo com dimensões nanométricas, usando fontes externas de campo para o controle da propagação dos elétrons. O trabalho de C. -H. Park *et al.* sugere que um potencial modulado, com uma periodicidade da ordem de nanômetros, fabricado sobre o grafeno, é capaz de colimar um feixe de elétrons incidentes, sem a necessidade de guias de onda ou campos externos.

No presente trabalho nós mostramos que a alumina porosa pode ser usada como máscara de evaporação, para a produção de um potencial modulado sobre o grafeno. A alumina é particularmente útil como máscara de evaporação por apresentar uma rede auto-organizada de poros que surgem durante a oxidação anódica do alumínio, além de apresentar um baixo custo. Os poros da alumina têm diâmetros e distâncias entre vizinhos da ordem de dezenas nanômetros, com um comprimento da ordem de micrometros, sendo que esses parâmetros são ajustáveis.

A alumina, com parâmetros devidamente ajustados para servir como uma boa máscara de evaporação foi aplicada na produção de uma super-rede de nanopontos de Cr/Au sobre o grafeno. Foi feito um estudo sobre as propriedades de transporte elétrico na presença de um potencial modulado, e foi proposto um dispositivo para analisar a distribuição de corrente na superfície do grafeno sob uma rede periódica de partículas metálicas.

# Abstract

---

One of the main challenges of microelectronics in recent years has been producing devices with even nanometric dimensions, without losing the properties and the control of the electrical current. It is known that in 2D electron gas effects such as collimation, focusing and interference are possible through the use of external fields. However, it is difficult to build devices using external fields to control electron propagation. The work of C. -H. Park *et al.* suggest that a modulating potential with a periodicity of the order of nanometers, fabricated on graphene, would be able to collimate an incident electron beam without the need of a waveguide or external fields.

In this work, we demonstrate that the porous alumina can be used as an evaporation mask, to produce a modulating potential superimposed onto graphene. Alumina is particularly useful as evaporation masks since it presents a self-organized network of pores that arise during the anodic oxidation of aluminum, besides its low cost. The alumina pores have diameters and distances between neighbors of the order of tens of nanometers, with a length of the order of micrometers, and these parameters are adjustable.

The alumina nanoporous membrane with suitably adjusted parameters to be used as good evaporation mask was applied in the production of a superlattice of Cr/Au nanodots on the graphene. A study was made on the properties of the electrical transport under the modulating potential and was proposed a device to analyze the current distribution on the graphene surface under a periodic metal network.

# Lista de Figuras

---

1.1	Disposição dos átomos de carbono no grafeno.....	15
1.2	Hibridização $sp^2$ dos subníveis dos átomos de carbono no grafeno. Aqui, $\sigma$ é a ligação covalente devido aos três orbitais $sp^2$ e $\pi$ é a ligação devido ao orbital $p$ puro.....	17
1.3	(a) Célula unitária da estrutura cristalina do grafeno (linha tracejada), com as sub-redes não equivalentes de átomos do tipo A e B.(b) Primeira zona de Brillouin (em azul) .....	18
1.4	Estrutura de bandas do grafeno calculada a partir do modelo de <i>Tight-Binding</i> de primeiros vizinhos .....	20
1.5	Estrutura de rede de uma bicamada de grafeno com vista lateral (esquerda) e vista por cima (direita). As sub-redes A são representadas por átomos em vermelho, e as sub-redes B, por átomos em verde. A célula unitária é ilustrada como a área em azul. Os parâmetros de interação entre os átomos vizinhos $A_1B_1$ , $A_1B_2$ , $B_1A_2$ e $B_1B_2$ são $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_3$ e $\gamma_4$ , respectivamente .....	21
1.6	Estrutura de bandas dentro da zona de Brillouin da bicamada de grafeno. Em destaque, a relação de dispersão próxima ao ponto $K$ .....	22
2.1	Super-rede no grafeno formando um potencial de Kronig-Penney .....	25
2.2	Componente da velocidade de grupo na direção de propagação da função de onda eletrônica. As linhas cheias são para o grafeno e as linhas tracejadas para o grafeno sem quiralidade. As curvas em verde, azul, amarelo e vermelho são barreiras de potencial com as respectivas alturas: 0.2 eV, 0.5 eV, 0.6 eV e 0.8 eV .....	26
2.3	Super-rede com o grafeno formando um potencial com periodicidade retangular .....	27
2.4	(a) Parâmetros de um potencial com periodicidade hexagonal sobre o grafeno. (b) Modulação do potencial sobre o grafeno, por meio da deposição organizada de Cr/Au, usando a alumina porosa como máscara de evaporação.....	29

3.1	Imagens de uma membrana de alumina produzida no presente trabalho, com aproximadamente 222 nm de espessura, poros com 100 nm de espaçamento entre si e 75 nm de diâmetro, colocada sobre óxido de silício .....	31
3.2	Alumina crescida em um eletrólito neutro [30] .....	32
3.3	Poros auto-organizados, formados na anodização do alumínio em uma solução de ácida [31]. Em destaque, a imagem de perfil dos poros da alumina, exibindo sua uniformidade e a presença da camada barreira na parte inferior dos poros .....	32
3.4	Evolução das fissuras para poros (I) crescimento do óxido imediatamente após a aplicação da tensão de anodização, (II) surgimento das primeiras fissuras aleatórias, (III) aumento da dissolução assistida pelo campo elétrico, (IV) desenvolvimento estacionário dos poros [36] .....	34
3.5	Desenvolvimento do poro na vertical. Em destaque, o aumento do volume do alumínio ao passar do metal para o óxido.....	35
3.6	Ilustração do aparato experimental para anodização de alumínio.....	36
3.7	Corrente vs. tempo durante a primeira anodização [39] .....	37
3.8	Produção da alumina: (A) Polimento químico; (B) Remoção de óxido nativo; (C) Primeira anodização; (D) Remoção da alumina; (E) Segunda anodização; (F) Deposição da camada protetora e remoção do substrato de alumínio; (G) Remoção da camada barreira e abertura dos poros; (H) Remoção da camada protetora.....	38
3.9	(a),(b): Imagens de uma bicamada de grafeno decorada com nanoestruturas de Cr/Au (c) As nanoestruturas de Cr/Au mudam o nível de Fermi da bicamada de grafeno, modulando o potencial.....	39
3.10	Etapas da produção dos nanopontos; (A) Colocação da alumina sobre o óxido de silício (B) Evaporação do Cr/Au sobre a alumina (C) Amostra após evaporação (D) Remoção da alumina .....	40
3.11	Imagens de microscópio eletrônico dos nanopontos de Cr/Au, evaporados através dos poros da alumina e sobre o óxido de silício .....	40
4.1	Esquema do processo de esfoliação .....	42

4.2	Substrato de SiO <sub>2</sub> com flocos de grafite esfoliados. O perfil de contraste, seguindo seta verde, indica o número de camadas de grafeno empilhadas .....	42
4.3	Parte superior: ilustração do processo de produção dos contatos elétricos. Parte Inferior: Imagens de microscopia óptica dos contatos fabricados sobre uma bicamada de grafeno decorada.....	43
4.4	Esquema do circuito de medida .....	44
4.5	Curva da condutividade vs. tensão de <i>gate</i> um dispositivo de bicamada de grafeno, decorada com Cr/Au.....	45
4.6	(a) Espectro Raman de bicamada de grafeno puro. (b) Espectro Raman de bicamada de grafeno decorada com partículas de Cr/Au, que passou pelos mesmos tratamentos da amostra do espectro (a) .....	46
5.1	Proposta de <i>top-gate</i> modulado, usando a alumina porosa como isolante entre uma camada metálica e o grafeno. Em destaque, a alumina separando o metal do grafeno, formando um capacitor C <sub>g</sub> .....	48
5.2	Ilustração do dispositivo sugerido para análise da distribuição de corrente em uma amostra com uma parte decorada com metal e outra sem metal .....	49

# Lista de Tabelas

---

3.1	Características dos poros obtidos .....	40
-----	---	----

# Capítulo 1

---

## Grafeno

O grafeno é uma estrutura bidimensional de átomos de carbono dispostos de forma hexagonal, em uma estrutura semelhante a favos de mel (figura 1.1). O empilhamento ordenado de camadas de grafeno é a estrutura base do cristal de grafite, e suas propriedades vêm sendo assunto de estudos teóricos e experimentais desde a década de 1940 [1]. Nos últimos vinte anos, trabalhos teóricos chamam a atenção para o grafeno por sugerirem sua aplicação no estudo de efeitos relativísticos, com a possibilidade do uso do grafeno como protótipo para estudo de diversos efeitos de Eletrodinâmica Quântica [2,3].

Foram muitos anos e especulações sobre a produção do grafeno [4,5], até que em 2004 K. S. Novoselov *et al.* conseguiram produzir e caracterizar o primeiro flocó de grafeno isolado [6]. Desde então, a possibilidade de aplicação do grafeno na indústria eletrônica vêm aumentando a expectativa do uso comercial desse novo material [7].

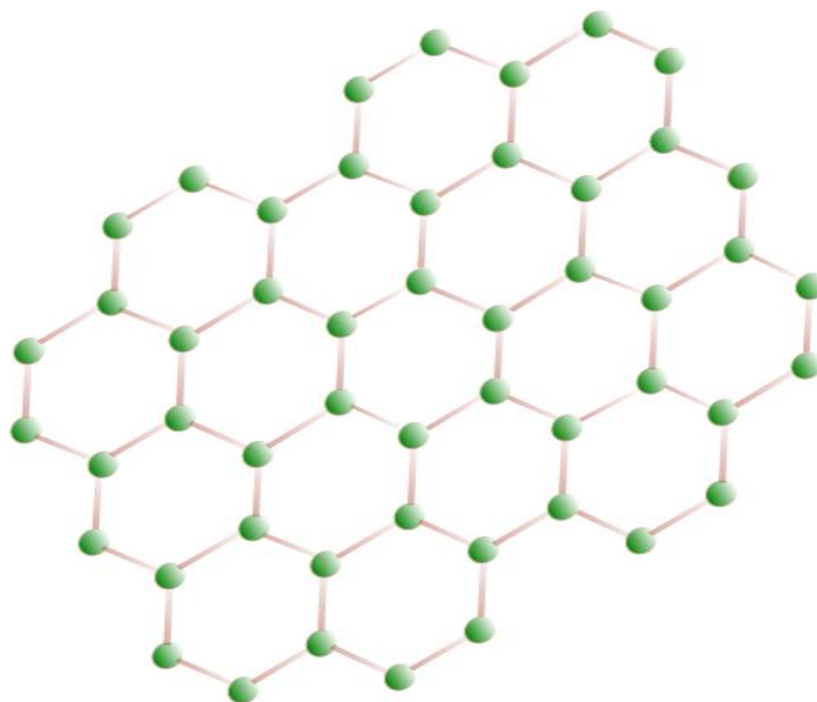


Figura 1.1: Disposição dos átomos de carbono no grafeno.

## 1.1 Produção do Grafeno

Vários foram os esforços para conseguir obter o grafeno isolado. Nas primeiras tentativas usou-se esfoliação química [8,9], na qual moléculas eram introduzidas quimicamente entre as camadas do grafite, formando compostos de intercalação com as folhas de grafeno. Em seguida, as moléculas eram retiradas, restando apenas às folhas de grafeno. Esse método não foi muito promissor porque o grafeno conseguido dessa maneira não é facilmente isolável, além de ser observado um enrolamento das folhas de grafeno.

Alternativas para a produção do grafeno são o crescimento epitaxial por CVD de hidrocarbonetos em metais [10] e a decomposição do carvão de silício sob um tratamento térmico [11]. Filmes produzidos dessa maneira possuem grande mobilidade dos portadores de carga, mas sua qualidade e continuidade cristalina ainda são materiais de estudo [12]. Trabalhos recentes têm indicado que o crescimento epitaxial talvez seja a técnica mais promissora para a produção de grafeno em larga escala na indústria eletrônica [13].

O primeiro floco de grafeno isolado foi produzido usando a técnica de clivagem mecânica [6]. Nessa técnica, um pedaço de grafite é esfoliado mecanicamente sobre uma fita adesiva por repetidas vezes, de forma que a ruptura mecânica das camadas vizinhas as separe. A fita adesiva com os flocos de grafeno esfoliados é fixada sobre um substrato, que usualmente é um substrato de silício com óxido de silício crescido termicamente sobre ele. Uma escolha adequada da espessura do óxido fornece contraste o suficiente para enxergar por microscopia óptica o grafeno no substrato de óxido de silício após a retirada fita adesiva [14].

## 1.2 Hibridização

Cada átomo de carbono tem dois elétrons em um orbital  $1s$ , enquanto os quatro elétrons restantes estão nos orbitais  $2s$  e  $2p$  [15]. Os elétrons no orbital  $1s$  são fortemente ligados ao núcleo, diferente daqueles elétrons nos orbitais  $2s$  e  $2p$ , que participam das ligações químicas, e são os responsáveis pelas propriedades físicas da maioria dos materiais com base em carbono. No grafeno, os estados eletrônicos de valência dos orbitais  $2s$  e  $2p$  dos átomos de carbono se misturam em orbitais híbridos  $sp^2$ , formando três ligações covalentes co-planares  $\sigma$ , separadas  $120^\circ$  umas das outras, enquanto um orbital, que chamaremos de  $2p_z$ , não sofre hibridização. Quando são feitas ligações pelo orbital  $2p_z$ , elas são mais fracas do que as ligações  $\sigma$  e são chamadas de ligações  $\pi$  (figura 1.2). Como veremos nos próximos capítulos,



os elétrons no orbital  $2p_z$  determinam as principais propriedades de transporte elétrico do grafeno.

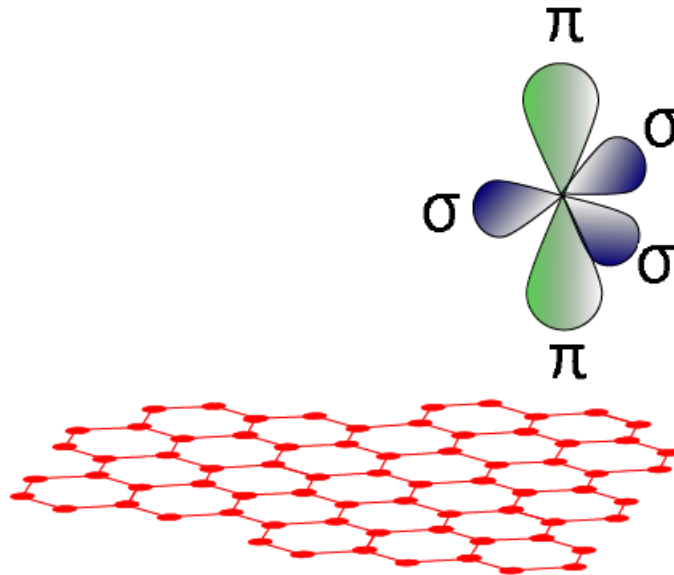


Figura 1.2: Hibridização  $sp^2$  dos subníveis dos átomos de carbono no grafeno. Aqui,  $\sigma$  é a ligação covalente devido aos três orbitais  $sp^2$  e  $\pi$  é a ligação devido ao orbital  $p$  puro.

### 1.3 Estrutura de Rede

A estrutura de rede do grafeno é mostrada na figura 1.3. Os átomos de carbono no grafeno são distantes de  $1.42 \text{ \AA}$  de seus primeiros vizinhos [15], e os vetores primitivos da rede real são:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y} \quad \text{e} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y} \quad (1.1)$$

onde  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3} \times 1.42 \text{ \AA}$ .

Os vetores primitivos da rede recíproca do grafeno:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}\hat{x} + \frac{2\pi}{a}\hat{y} \quad \text{e} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}\hat{x} - \frac{2\pi}{a}\hat{y} \quad (1.2)$$

onde  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$  para  $(i, j = 1 \text{ ou } 2)$

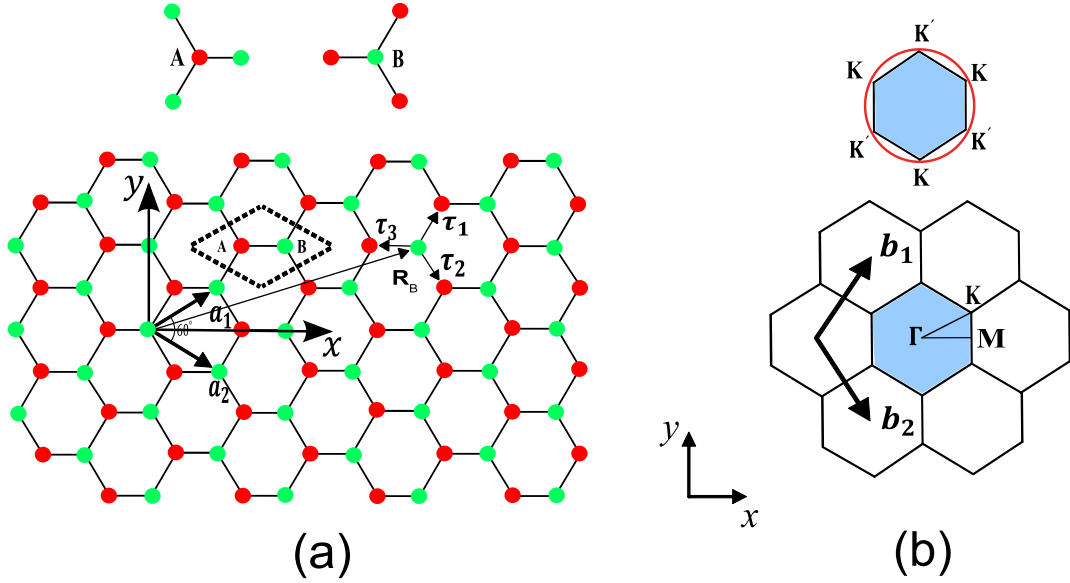


Figura 1.3: (a) Célula unitária da estrutura cristalina do grafeno (linha tracejada), com as sub-redes não equivalentes de átomos do tipo A e B.(b) Primeira zona de Brillouin (em azul).

## 1.4 *Tight-Binding* de Primeiros Vizinhos

Nesta seção são revisados os princípios do cálculo de *Tight-Binding* para a monocamada e bicamada de grafeno.

### 1.4.1 Monocamada de Grafeno

A estrutura eletrônica do grafeno pode ser analisada a partir de um método chamado de *Tight-Binding*, onde se considera que as funções de onda são formadas de uma superposição de orbitais atômicos. No caso do grafeno, e tendo em mente as propriedades de transporte elétrico, podemos considerar apenas as interações entre os primeiros vizinhos de cada átomo de carbono, e considerar também apenas o orbital  $2p_z$  [15]. De acordo com a figura 1.3, cada célula unitária do grafeno é localizada por um vetor  $R_B$ , que vai da origem até um átomo do tipo B. Dentro da célula, o átomo do tipo A é localizado pelo vetor  $R_A$ :

$$R_B = na_1 + ma_2 \text{ e } R_A = na_1 + ma_2 + \tau_3 \quad \text{com } m, n = \text{inteiro} \quad (1.3)$$

No método de *Tight-Binding* as funções de onda dos orbitais atômicos são usadas como base para as funções de onda de Bloch do grafeno [15]. A função de onda total do grafeno é (ver Apêndice A):

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j=A,B} C_j(\mathbf{k}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{onde} \quad \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_j} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \quad (1.4)$$

onde  $C_j(\mathbf{k})$  são constantes e  $\varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  são as funções de onda em  $\mathbf{r}$ , do orbital  $2p_z$  do átomo de carbono do tipo  $j$  localizado do ponto  $\mathbf{R}_j$ .

A equação de autovalor para o Hamiltoniano,  $H_m$ , da monocamada é:

$$H_m \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (1.5)$$

Minimizando o valor do autovalor de energia  $E(\mathbf{k})$ , o problema se resume em achar os valores dos coeficientes  $C_j(\mathbf{k})$  na equação (ver Apêndice A):

$$H_m \mathbf{C} = E(\mathbf{k}) S \mathbf{C} \quad \text{com} \quad H_m = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}, S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \text{ e } \mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

onde  $H_{jj'} = \langle \Phi_{j'} | H | \Phi_j \rangle$  é chamada de integral de transferência e  $S_{jj'} = \langle \Phi_{j'} | \Phi_j \rangle$  é chamada de integral de sobreposição.

Considerando apenas a interação de um átomo com seus três primeiros vizinhos e desprezando a sobreposição das funções de onda de átomos diferentes, as integrais de transferência e de sobreposição são escritas como:

$$H_m = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p_z} & -\gamma_0 g \\ -\gamma_0 g^* & \varepsilon_{2p_z} \end{pmatrix}, \quad S = I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{com} \quad g(\mathbf{k}) = \sum_l e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_l} \quad (1.7)$$

onde  $\varepsilon_{2p_z}$  é a energia do orbital  $2p_z$  e  $\gamma_0$  é o termo de interação entre átomos vizinhos, e vale  $\gamma_0 = \frac{2\sqrt{3}}{3a} \hbar v_F$ , onde  $v_F \approx 10^6$  m/s [16]. Inserindo a equação (1.7) na equação (1.6), a energia relativa ao orbital  $2p_z$  é dada por:

$$E(\mathbf{k}) - \varepsilon_{2p_z} = s\gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\frac{k_y a}{2} \cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}} \quad (1.8)$$

onde  $s = -1$  para banda de valência, e  $s = +1$  para banda de condução.

De acordo com a relação acima, a estrutura de bandas do grafeno em relação ao nível  $\varepsilon_{2p_z}$ , é a indicada na figura 1.4.

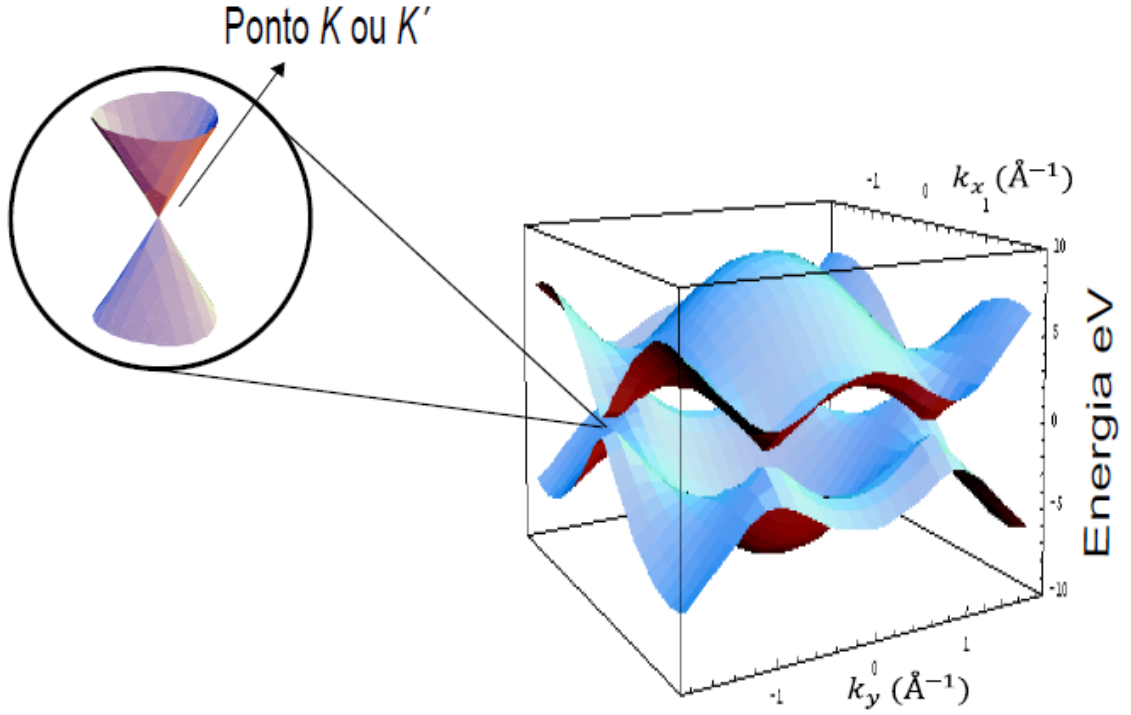


Figura 1.4: Estrutura de bandas do grafeno calculada a partir do modelo de *Tight-Binding* de primeiros vizinhos.

O fato de a relação de dispersão apresentar um valor nulo de energia no ponto  $K$  (ou  $K'$ ), é consequência das duas sub-redes do grafeno terem o mesmo elemento químico. Se as sub-redes fossem formadas por elementos químicos distintos,  $\varepsilon_{2p_z}$  seria diferente para cada elemento, o que levaria a uma abertura de *gap* em torno da energia nula [15].

Para pontos  $\mathbf{k} = \boldsymbol{\kappa} + \mathbf{K}$ , com  $|\boldsymbol{\kappa}|a \ll 1$ , ou seja, para pontos próximos ao ponto  $\mathbf{K}$ , os termos do Hamiltoniano podem ser aproximados como (ver Apêndice A):

$$H_{AB} \approx \hbar v_F (-i\kappa_x - \kappa_y) \quad (1.9)$$

Inserindo a equação acima na equação (1.7), o Hamiltoniano efetivo próximo ao ponto  $\mathbf{K}$  é:

$$H_{\mathbf{K}} \approx \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & -i\kappa_x - \kappa_y \\ i\kappa_x - \kappa_y & 0 \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

Os autovalores e autofunções do Hamiltoniano acima são:

$$E_{s,\mathbf{k}} = s\hbar v_F |\boldsymbol{\kappa}| \text{ e } \psi_{s,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | s, \boldsymbol{\kappa} \rangle = \frac{e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i s e^{i\theta_{\boldsymbol{\kappa}}} \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

onde  $\theta_{\boldsymbol{\kappa}}$  é o ângulo formado entre o vetor de onda  $\boldsymbol{\kappa}$  e o eixo  $x$ .

As relações acima são características importantes do grafeno, que se aplicam em vários ramos da Física, como por exemplo, na Eletrodinâmica Quântica [2]. Para energias próximas ao nível zero e no ponto  $K$  (ou ponto de Dirac), a relação de dispersão do grafeno é linear e os portadores de carga se comportam como partículas de massa nula, que podem ser descritas em termos de espinores. Dessa maneira, os portadores de carga no grafeno são descritos por uma equação que formalmente descreve Férmions relativísticos sem massa, ou seja, pela equação de Dirac e não pela equação de Schrödinger [17].

### 1.4.2 Bicamada de Grafeno

A bicamada de grafeno também pode ser tratada como um material bidimensional [18,19,20]. Sua estrutura cristalina consiste em duas camadas de grafeno em um empilhamento  $AB$ , onde os átomos do tipo  $A$  da camada superior estão sobre os átomos do tipo  $B$  da camada inferior, a uma distância  $\frac{1}{2}C = 0.34$  nm [18]. Na bicamada de grafeno são considerados os termos de interação  $\gamma_1, \gamma_3$  e  $\gamma_4$  entre átomos das camadas vizinhas, além do termo de interação  $\gamma_0$  entre átomos vizinhos na mesma camada.

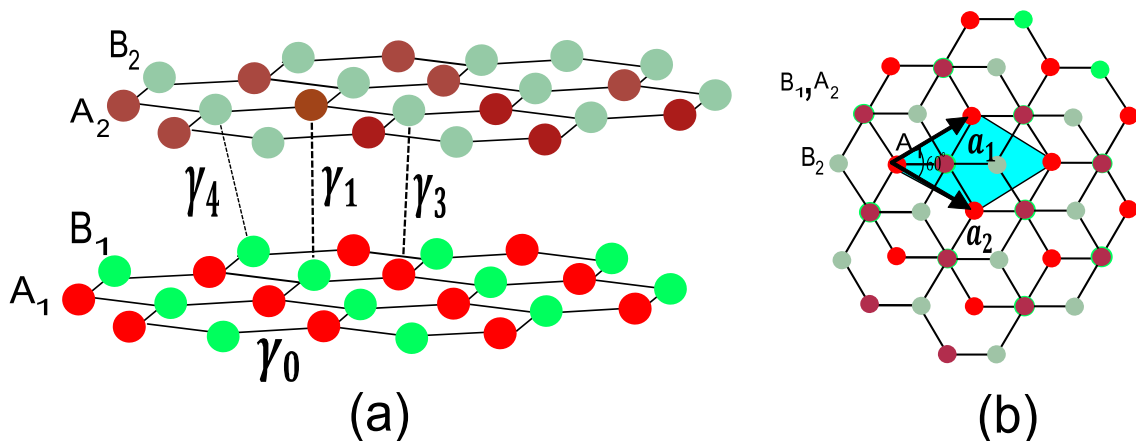


Figura 1.5: Estrutura de rede de uma bicamada de grafeno com vista lateral (esquerda) e vista por cima (direita). As sub-redes  $A$  são representadas por átomos em vermelho, e as sub-redes  $B$ , por átomos em verde. A célula unitária é ilustrada como a área em azul. Os parâmetros de interação entre os átomos vizinhos  $A_1B_1$ ,  $A_1B_2$ ,  $B_1A_2$  e  $B_1B_2$  são  $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_3$  e  $\gamma_4$ , respectivamente.

A bicamada de grafeno é construída pela repetição da célula unitária, que possui quatro átomos, como ilustrado na figura 1.5-b [18]. Seus vetores primitivos da rede real são os mesmos da monocamada de grafeno, de forma que toda estrutura calculada anteriormente para o espaço recíproco da monocamada de grafeno pode ser usada para a bicamada, inclusive a primeira zona de Brillouin é hexagonal, com a mesma equivalência em  $K$  e  $K'$ .

A função de onda total do grafeno é uma combinação das funções de onda das quatro diferentes sub-redes,  $A_1, B_1, A_2$  e  $B_2$ . Assim, o Hamiltoniano da bicamada de grafeno é uma matriz  $4 \times 4$ , e suas autofunções possuem quatro componentes [18]:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j=A_1, B_1, A_2 \text{ e } B_2} C_j(\mathbf{k}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{onde } \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_j} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \quad (1.12)$$

$$H_b = \begin{pmatrix} \langle \psi_{\mathbf{k}}^{A_1} | H | \psi_{\mathbf{k}}^{A_1} \rangle & \dots & \langle \psi_{\mathbf{k}}^{A_1} | H | \psi_{\mathbf{k}}^{B_2} \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \psi_{\mathbf{k}}^{B_2} | H | \psi_{\mathbf{k}}^{A_1} \rangle & \dots & \langle \psi_{\mathbf{k}}^{B_2} | H | \psi_{\mathbf{k}}^{B_2} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_0 g & \gamma_1 & \gamma_4 g^* \\ \gamma_0 g^* & 0 & \gamma_4 g^* & \gamma_3 g \\ \gamma_1 & \gamma_4 g & 0 & \gamma_0 g^* \\ \gamma_4 g & \gamma_3 g^* & \gamma_0 g & 0 \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

O cálculo da equação de autovalor para o Hamiltoniano acima, fornece a estrutura de bandas da bicamada de grafeno (figura 1.6).

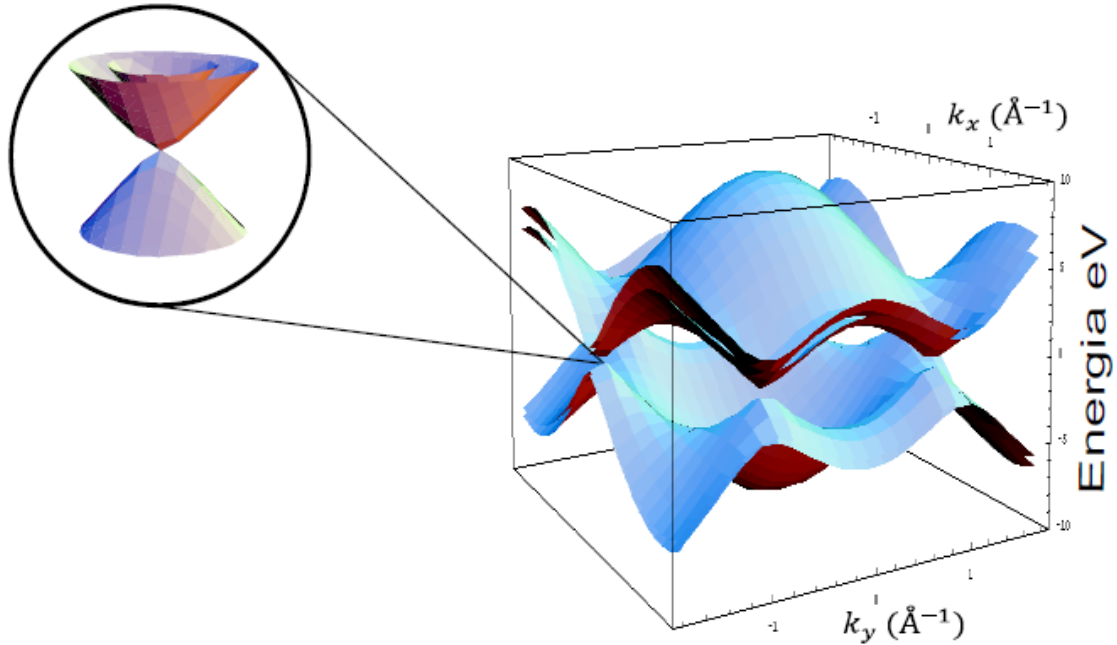


Figura 1.6: Estrutura de bandas dentro da zona de Brillouin da bicamada de grafeno. Em destaque, a relação de dispersão próxima ao ponto  $K$ .

Assim como no caso do grafeno, a banda de valência toca a banda de condução no ponto  $K$ . Porém, existem mais duas bandas simétricas de energia em torno do nível de energia nula, distantes de  $2\gamma_1$  entre si. Ademais, as bandas na bicamada de grafeno apresentam-se parabólicas, próximo ao ponto de Dirac, diferente do comportamento efetivo de massa nula encontrado na monocamada de grafeno.

# Capítulo 2

---

## Potencial Modulado sobre o Grafeno

O trabalho de C. -H. Park *et al.* mostra, dentre as várias características únicas do grafeno, a renormalização da velocidade de grupo de seus portadores de carga, na presença de um potencial externo modulado com dimensões nanométricas [21,22]. Neste capítulo são discutidas as principais propriedades de um potencial capaz de renormalizar a velocidade das quasi-partículas do grafeno, além de exibir as principais motivações para o presente trabalho.

### 2.1 Renormalização da Velocidade de Grupo

Nesta seção será abordada a propriedade de renormalização da velocidade de grupo dos portadores de carga no grafeno, sob um potencial periódico externo  $V(\mathbf{r})$ , formando uma super-rede com dimensões nanométricas. Um potencial com periodicidade local pode ser fabricado aplicando uma tensão de *top-gate* sobre o grafeno [23,24]. A renormalização anisotrópica da velocidade de grupo implica em uma direção preferencial da propagação dos portadores de carga [22]. Dispositivos onde a corrente se propaga em direções determinadas, sem a necessidade de controle externo ou guias de onda, são de grande interesse na indústria de dispositivos eletrônicos com escalas nanométricas [21].

Assumindo que o potencial aplicado ao grafeno varie pouco em um comprimento igual à distância entre átomos de carbono vizinhos, não ocorre espalhamento de um estado eletrônico próximo ao ponto de Dirac em  $K$  para o ponto  $K'$  [25]. Portanto, mesmo existindo dois cones de Dirac não equivalentes, pode-se fazer uma análise perturbativa do Hamiltoniano total apenas no ponto  $K$  [21].

O Hamiltoniano do sistema perturbado é:

$$H = H_0 + V(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

onde  $H_0$  é o Hamiltoniano efetivo do grafeno não perturbado próximo ao ponto  $K$ , e  $V(\mathbf{r})$  é a perturbação externa. A expansão em série de Fourier do potencial externo  $V(\mathbf{r})$  é [26]:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} V(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.2)$$

onde  $\mathbf{G}$  é um vetor da rede recíproca da super-rede e  $V(\mathbf{G})$  é a componente de Fourier do potencial no espaço recíproco. Escolhendo convenientemente  $V(\mathbf{G} = \mathbf{0}) = 0$ , a energia do sistema perturbado, escrita em termos de suas correções, é [27]:

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + \dots \quad (2.3)$$

onde  $E_0$  é a energia do auto-estado não perturbado,  $E_1$  é a correção de primeira ordem,  $E_2$  a correção de segunda ordem e assim sucessivamente. Supondo que  $|\mathbf{G}| \gg |\mathbf{k}|$ , as correções em energia são:

### Correção de primeira ordem:

A correção de primeira ordem da perturbação é apenas a sua média espacial:

$$E_1 = \langle s, \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | s, \mathbf{k} \rangle = \overline{V(\mathbf{r})} \quad (2.4)$$

### Correção de segunda ordem (ver Apêndice B):

A correção de segunda ordem é dada por:

$$E_2 = \sum_{s'} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{2} \frac{(1 + ss' \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}}) |V(\mathbf{G})|^2}{E_{s, \mathbf{k}} - E_{s', \mathbf{k}-\mathbf{G}}} \quad (2.5)$$

Levando em consideração as correções de energia, a velocidade de grupo dos portadores no sistema perturbado é dada por (ver Apêndice B):

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \hat{\mathbf{k}} = s v_F - \frac{s}{v_F \hbar^2} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} 2 |V(\mathbf{G})|^2 \frac{\sin^2 \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}}{|\mathbf{G}|^2} \quad (2.6)$$

Da análise da equação acima se conclui que a velocidade de grupo dos portadores de carga no grafeno depende de forma anisotrópica da direção do vetor de onda  $\mathbf{k}$ , em relação ao vetor da super-rede  $\mathbf{G}$ , desde que o parâmetro da super-rede seja suficientemente pequeno para que  $|\mathbf{G}| \gg |\mathbf{k}|$ , e o potencial fraco. Por um potencial fraco, de acordo com a equação 2.6, pode-se entender aquele potencial onde [21]:

$$\frac{|V(\mathbf{G})|}{|\mathbf{G}| v_F \hbar} \ll 1 \quad (2.7)$$



## 2.2 Grafeno sob Diferentes Potenciais

Nesta seção abordaremos a propriedade de renormalização da velocidade de grupo dos portadores de carga no grafeno sob diferentes potenciais, o que fornecerá uma visão mais ampla do significado da renormalização da velocidade de grupo.

### 2.2.1 Potencial de Kronig-Penney

A equação (2.6) mostra que a velocidade de grupo dos portadores de carga no grafeno tem uma dependência anisotrópica com a direção do vetor da super-rede  $\mathbf{G}$ . Para o caso de um potencial externo periódico, unidimensional (1-D), de Kronig-Penney, com altura  $V_0$ , largura  $W$  e periodicidade  $L$ , como indicado na figura 2.1, os parâmetros da super-rede podem ser ajustados de forma que a velocidade de grupo na direção perpendicular à periodicidade (direção  $\hat{x}$ ) seja mínima [21,22].

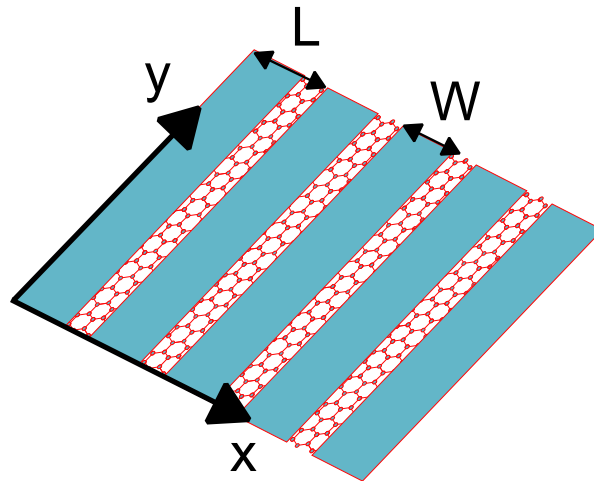


Figura 2.1: Super-rede no grafeno formando um potencial de Kronig-Penney.

O vetor primitivo da super-rede acima é:

$$\mathbf{a} = L\hat{x} \quad (2.8)$$

O vetor primitivo  $\mathbf{b}$  da rede recíproca, é tal que  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = 2\pi$ , ou seja:

$$\mathbf{b} = \frac{2\pi}{L}\hat{x},$$

$$\text{portanto } \mathbf{G} = \frac{2\pi n}{L}\hat{x}, \quad \text{onde } n \text{ é inteiro} \quad (2.9)$$

A expansão do potencial 1D em série de Fourier é [26]:

$$V(x) = 2 \sum_{G>0} V(G) \cos(Gx) = 2 \sum_{n>0} V(n) \cos\left(\frac{2\pi nx}{L}\right) \quad (2.10)$$

De acordo com a relação (2.6), a componente renormalizada da velocidade de grupo na direção  $\hat{k}$  é (ver apêndice A):

$$v_k = sv_F - \frac{sV_0^2 L^2}{\hbar^2 \pi^4 v_F} \left[ \sum_{n>0} \frac{1}{n^4} \sin^2\left(\frac{n\pi W}{L}\right) \right] \sin^2 \theta_{k,\hat{x}} \quad (2.11)$$

A componente  $v_k$  da velocidade de grupo dos portadores no grafeno, sob um potencial de Kronig-Penney, depende fortemente do ângulo formado entre o vetor onda  $\mathbf{k}$  e a direção de periodicidade da super-rede, como pode ser visto na figura 2.2. Na direção perpendicular a periodicidade da super-rede,  $v_k$  sofre uma diminuição, fazendo analogia com a colimação de um feixe de luminoso em sistemas ópticos, e abrindo a possibilidade de se produzir dispositivos colimadores de feixe eletrônico [21,22].

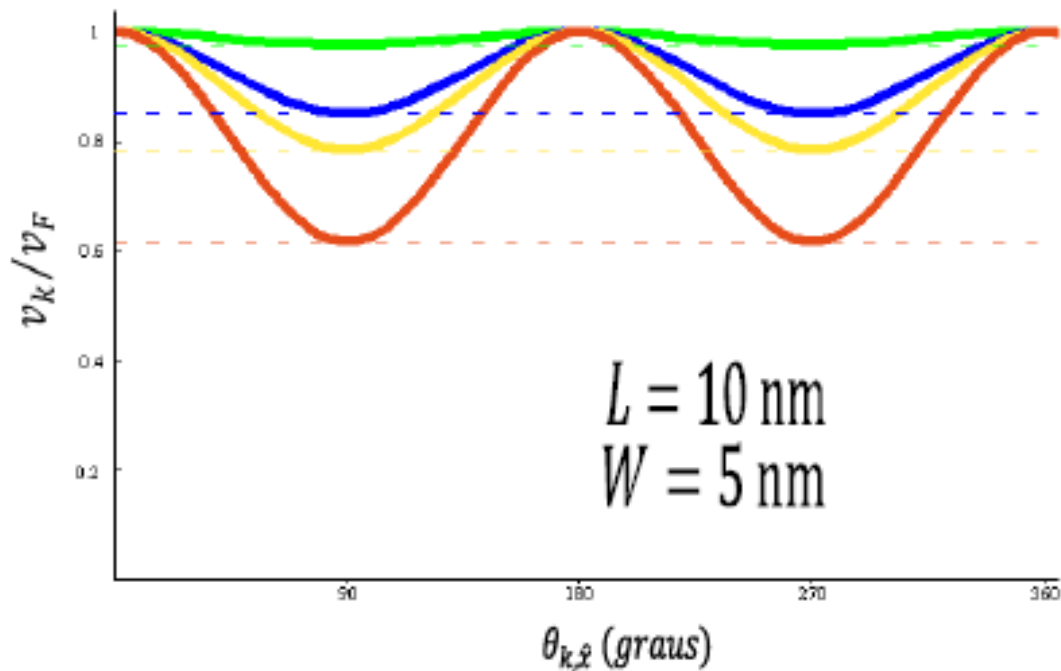


Figura 2.2: Componente da velocidade de grupo na direção de propagação da função de onda eletrônica. As linhas cheias são para o grafeno e as linhas tracejadas para o grafeno sem quiralidade. As curvas em verde, azul, amarelo e vermelho são barreiras de potencial com as respectivas alturas: 0.2 eV, 0.5 eV, 0.6 eV e 0.8 eV.

O sentido físico da renormalização da velocidade de grupo das quasi-partículas do grafeno, na presença de um potencial externo, é fruto da não equivalência das sub-redes com átomos dos tipos  $A$  e  $B$ . A não equivalência das sub-redes no grafeno define uma estrutura de espinores para as suas funções de onda, que é conhecida como estrutura de *pseudospin* ou quiralidade. Para um sistema fictício de um grafeno “não quiral”, que segue a mesma relação de dispersão linear do grafeno, porém sem a estrutura de espinores, a velocidade de grupo é renormalizada isotropicamente [21] (figura 2.2):

$$v_k = s v_F - \frac{s}{\hbar^2 v_F} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{2|V(\mathbf{G})|^2}{|\mathbf{G}|^2} \quad (2.12)$$

### 2.2.2 Super-Rede Retangular de Altura $V_R$

A renormalização da velocidade de grupo dos portadores de carga do grafeno é também observada para uma super-rede retangular de altura  $V_R$  [21], como ilustrado na figura 2.3.

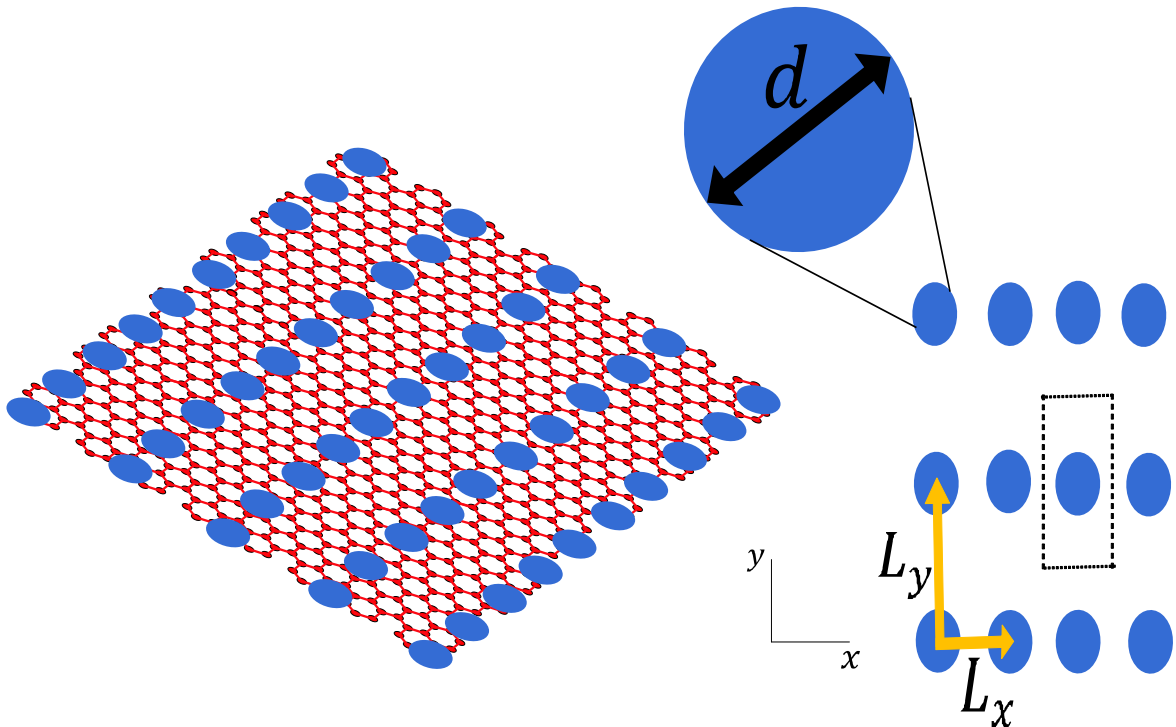


Figura 2.3: Ilustração esquemática de uma super-rede com o grafeno formando um potencial com periodicidade retangular.

Os vetores primitivos da super-rede, são:

$$\mathbf{a}_1 = L_x \hat{x} \quad \text{e} \quad \mathbf{a}_2 = L_y \hat{y} \quad (2.13)$$

De onde se conclui que os vetores primitivos da rede recíproca valem (ver Apêndice C):

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{L_x} \hat{x} \quad \text{e} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{L_y} \hat{y} \Rightarrow \mathbf{G} = \frac{2\pi m}{L_x} \hat{x} + \frac{2\pi n}{L_y} \hat{y} \quad \text{onde } m, n = \text{inteiro} \quad (2.14)$$

A expansão do potencial da super-rede em série de Fourier é:

$$V(x, y) = \sum_m \sum_n V(m, n) e^{\frac{-i2\pi m}{L_x} x} e^{\frac{-i2\pi n}{L_y} y} = \frac{\pi V_R d}{L_x L_y} \sum_m \sum_n \frac{1}{G} J_1 \left( G \frac{d}{2} \right) e^{\frac{-i2\pi m}{L_x} x} e^{\frac{-i2\pi n}{L_y} y} \quad (2.15)$$

Usando a relação (2.6), para o potencial acima, a componente renormalizada da velocidade de grupo na direção  $\hat{k}$  é:

$$v_k = s v_F - \frac{s 2\pi^2 V_R^2 d^2}{\hbar^2 v_F L_x^2 L_y^2} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{G^4} J_1^2 \left( \frac{Gd}{2} \right) \sin^2 \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} \quad (2.16)$$

Assim como no caso do potencial de Kronig-Penney, a velocidade de grupo dos portadores de carga no grafeno modulado por um potencial retangular, possui uma dependência senoidal com o ângulo entre o vetor  $\mathbf{k}$  e o vetor  $\mathbf{G}$ .

### 2.2.3 Super-Rede Hexagonal de Altura $V_H$

Neste trabalho é proposto observar a renormalização da velocidade de grupo das quasi-partículas no grafeno, usando uma super-rede hexagonal. Nos próximos capítulos será mostrado que a alumina com poros auto-organizados é uma alternativa para a produção de uma super-rede com domínios hexagonais sobre o grafeno, como na figura 2.4.

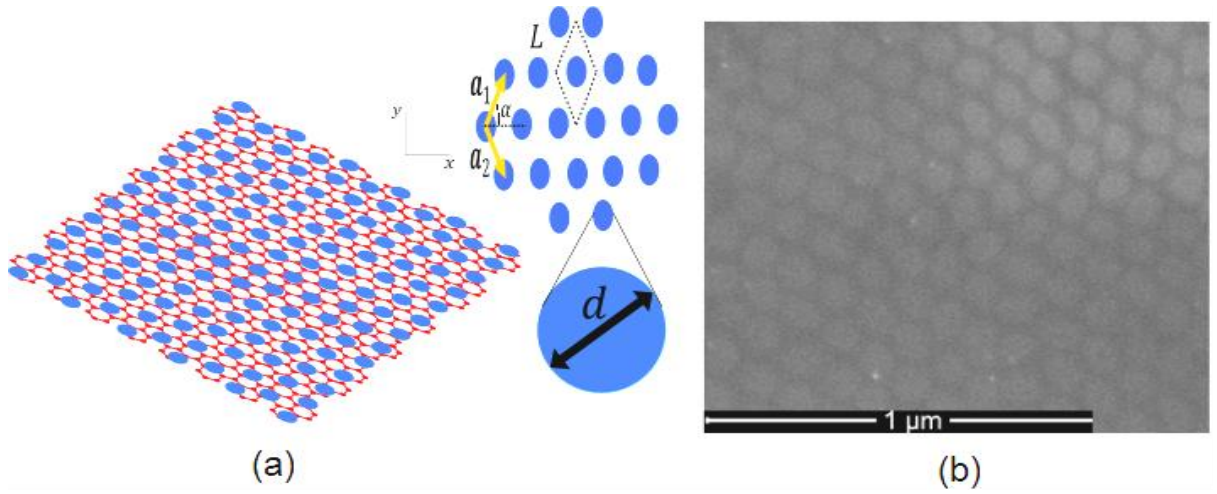


Figura 2.4: (a) Parâmetros de um potencial com periodicidade hexagonal sobre o grafeno. (b) Modulação do potencial sobre o grafeno, por meio da deposição organizada de Cr/Au, usando a alumina porosa como máscara de evaporação.

Os vetores primitivos da super-rede hexagonal, de acordo com a figura acima são:

$$\mathbf{a}_1 = L \cos \alpha \hat{x} + L \sin \alpha \hat{y} \quad \text{e} \quad \mathbf{a}_2 = L \cos \alpha \hat{x} - L \sin \alpha \hat{y} \quad (2.17)$$

Os vetores primitivos da rede recíproca valem (ver Apêndice C):

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{\pi}{L \cos \alpha} \hat{x} + \frac{\pi}{L \sin \alpha} \hat{y} \quad \text{e} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\pi}{L \cos \alpha} \hat{x} - \frac{\pi}{L \sin \alpha} \hat{y} \\ \Rightarrow \mathbf{G} &= \frac{(m+n)\pi}{L \cos \alpha} \hat{x} + \frac{(m-n)\pi}{L \sin \alpha} \hat{y} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Sendo assim, a expansão de Fourier do potencial da super-rede é:

$$\begin{aligned} V(x, y) &= \sum_m \sum_n V(m, n) e^{-\frac{i(m+n)\pi}{L \cos \alpha} x} e^{-\frac{i(m-n)\pi}{L \sin \alpha} y} \\ &= \frac{\pi V_H d}{2 \sin \alpha \cos \alpha} \sum_m \sum_n \frac{1}{G} J_1 \left( G \frac{d}{2} \right) e^{-\frac{i(m+n)\pi}{L \cos \alpha} x} e^{-\frac{i(m-n)\pi}{L \sin \alpha} y} \end{aligned} \quad (2.19)$$

De acordo com a relação (2.6), a componente renormalizada da velocidade de grupo na direção de  $\hat{k}$  é (ver apêndice C):

$$v_k = sv_F - \frac{s2\pi^2V_H^2d^2}{\hbar^2v_F4L^4\sin^2\alpha\cos^2\alpha} \sum_{G \neq 0} \frac{1}{G^4} J_1^2\left(\frac{Gd}{2}\right) \sin^2\theta_{k,G} \quad (2.20)$$

Novamente, a velocidade de grupo das quasi-partículas do grafeno exibem uma dependencia senoidal com a periodicidade da super-rede.

# Capítulo 3

---

## A Alumina como Máscara de Evaporação sobre o Grafeno

A alumina porosa, crescida pela anodização do alumínio, vem sendo estudada a mais de 50 anos [28]. Para certas concentrações de soluções ácidas, sob determinadas condições de temperatura e voltagem, a alumina apresenta domínios com poros auto-organizados, cujas dimensões são nanométricas, como mostrado na figura 3.1. A partir do trabalho pioneiro de H. Masuda *et al.* em 1995, a alumina porosa começou a ser aplicada na produção de diversos compósitos nanoestruturados com alto grau de regularidade [29].

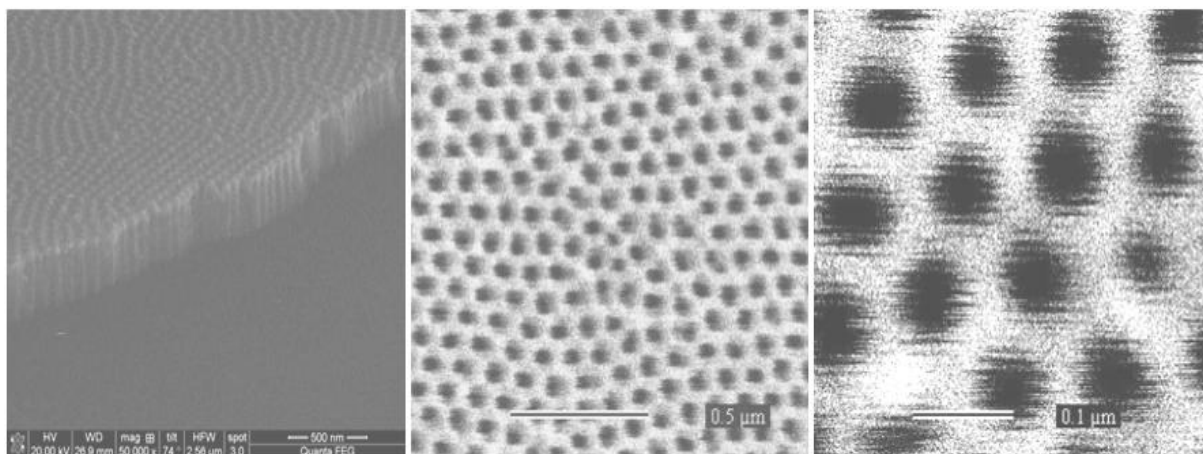


Figura 3.1: Imagens de uma membrana de alumina produzida no presente trabalho, com aproximadamente 222 nm de espessura, poros com aproximadamente 98 nm de espaçamento entre si e 75 nm de diâmetro, colocada sobre óxido de silício.

### 3.1 A Alumina

A anodização do alumínio é uma técnica que usa da eletrodeposição para a produção de uma camada de óxido sobre o alumínio [28]. Em um experimento típico de anodização, aplica-se uma diferença de potencial contínua entre um eletrodo inerte e uma lâmina de alumínio. Quando o alumínio é anodizado em um eletrólito neutro, uma camada de óxido sem porosidade cresce uniformemente sobre sua superfície, até atingir um valor fixo [30], como

pode ser visto na figura 3.2. Por outro lado, se a anodização for feita em uma solução ácida, sob determinadas condições de concentração, temperatura e voltagem, uma camada densa e altamente organizada de poros, com dimensões nanométricas, cresce sobre o alumínio [31] (figura 3.3).

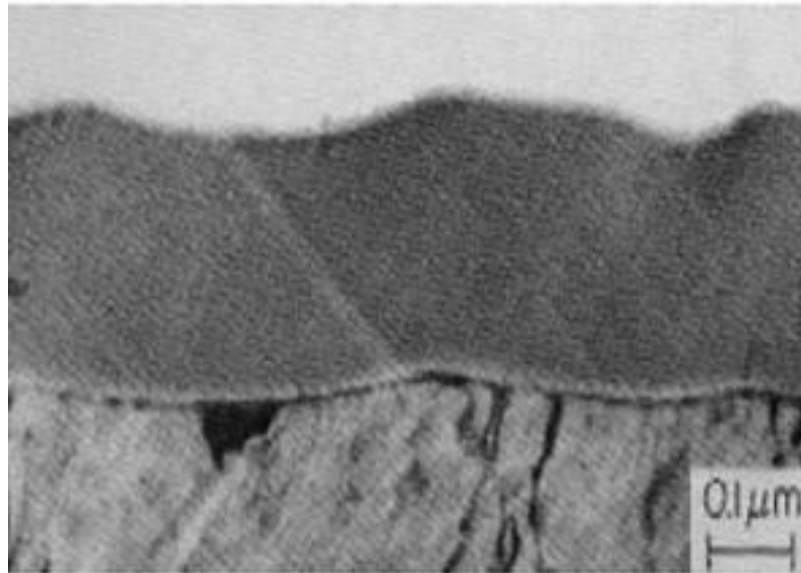


Figura 3.2: Alumina crescida em um eletrólito neutro [30].

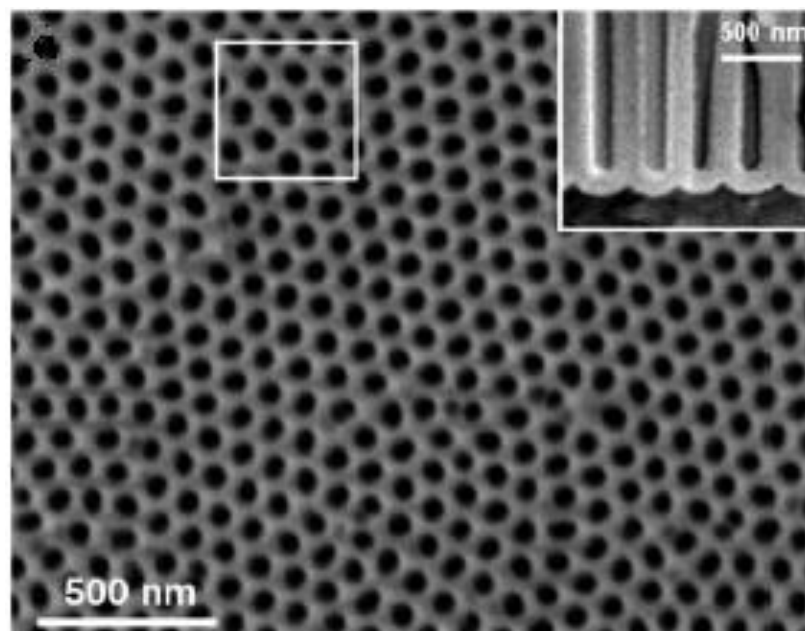


Figura 3.3: Poros auto-organizados, formados na anodização do alumínio em uma solução de ácido [31]. Em destaque, a imagem de perfil dos poros da alumina, exibindo sua uniformidade e a presença da camada barreira na parte inferior dos poros.



A reação completa de anodização é bastante simples [32]:



Apesar de a reação global estar correta, ela não exibe os principais detalhes do processo eletroquímico como um todo [31]. Para o crescimento da alumina, principalmente a alumina porosa, as reações químicas que acontecem simultaneamente na interface metal/óxido e óxido/eletrólito são de fundamental importância, e devem ser analisadas separadamente. A formação e a geração da morfologia hemisférica da camada barreira de óxido, no fundo do poro, ainda são questões em aberto (figura 3.3).

A possível explicação para o surgimento dos poros de alumina vem da presença de defeitos localizados, tais como impurezas e irregularidades da superfície do alumínio, que criam depressões nanométricas durante o crescimento do óxido [33,34,35]. A dinâmica do crescimento dos poros, sob tensão constante, envolve quatro estágios, de acordo com a figura 3.4. No primeiro estágio, uma fina camada de óxido cresce rapidamente sobre o alumínio, aumentando a resistência entre o eletrólito e o metal. Dessa forma, a corrente de anodização sofre uma forte queda, como pode ser visto na figura 3.4-I. As irregularidades da superfície do alumínio apresentam uma oxidação mais intensa, e originam fissuras que crescem mais rapidamente no sentido do metal (figura 3.4-II). Quando essas fissuras aumentam, a distância que separa o eletrólito do metal diminui, e o campo elétrico através da camada de óxido fica mais intenso. Essa intensificação do campo elétrico induz uma polarização das ligações Al – O na interface óxido/eletrólito, e o campo elétrico tende a empurrar os íons  $\text{Al}^{3+}$  para o eletrólito. Esse enfraquecimento das ligações Al – O intensifica o fluxo de íons através da camada barreira, de forma que a corrente total aumenta nesse estágio. De acordo com a figura 3.4-III, à medida que a dissolução aumenta no fundo das fissuras, uma morfologia hemisférica começa a surgir na interface óxido/eletrólito. Durante o desenvolvimento das fissuras mais proeminentes, os ânions  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  formam óxido na interface metal/óxido, ao mesmo tempo em que a dissolução aumenta na interface óxido/eletrólito. Finalmente, um estado estacionário é atingido, quando a oxidação na interface metal/óxido e a dissolução na interface óxido/eletrólito entram em equilíbrio, definindo uma camada barreira hemisférica, cuja espessura permanece constante durante todo o posterior desenvolvimento do poro [36] (figura 3.4-IV).

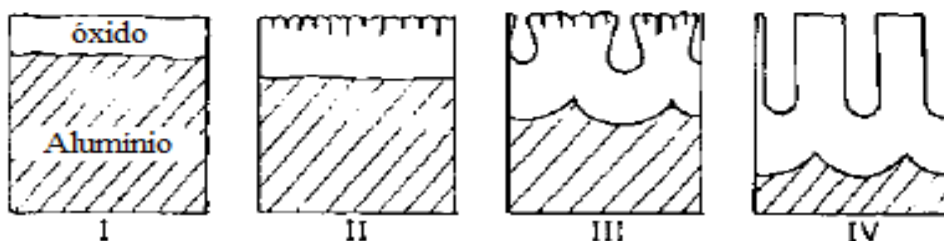
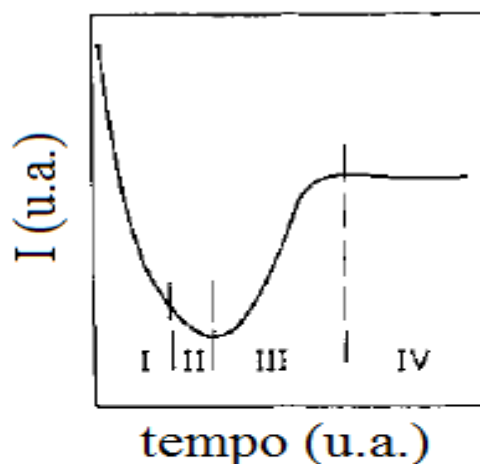


Figura 3.4: Evolução das fissuras para poros (I) crescimento do óxido imediatamente após a aplicação da tensão de anodização, (II) surgimento das primeiras fissuras aleatórias, (III) aumento da dissolução assistida pelo campo elétrico, (IV) desenvolvimento estacionário dos poros [36].

Várias têm sido as propostas para se explicar o crescimento dos poros na alumina e sua organização [34,35]. O trabalho teórico de V. P. Parkhutik e V. I. Shershulsky [36], por exemplo, fornece uma explicação para o crescimento dos poros, baseada na conservação de carga e na dinâmica das interfaces alumínio/óxido e óxido/alumínio, envolvendo, respectivamente, a oxidação e as reações de dissolução. Esse modelo sugere que a oxidação acontece sobre todo hemisfério da camada barreira, simultaneamente, de modo que a base do poro pode crescer apenas na direção do eletrólito. Sua explicação, assim como em outros modelos, se limita ao crescimento estacionário de um único poro, não fornecendo informações sobre a iniciação e distribuição dos poros [37]. O trabalho de O. Jessensky *et al.* sugere a explicação que é mais bem aceita para o ordenamento hexagonal dos poros na alumina [37]. Segundo esse trabalho, a auto-organização dos poros é consequência da relaxação da tensão mecânica entre os poros vizinhos, durante a expansão dos átomos de alumínio ao passarem do metal para o óxido na interface metal/óxido (figura 3.5).

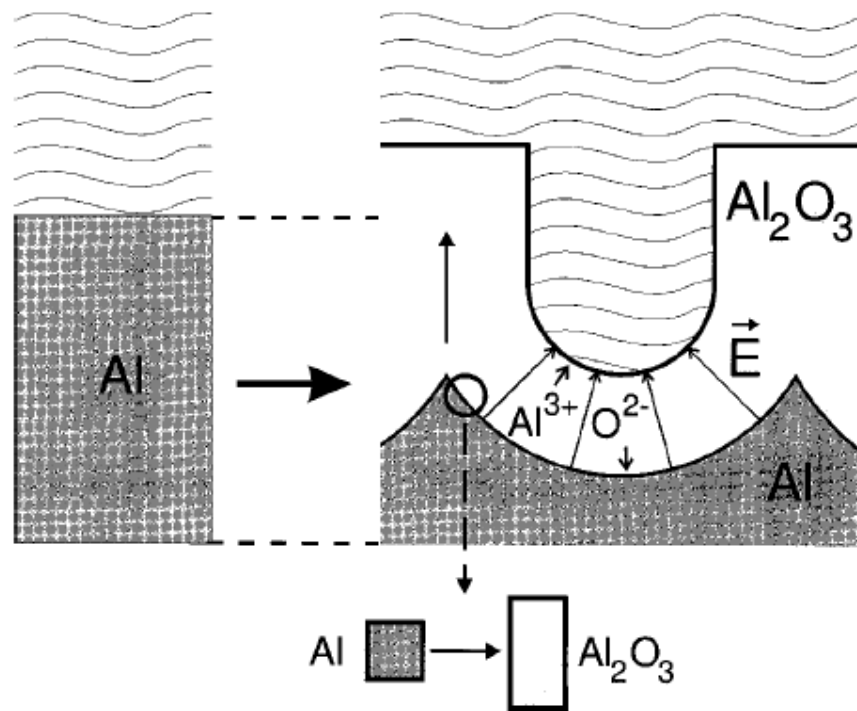


Figura 3.5: Desenvolvimento do poro na vertical. Em destaque, o aumento do volume do alumínio ao passar do metal para o óxido [37].

As propriedades da alumina porosa, como diâmetro dos poros e espaçamento entre os poros, podem ser ajustadas manipulando a voltagem de anodização, a temperatura, a concentração e o tipo de eletrólito. Na literatura, encontra-se uma variação experimental para o diâmetro dos poros da ordem de 4 à 200 nm [28], enquanto o espaçamento entre os poros varia entre 27 e 610 nm [38].

## 3.2 Etapas de Produção de Alumina com Poros Organizados

A alumina porosa foi produzida neste trabalho a partir do processo de oxidação anódica do alumínio Puratronic de 0,5 mm com 99,998 % de pureza da empresa Alfa Aesar.

### 3.2.1 Tratamento da Superfície de Alumínio

O tratamento da superfície de alumínio para a produção da alumina foi uma etapa importante que definiu a qualidade e domínio dos poros obtidos neste trabalho. As amostras, inicialmente, foram polidas mecanicamente, começando com lixa d'água 2000 e diminuindo sucessivamente a granulação até um polimento final com pasta diamante com grãos de 3 $\mu$ m.

Logo após o polimento mecânico, as amostras foram limpas em acetona e em álcool isopropílico, nessa ordem, por 5 minutos em cada reagente no ultra-som, com posterior secagem com nitrogênio gasoso. Com a superfície devidamente limpa e espelhada, suas irregularidades foram seletivamente removidas em um processo de eletropolimento em uma solução contendo  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (95% vol.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5% vol.) e  $\text{CrO}_3$  (20g/L), por dois minutos e à  $90^\circ\text{C}$ , mantendo uma diferença de potencial de 40V entre um eletrodo inerte e a lâmina de alumínio (figura 3.8-A). Ao final do polimento químico, a lâmina de alumínio foi limpa em água destilada e seca com nitrogênio gasoso. Em seguida, o óxido nativo da lâmina foi removido inserindo-a em uma solução contendo  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (3,5% vol.) e de  $\text{CrO}_3$  (45g/L) por três minutos, à  $90^\circ\text{C}$ , com posterior limpeza em água destilada e nitrogênio gasoso (figura 3.8-B).

### 3.2.2 Etapas de Anodização

Para a produção da alumina porosa, foi usada uma cuba eletrolítica mantida a  $4^\circ\text{C}$  em um banho térmico, utilizando como catodo um eletrodo inerte de carvão, e o próprio alumínio como anodo, como ilustrado na figura 3.6. O eletrólito usado foi o ácido oxálico (2,7% em peso), mantido sob constante agitação, para evitar o acúmulo de íons e o aumento da temperatura nas vizinhanças do alumínio e do eletrodo.

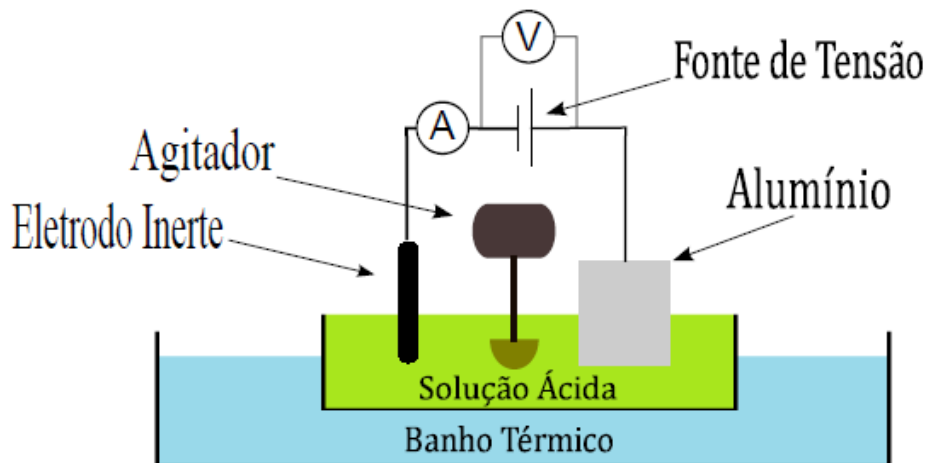


Figura 3.6: Ilustração do aparato experimental para anodização de alumínio.

Foram feitas duas etapas de anodização. Na primeira anodização, o alumínio foi oxidado durante doze horas, definindo um padrão desordenado de poros (figura 3.8-C). A corrente como uma função do tempo, medida durante o nosso experimento, variou como

mostrado na figura 3.5, seguindo um padrão característico das fases de crescimento dos poros da alumina sob tensão constante (figura 3.4).

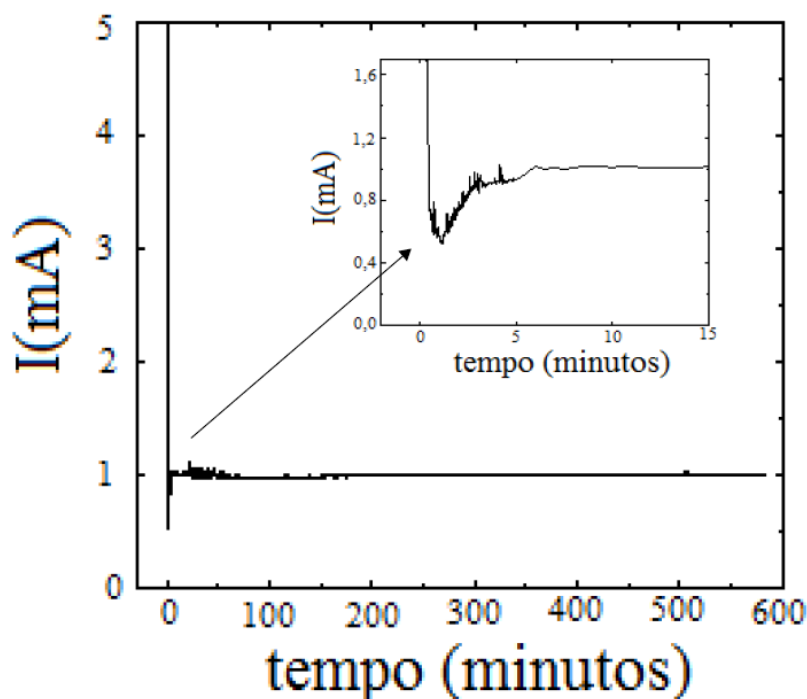


Figura 3.7: Corrente vs. tempo durante a primeira anodização [39].

Em seguida, a alumina crescida na primeira anodização foi removida em uma solução de  $H_3PO_4$  (3,5% vol.) e  $CrO_3$  (45g/L) à  $90^\circ C$ , durante uma hora. Nesta etapa foi produzido um padrão hexagonal regular de concavidades na superfície do alumínio, que serviu de guia para a próxima etapa de anodização (figura 3.8-D). Foi feito então um segundo processo de anodização, idêntico ao primeiro, porém dessa vez, os poros se organizaram nas perfurações no alumínio induzidas durante a primeira anodização, determinando uma rede hexagonal de poros bem definidos (figura 3.1). Nessa etapa, a alumina cresceu a uma taxa de  $2,08\mu m/hora$  [39].

Depois de lavada em água e seca com nitrogênio gasoso, a lâmina foi coberta com uma fina camada de fotorresiste, que serviu de proteção para a próxima etapa, em que o alumínio foi corroído em uma solução de HCl (50% vol) e  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (17g /L) (figura 3.8-F). Os poros na face da alumina voltada para o alumínio permanecem fechados pela camada barreira. Essa camada barreira foi removida em solução aquosa de  $H_3PO_4$  (5% em peso) a uma temperatura de  $30^\circ C$  durante 40 minutos (figura 3.8-G). A abertura dos poros também foi ajustada nessa etapa. Para isso, a camada de fotorresiste foi removida e a amostra foi novamente colocada na solução aquosa de  $H_3PO_4$  (5% em peso), num intervalo de cinco minutos, à  $30^\circ C$ . Depois, a camada protetora de fotorresiste foi retirada mergulhando a

película de alumina completamente em acetona. Esta etapa demandou grande destreza para que a tensão superficial não destruísse a tênue camada de alumina, de aproximadamente 222 nm de espessura (figura 3.8-H).

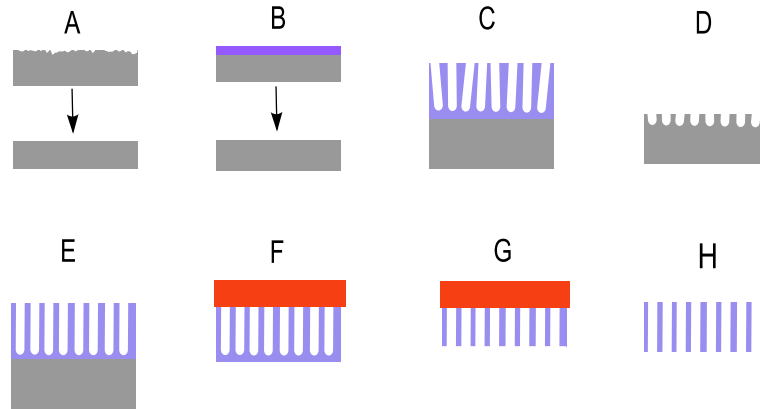


Figura 3.8: Produção da alumina: (A) Polimento químico; (B) Remoção de óxido nativo; (C) Primeira anodização; (D) Remoção da alumina; (E) Segunda anodização; (F) Deposição da camada protetora e remoção do substrato de alumínio; (G) Remoção da camada barreira e abertura dos poros; (H) Remoção da camada protetora.

### 3.2.3 Nanoestruturas Organizadas

A alumina porosa vem sendo usada como precursora da produção de nanoestruturas organizadas desde o trabalho pioneiro de H. Masuda *et al.* [28]. A distância entre os poros da alumina têm uma dependência linear com a tensão aplicada durante a anodização, o tamanho dos poros depende da temperatura, da concentração do eletrólito e também da tensão de anodização e o comprimento dos poros depende apenas do tempo de anodização [28,36]. Essa capacidade de controlar os parâmetros dos poros da alumina se aplica na produção de diversas estruturas nanométricas [40,41].

No presente trabalho a alumina foi usada como máscara para a evaporação de nanoestruturas de Cr/Au sobre o grafeno, formando uma rede hexagonal, como a descrita no capítulo anterior (figura 2.4). Um metal depositado sobre o grafeno muda o nível de Fermi por transferência de carga (figura 3.9), sendo que a taxa de transferência depende da altura e da função trabalho do metal depositado [42].

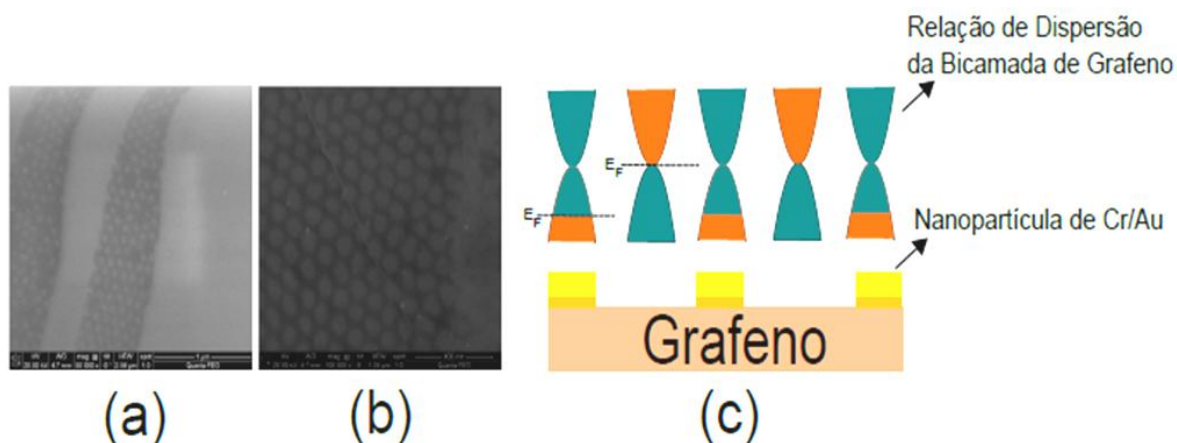


Figura 3.9: (a),(b): Imagens de uma bicamada de grafeno decorada com nanoestruturas de Cr/Au (c) As nanoestruturas de Cr/Au mudam o nível de Fermi da bicamada de grafeno, modulando o potencial.

### 3.2.4 A Alumina como Máscara de Evaporação

Na figura 3.10 estão descritos os métodos usados neste trabalho para a produção das nanoestruturas metálicas, usando a alumina porosa como máscara de evaporação. Após a produção da alumina, figura 3.8-H, ela foi cuidadosamente limpa em álcool isopropílico. Em seguida, ainda em álcool isopropílico, a alumina foi colocada sobre o substrato de óxido de silício contendo grafeno esfoliado. Durante a evaporação do álcool isopropílico, a uma temperatura de 40°C, durante 5 minutos, a alumina foi lentamente se aderindo ao substrato. Com a alumina aderida ao substrato, a amostra foi colocada em uma atmosfera inerte, à 400°C, durante uma hora para retirar o excesso de líquido em seu interior. Usando a alumina como máscara, uma camada de 5 nm de cromo foi evaporada sobre o grafeno, fornecendo uma aderência maior para os 50 nm de ouro evaporados em seguida. Finalmente, a alumina foi removida em uma solução contendo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (95% vol), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5% vol) e CrO<sub>3</sub> (20g/L), à 30 °C, durante 10 minutos.

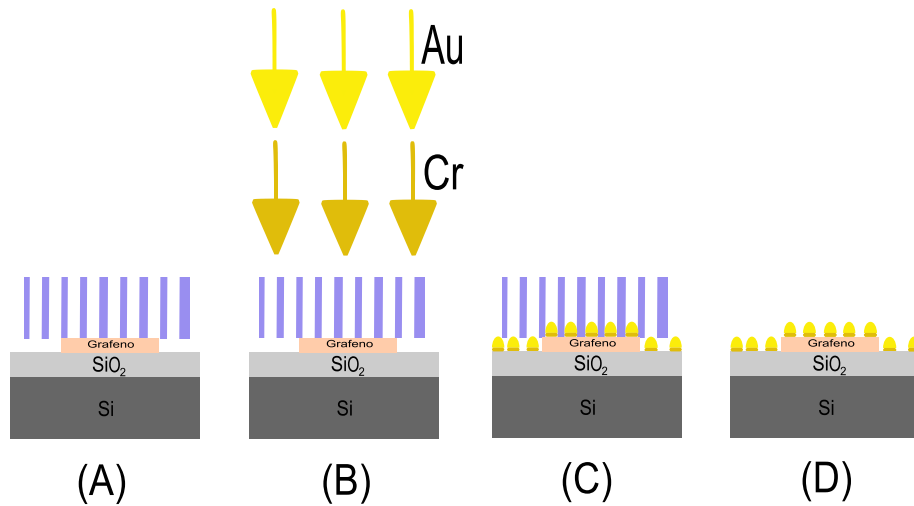


Figura 3.10: Etapas da produção dos nanopontos; (A) Colocação da alumina sobre o óxido de silício (B) Evaporação do Cr/Au sobre a alumina (C) Amostra após evaporação (D) Remoção da alumina.

Na figura 3.11, as imagens de microscopia eletrônica mostram as nanoestruturas metálicas evaporadas através dos poros da alumina e depositadas sobre de óxido de silício e sobre grafeno. Na tabela 3.1 estão os parâmetros dos poros obtidos:

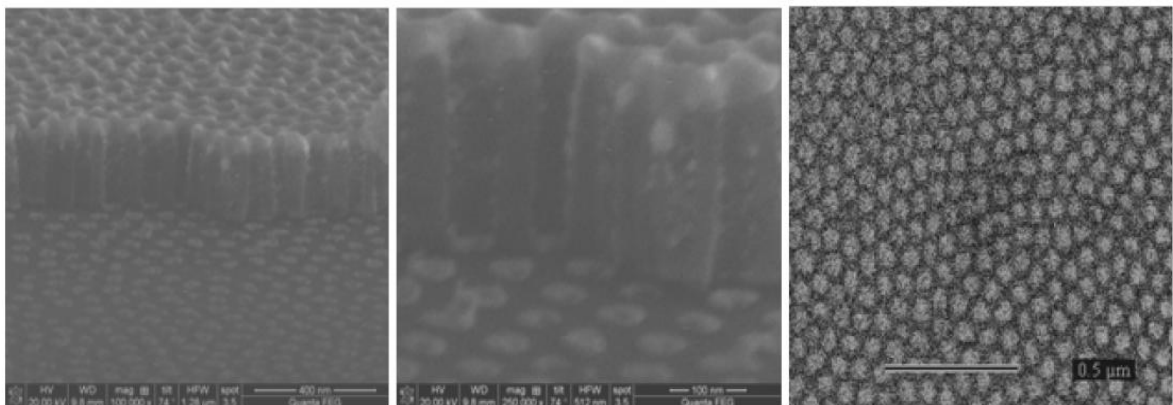


Figura 3.11: Imagens de microscópio eletrônico dos nanopontos de Cr/Au, evaporados através dos poros da alumina e sobre o óxido de silício.

Tabela 3.1: Características dos poros obtidos:

Diâmetro Médio dos Poros	$(75 \pm 7)\text{nm}$
Distância Média entre os Poros	$(98 \pm 6)\text{nm}$
Comprimento dos Poros	$(222 \pm 4)\text{nm}$



# Capítulo 4

---

## Produção e Caracterização de Amostras à Base de Grafeno

### 4.1 Preparação das Amostras

Neste trabalho as amostras foram produzidas por meio da clivagem mecânica do grafite [6] (figura 4.1), fornecido gentilmente pela Nacional de Grafite. Foi usado o método de clivagem mecânica, onde as camadas de grafeno empilhadas em um cristal de grafite foram separadas, colando e descolando uma fita adesiva por repetidas vezes sobre o cristal de grafite, rompendo dessa forma as interações entre camadas vizinhas. A fita adesiva contendo os flocos de poucas camadas de grafeno era então transferida para um substrato de óxido de silício, com espessura escolhida convenientemente para fornecer contraste suficiente entre os flocos de grafeno e o substrato em um microscópio óptico. O contraste obtido entre o óxido de silício e as camadas de grafeno definiu o número de camadas dos flocos [14] (figura 4.2). Vale ressaltar que antes da transferência dos flocos de grafeno, o substrato de óxido de silício foi devidamente limpo em tri-cloro etileno, acetona e álcool isopropílico nessa ordem, por um período de cinco minutos sob agitação no ultra-som. O excesso de reagentes foi retirado soprando a amostra com nitrogênio gasoso. Em seguida, todo excesso de material que ficou no substrato foi retirado em um plasma sob baixa pressão. Esse procedimento de limpeza foi importante para aumentar a aderência do grafeno ao óxido de silício.

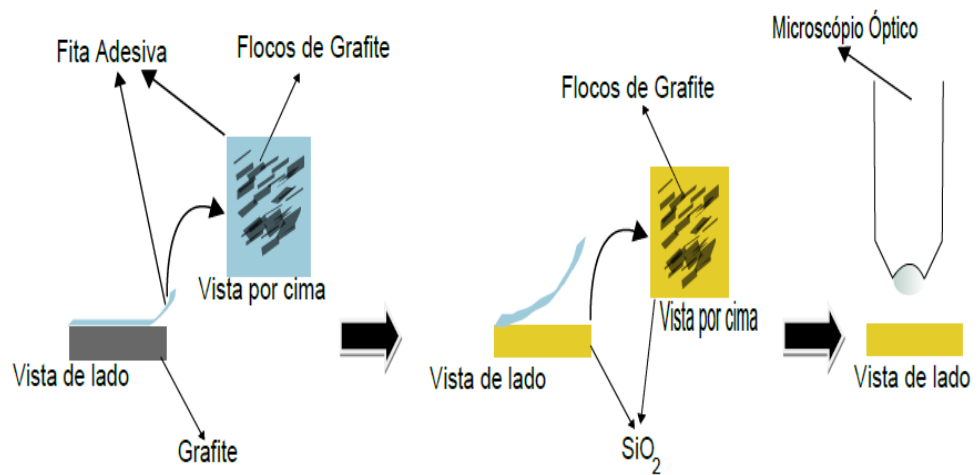


Figura 4.1: Esquema do processo de esfoliação.

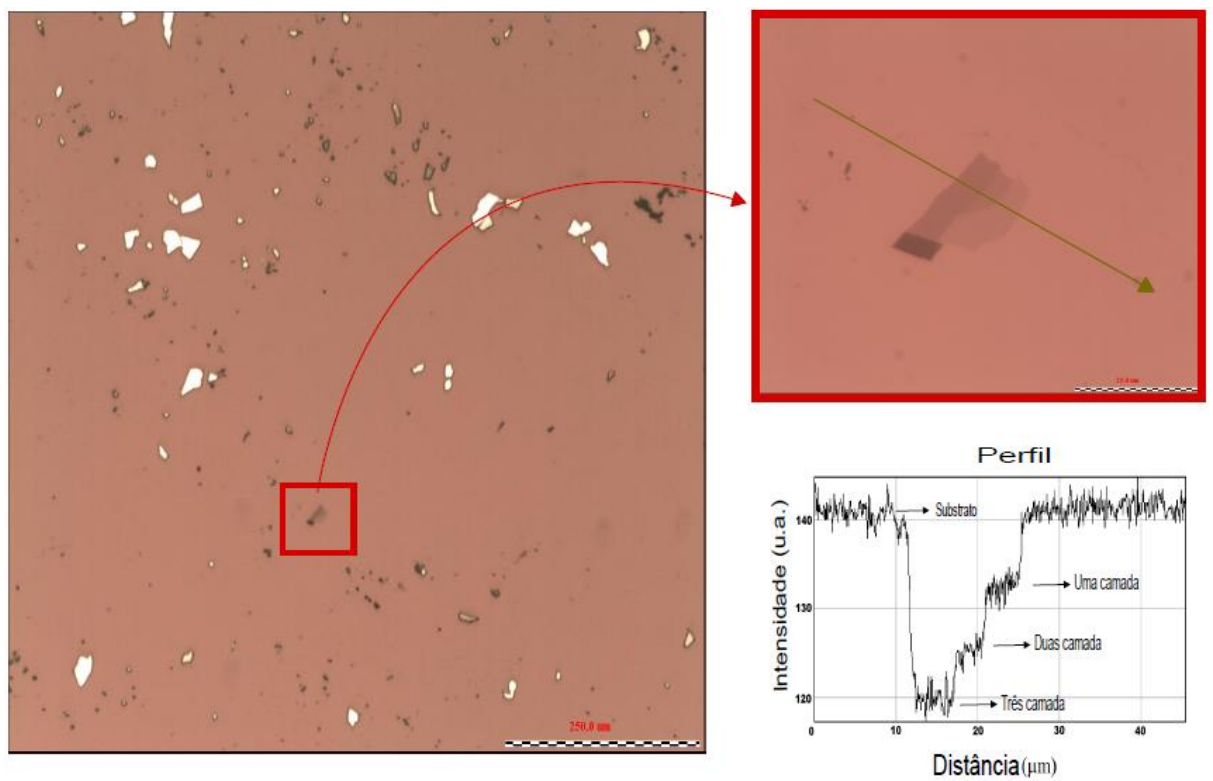


Figura 4.2: Substrato de  $\text{SiO}_2$  com flocos de grafite esfoliados. O perfil de contraste, seguindo seta verde, indica o número de camadas de grafeno empilhadas.

## 4.2 Produção dos Dispositivos

Neste trabalho os contatos elétricos fabricados nas amostras de grafeno e poucas camadas de grafeno foram produzidos usando a técnica de fotolitografia. As superfícies das amostras eram protegidas com uma camada de material sensível à luz ultravioleta. Neste

trabalho, o fotorresiste usado foi o S1805. As amostras eram então colocadas em rotação em uma plataforma giratória, chamada *spinner*, fazendo o material fotossensível formar um filme fino e uniforme. Após a aplicação do filme de fotorresiste, as amostras passavam por um processo de cura em uma chapa quente, em uma temperatura de 100°C, durante um minuto. Após a cura do fotorresiste, foi utilizado um equipamento de litografia por escrita direta a laser (Microtech LW405), para expor o fotorresiste de acordo um padrão previamente criado em um programa de CAD.

Na LW405, um laser com comprimento de onda de 405 nm é focalizado através de uma objetiva e varrido ao longo do eixo x, enquanto a amostra é deslocada ao longo do eixo y. A combinação das varreduras segundo os eixos x e y e da modulação da intensidade do feixe de laser transferem o padrão desejado para o fotorresiste, de forma análoga à que uma impressora a jato de tinta transfere um padrão para uma folha de papel. Após a etapa de sensibilização as regiões expostas do fotorresiste foram removidas colocando-se a amostra em uma solução de revelação apropriada, no caso o revelador MF321 da Microchem Corp.

Com os padrões devidamente produzidos sobre o fotorresiste, evaporou-se 5nm de Cr seguido por 50 nm de Au, onde o Cr teve a função de melhorar a aderência do Au ao substrato [43]. Finalmente, o fotorresiste excedente foi removido em um banho com acetona, restando apenas o contato de Cr/Au, num processo conhecido como *lift-off* [44] (figura 4.3).

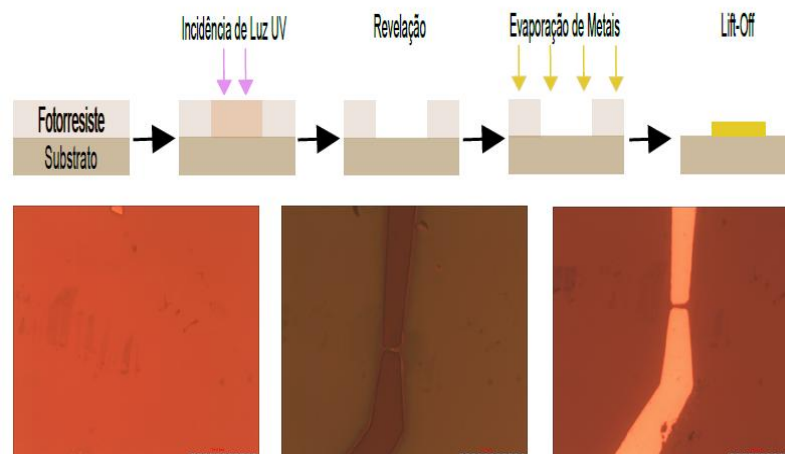


Figura 4.3: Parte superior: ilustração do processo de produção dos contatos elétricos.

Parte Inferior: Imagens de microscopia óptica dos contatos fabricados sobre uma bicamada de grafeno decorada

### 4.3 Caracterização Elétrica das Amostras de Grafeno

O circuito usado nas medidas elétricas dos dispositivos de grafeno está ilustrado na figura 4.4. Neste circuito, um resistor de  $10\text{M}\Omega$ , com resistência muito maior do que a resistência do dispositivo foi colocado em série para determinar uma corrente constante na amostra. O valor RMS da medida da tensão na amostra foi medido por um Lock-In SR830. O controle da quantidade de portadores no grafeno foi feito aplicando-se uma tensão de *gate* entre o grafeno e o substrato, de forma que o óxido de silício funcionava como o dielétrico do capacitor, cujas placas eram o grafeno e o substrato. Um resistor de  $50\text{M}\Omega$  em série com o substrato, protegia o dispositivo contra o excesso de corrente através do óxido de silício, no caso de um eventual rompimento do óxido devido a uma elevada tensão de *gate*.

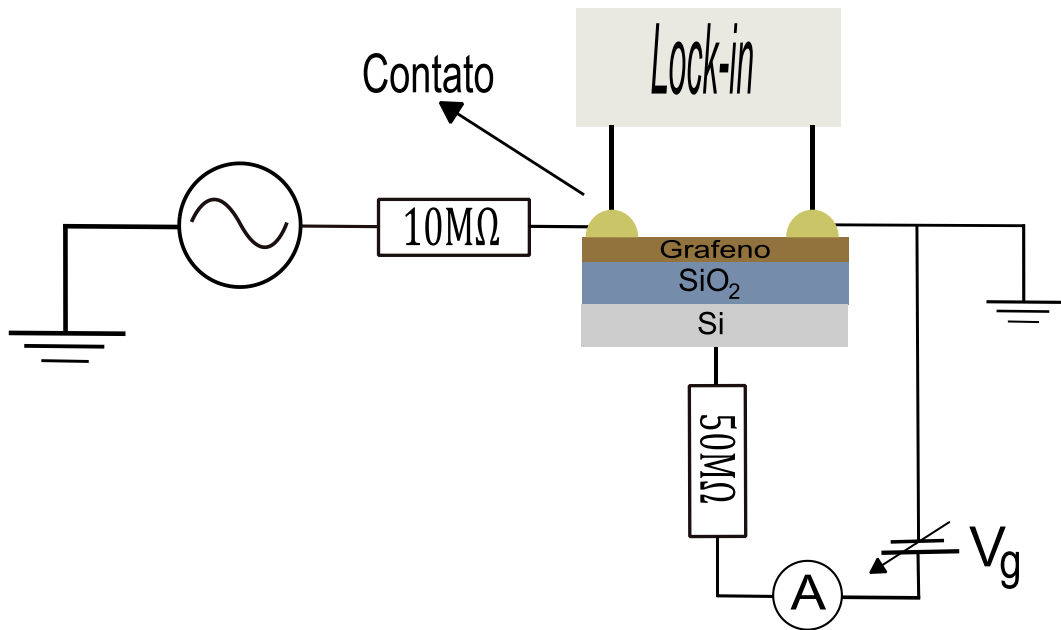


Figura 4.4: Esquema do circuito de medida.

Foi feita a medida da condutividade em função da tensão de *gate* para a amostra de bicamada de grafeno decorada com o arranjo metálico periódico, e o resultado está mostrado na figura 4.5.

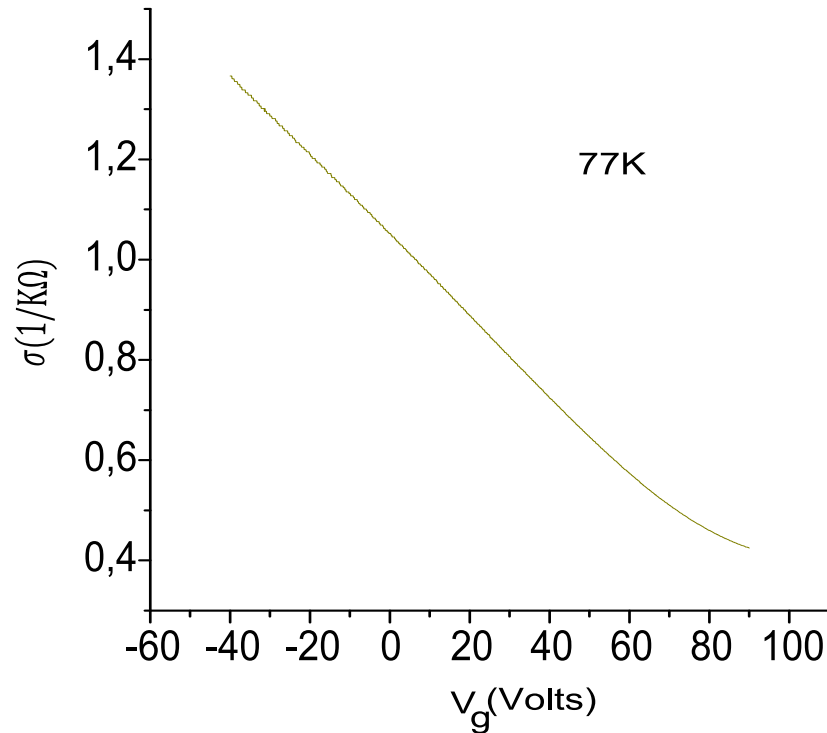


Figura 4.5: Curva da condutividade vs. tensão de *gate*, em um dispositivo de bicamada de grafeno, decorada com Cr/Au.

Baseando-se nas medidas acima, e sabendo o valor tabelado da constante de dielétrica do SiO<sub>2</sub> [6], a mobilidade dos portadores de carga na bicamada de grafeno decorada foi estimada como sendo  $\mu \sim 700 \text{ cm}^2/\text{V s}$ . O livre caminho médio característico do dispositivo foi estimado para uma densidade de portadores  $n \sim 7 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ , em  $L_m \sim 22 \text{ nm}$ , sendo que esse valor é menor do que os valores encontrados na literatura, que variam entre 150 nm e 1  $\mu\text{m}$  [45]. A diminuição do livre caminho médio dos portadores na bicamada decorada se justifica pelo aumento dos defeitos induzidos pela evaporação de Cr/Au sobre a bicamada de grafeno. O material evaporado aumenta o número de colisões sofridas pelos portadores de carga, diminuindo assim o caminho balístico entre colisões sucessivas.

## 4.4 Caracterização Óptica

Uma das principais formas de caracterização de camadas de grafeno é a Espectroscopia Raman [46]. Nessa técnica, um feixe de laser é incidido sobre o grafeno, e a informação espalhada é analisada [47]. O feixe espalhado inelasticamente carrega informação sobre os modos de vibração da rede do grafeno, e segue regras de seleção características para o grafeno e poucas camadas de grafeno [46]. A banda *G* é um pico acentuado em  $\sim 1584 \text{ cm}^{-1}$ ,

exclusivo materiais gráfiticos. Já a intensidade e forma das bandas  $D$  e  $D'$ , dependem da natureza da fonte de espalhamento [46].

Na figura 4.6, o espectro Raman da bicamada de grafeno decorada com Cr/Au, mostra uma intensificação das bandas  $D$  e  $D'$ , indicando a existência de defeitos induzidos. Demais efeitos ópticos das nanoestruturas produzidas neste trabalho estão sendo analisados pelo grupo de pesquisa em óptica e estrutura de materiais, do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

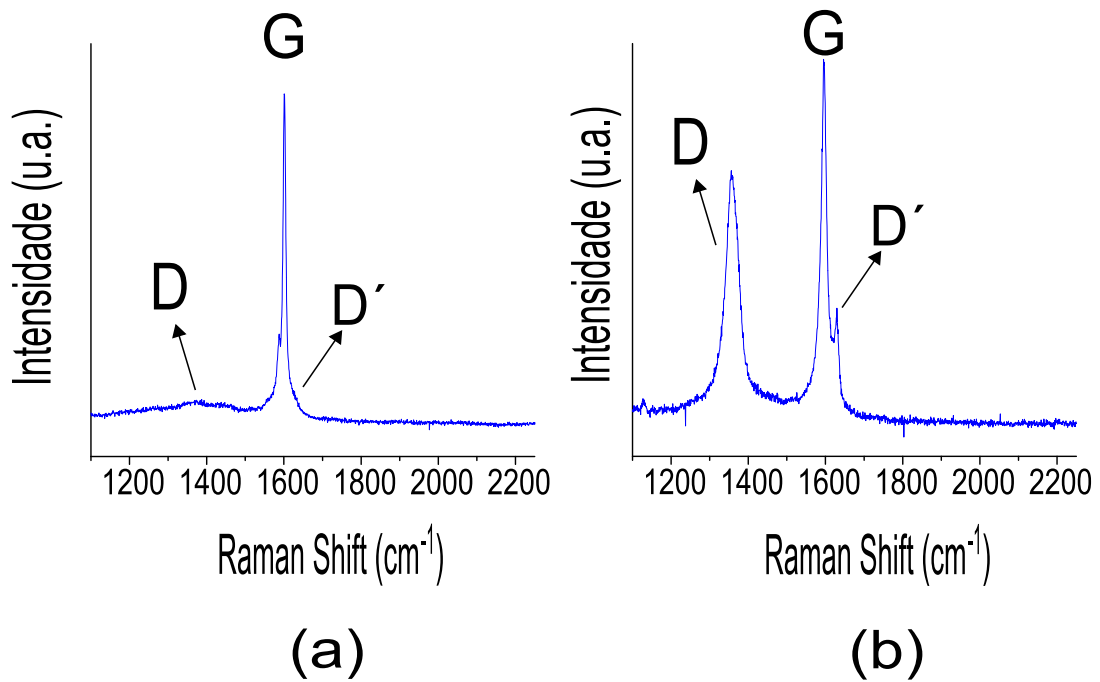


Figura 4.6: (a) Espectro Raman de bicamada de grafeno puro. (b) Espectro Raman de bicamada de grafeno decorada com partículas de Cr/Au, que passou pelos mesmos tratamentos da amostra do espectro (a).

# Capítulo 5

---

## Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram estudadas as propriedades de renormalização da velocidade de grupo dos portadores de carga no grafeno, na presença de diferentes potenciais modulados. Conforme sugerido por C. -H. Park *et al.* [21,22], a direção da velocidade de grupo dos portadores de carga do grafeno depende da direção e da periodicidade de um potencial externo com dimensões nanométricas. Esses resultados foram revisados e, nesta dissertação, mostramos que é esperada uma renormalização da velocidade de grupo, além das estudadas por C. -H. Park *et al.*, para um potencial com periodicidade hexagonal.

A alumina com poros vazados e auto-organizados foi usada como máscara de evaporação, para a produção de um dispositivo com uma rede periódica de nanoestruturas sobre uma bicamada de grafeno esfoliado. O padrão evaporado formou uma rede hexagonal organizada de nanocilindros de Cr/Au sobre uma bicamada de grafeno, com periodicidade da ordem de  $98 \pm 6$  nm e diâmetro médio dos poros de  $75 \pm 7$  nm. Segundo estudos experimentais [28], o diâmetro e espaçamento dos poros da alumina podem ser ajustados e, a partir dos cálculos exibidos no presente trabalho, nós sugerimos o uso da alumina na produção de um potencial modulado sobre o grafeno.

Outra forma de se controlar a intensidade do potencial em uma periodicidade hexagonal é fabricando um *top-gate* sobre o grafeno. Para isso, propomos usar a alumina como dielétrico entre o grafeno e uma camada de metal evaporado sobre ela (figura 5.1). Essa disposição do *top-gate* permite controlar a posição do nível de Fermi localmente, aplicando uma tensão externa de *gate*  $V_g$  [23,24].

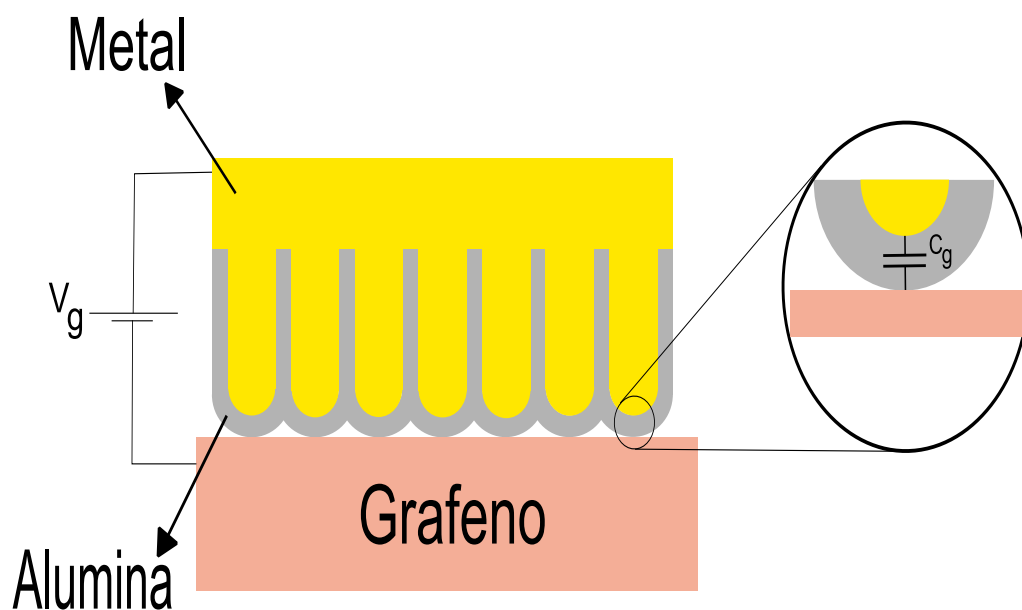


Figura 5.1: Proposta de *top-gate* modulado, usando a alumina porosa como isolante entre uma camada metálica e o grafeno. Em destaque, a alumina separando o metal do grafeno, formando um capacitor  $C_g$ .

A alumina porosa, além de ser útil na produção de nanoestruturas por evaporação, se aplica na produção de diversas outras estruturas nanométricas, como: nanocavidades, nanotubos e nanofios [48,49,50]. A literatura descreve outros métodos, além da evaporação, que podem ser utilizados na fabricação de nanoestruturas a partir da alumina, como por exemplo, eletrodeposição e CVD [48,49].

Como uma perspectiva deste trabalho, sugerimos usar a técnica de acoplamento indutivo com bobinas *on-chip* [51], para analisarmos a distribuição de corrente na superfície de um grafeno puro, e na superfície de um grafeno decorado, ambos fabricados sobre o mesmo substrato (figura 5.2). Na técnica de acoplamento indutivo, uma bobina é fabricada por litografia óptica próxima ao canal onde flui uma corrente externa alternada, com valores conhecidos de amplitude e frequência. A tensão induzida na bobina, segundo a lei de Faraday, depende da intensidade, da frequência e, principalmente, da distribuição de corrente sobre o canal.



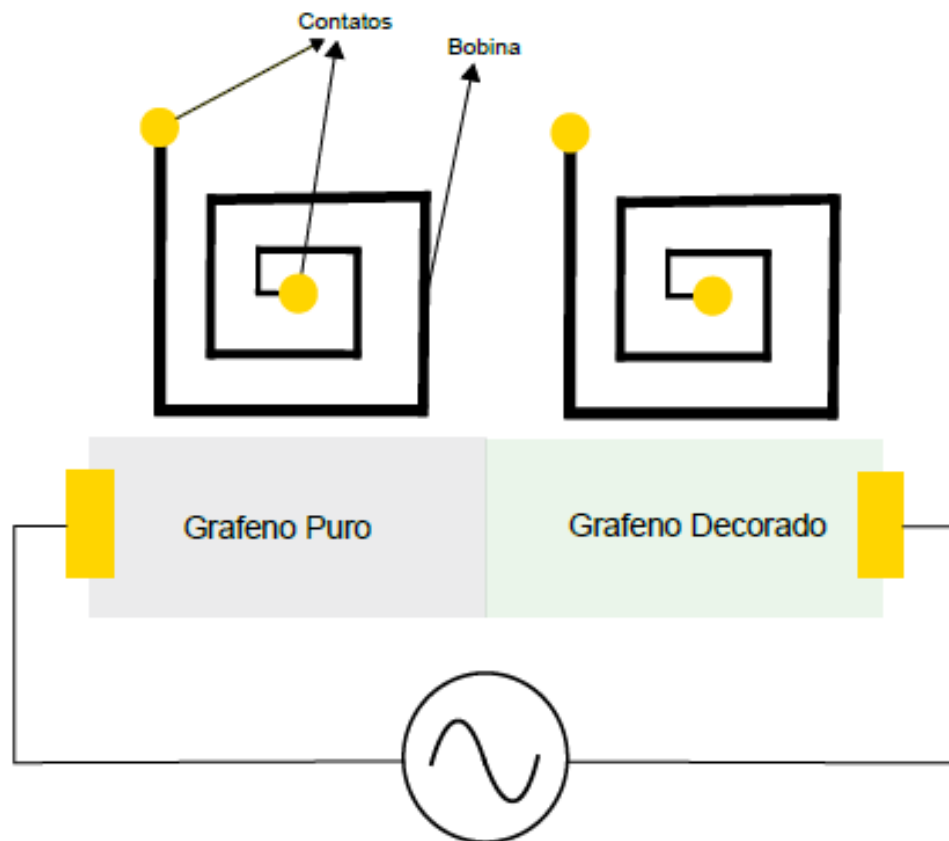


Figura 5.2: Ilustração do dispositivo sugerido para análise da distribuição de corrente em uma amostra com uma parte decorada com metal e outra sem metal.

Outra perspectiva de aplicação das amostras produzidas neste trabalho é no estudo da intensificação do sinal Raman, em um efeito conhecido como SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) [52]. Apesar de o efeito SERS ser amplamente estudado a mais de 30 anos, sua explicação exata ainda é discutida [52]. O grafeno decorado com nanoestruturas metálicas, como o exibido neste trabalho, é apontado como um ótimo sistema para se analisar o efeito SERS [52].

# Apêndice A

---

## Propriedades do Grafeno

### A.1 Estrutura de Rede do Grafeno

Um vetor da rede recíproca pode ser escrito, no caso bidimensional, como:

$$\mathbf{J} = m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2 \quad (\text{A. 1})$$

Onde os vetores  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  são vetores primitivos da rede recíproca, que se relacionam com os vetores primitivos da rede real, da seguinte forma [26]:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (i, j = 1 \text{ ou } 2) \quad (\text{A. 2})$$

onde  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são os vetores primitivos da rede real:

$$\mathbf{R}_B = k\mathbf{a}_1 + l\mathbf{a}_2 \quad (\text{A. 3})$$

No grafeno, a distância entre átomos vizinhos vale  $1.42 \text{ \AA}$ , e seu parâmetro de rede é:

$$a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3} \times 1.42 \text{ \AA} \quad (\text{A. 4})$$

onde  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são os vetores primitivos da rede de real do grafeno [15] (Ver Figura 1.3).

Os vetores primitivos da rede recíproca, de acordo com a equação (A.2), são:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}\hat{x} + \frac{2\pi}{a}\hat{y} \quad \text{e} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}\hat{x} - \frac{2\pi}{a}\hat{y} \quad (\text{A. 5})$$

## A.2 Tight-Binding de Primeiros Vizinhos

De acordo com a figura 1.3, os átomos do sítio A estão relacionados com os átomos do sítio B, pelos seguintes vetores:

$$\boldsymbol{\tau}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{6}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \quad \boldsymbol{\tau}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{6}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{y} \quad \boldsymbol{\tau}_3 = -\frac{a\sqrt{3}}{3}\hat{x} \quad (A.6)$$

Assim, a localização dos átomos em todas as células unitárias do grafeno é dada por:

$$\mathbf{R}_B = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \text{ e } \mathbf{R}_A = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + \boldsymbol{\tau}_3 \Rightarrow \mathbf{R}_A = \mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_3 \quad (A.7)$$

Para um semicondutor em geral, a função de onda cristalina total pode ser escrita como uma combinação linear das funções de onda atômicas de cada orbital, em cada átomo da célula unitária, e então somada em todas as células do cristal [27].

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_i} \sum_m \sum_j B_{mj}(\mathbf{k}) \varphi_{mj}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (A.8)$$

Onde as somas em  $\mathbf{R}_i$  são feitas sobre todas as  $N$  células unitárias, a soma  $m$  sobre os diferentes orbitais  $\varphi_{mj}$  e a soma em  $j$  sobre os diferentes átomos na célula unitária.

Os elétrons no orbital  $2p_z$  de cada átomo de carbono no grafeno participam de suas principais propriedades elétricas, e serão os elétrons considerados neste cálculo. Como os dois átomos dentro da célula unitária são da mesma natureza, então  $m = 1$  [15]. Além do mais, o grafeno tem apenas dois átomos por célula unitária, de forma que  $j = 2$ .

De acordo com a figura 1.3, as  $N$  células unitárias são localizadas pelo vetor  $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_B$  que vai da origem até o átomo do tipo B, enquanto o átomo do tipo A, dentro de cada célula unitária, é localizado por  $\mathbf{R}_A = \mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_3$ :

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_B} \sum_j D_j(\mathbf{k}) \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_B) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} \quad (j = A, B) \quad (A.9)$$

E, de acordo com a equação (A.7),  $\mathbf{r}_A = \boldsymbol{\tau}_3$  e  $\mathbf{r}_B = \mathbf{0}$ , e a equação acima pode ser escrita como:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_B} D_A(\mathbf{k}) \varphi_A(\mathbf{r} - (\boldsymbol{\tau}_3 + \mathbf{R}_B)) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} + \sum_{\mathbf{R}_B} D_B(\mathbf{k}) \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} \quad (A.10)$$

Multiplicando o primeiro termo da equação acima por  $e^{-ik \cdot \tau_3} \cdot e^{ik \cdot \tau_3}$ , e redefinindo as constantes como  $\frac{C_A(\mathbf{k})}{\sqrt{N}} = D_A(\mathbf{k})e^{-ik \cdot \tau_3}$  e  $\frac{C_B(\mathbf{k})}{\sqrt{N}} = D_B(\mathbf{k})$ , podemos reescrever a equação acima como duas somas independentes em  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{R}_B$ :

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j C_j(\mathbf{k}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \text{ onde } \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_j} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) e^{ik \cdot \mathbf{R}_j} \quad (j = A, B) \quad (\text{A. 11})$$

A equação de auto-valor para a função de onda do grafeno é:

$$H\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

$$\Rightarrow E(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} = \frac{\sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} H_{jj'}}{\sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} S_{jj'}} \quad (\text{A. 12})$$

onde  $H_{jj'} = \langle \Phi_{j'} | H | \Phi_j \rangle$  é chamada de integral de transferência e  $S_{jj'} = \langle \Phi_{j'} | \Phi_j \rangle$  é chamada de integral de sobreposição. Para um valor fixo de  $\mathbf{k}$ , os parâmetros  $C_l^*$  são otimizados, de forma que minimizem o valor de energia  $E(\mathbf{k})$  [15]:

$$\frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial C_j^*} = \frac{\sum_{j'} C_{j'} H_{lj'}}{\sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} S_{jj'}} - \frac{\sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} H_{jj'}}{(\sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} S_{jj'})^2} \sum_{j'} C_{j'} S_{lj'} = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} H_{jj'} = \frac{\sum_{j'} C_{j'} H_{lj'} \sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} S_{jj'}}{\sum_{j'} C_{j'} S_{lj'}} \quad (\text{A. 13})$$

Substituindo em a equação (A. 13) na equação (A. 12), temos:

$$\sum_{j'} C_{j'} S_{lj'} E(\mathbf{k}) = \sum_{j'} C_{j'} H_{lj'} \Rightarrow \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = E(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (\text{A. 14})$$

A equação acima é reescrita como:

$$H\mathbf{C} = E(\mathbf{k})S\mathbf{C}, \text{ onde } H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}, S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix}, \mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (\text{A. 15})$$

Os vetores  $\mathbf{C}$  serão não nulos apenas quando:

$$\det(H - E(\mathbf{k})S) = 0 \quad (\text{A. 16})$$

Vamos calcular os elementos de matriz:

$$H_{jj'} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_j, \mathbf{R}'_{j'}} e^{ik \cdot (\mathbf{R}'_{j'} - \mathbf{R}_j)} \langle \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | H | \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_{j'}) \rangle \quad (\text{A. 17})$$

Na aproximação descrita aqui, consideram-se apenas as interações dos átomos com os seus primeiros vizinhos, ou seja, para  $j = j'$ :

$$\langle \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | H | \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_{j'}) \rangle = \begin{cases} \varepsilon_{2p_z} & \text{para } \mathbf{R}_j = \mathbf{R}'_{j'} \\ \sim 0 & \text{para } \mathbf{R}_j \neq \mathbf{R}'_{j'} \end{cases} \quad (\text{A.18})$$

Assim,

$$H_{AA} \cong \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A = \mathbf{R}'_A} \varepsilon_{p_z} = \varepsilon_{p_z} \quad \text{e} \quad H_{BB} \cong \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_B = \mathbf{R}'_B} \varepsilon_{p_z} = \varepsilon_{p_z} \quad (\text{A.19})$$

Agora, vamos considerar a interação entre átomos dos tipos  $A$  e  $B$ . Nos termos de transferência, vamos considerar também apenas a interação de um átomo com os seus três primeiros vizinhos. De acordo com a figura 1.3,

$$\langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_B) \rangle = \begin{cases} -\gamma_0 & \mathbf{R}'_B = \mathbf{R}_A - \boldsymbol{\tau}_l, l = 1,2,3 \\ \sim 0 & \mathbf{R}'_B \neq \mathbf{R}_A - \boldsymbol{\tau}_l, l = 1,2,3 \end{cases} \quad (\text{A.20})$$

$$\langle \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) | H | \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_A) \rangle = \begin{cases} -\gamma_0 & \mathbf{R}'_A = \mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_l, l = 1,2,3 \\ \sim 0 & \mathbf{R}'_A \neq \mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_l, l = 1,2,3 \end{cases} \quad (\text{A.21})$$

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}'_B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'_B - \mathbf{R}_A)} \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_B) \rangle \\ &\cong \frac{-\gamma_0}{N} \sum_{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}'_B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'_B - \mathbf{R}_A)} \delta_{\mathbf{R}'_B, \mathbf{R}_A - \boldsymbol{\tau}_l} = \frac{-\gamma_0}{N} N \sum_l e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_l} = -\gamma_0 \sum_l e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_l} = \gamma_0 g(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

$$\text{onde } g(\mathbf{k}) = \sum_l e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_l}$$

Como  $H$  é Hermitiano:

$$H_{BA} = H_{AB}^* = -\gamma_0 \sum_l e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_l} \quad (\text{A.23})$$

Por simplicidade, vamos considerar que os estados de átomos diferentes não se sobrepõem, ou seja:

$$\langle \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_{j'}) \rangle = \begin{cases} 1 & \mathbf{R}_j = \mathbf{R}'_{j'}; j = j' \\ \sim 0 & \text{caso contrario} \end{cases} \quad (\text{A.24})$$

Assim, o termo de sobreposição fica:

$$\begin{aligned}
S_{jj'} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'_{j'} - \mathbf{R}_j)} \langle \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_{j'}) \rangle \\
\Rightarrow S_{AA} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}'_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'_A - \mathbf{R}_A)} \delta_{\mathbf{R}'_A, \mathbf{R}_A} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} 1 = 1
\end{aligned} \tag{A.25}$$

Da mesma forma,  $S_{BB} = 1$ . Vamos aproximar os termos  $S_{AB}$  e  $S_{BA}$  como nulos.

Com os resultados acima, o Hamiltoniano e a matriz de sobreposição se escrevem como:

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{p_z} & -\gamma_0 g \\ -\gamma_0 g^* & \varepsilon_{p_z} \end{pmatrix}, \quad S = I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A.26}$$

Assim, de acordo com a equação A.16:

$$\det \begin{pmatrix} \varepsilon_{p_z} - E(\mathbf{k}) & -\gamma_0 g \\ -\gamma_0 g^* & \varepsilon_{p_z} - E(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = 0 \tag{A.27}$$

Substituindo  $\boldsymbol{\tau}_1$ ,  $\boldsymbol{\tau}_2$  e  $\boldsymbol{\tau}_3$  em  $g(\mathbf{k})$ :

$$\begin{aligned}
g(\mathbf{k}) &= \left( e^{\frac{ik_x a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-\frac{ik_x a}{2\sqrt{3}}} \cos \frac{k_y a}{2} \right) \Rightarrow |g(\mathbf{k})|^2 = 1 + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{\sqrt{3} k_x a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} \\
\Rightarrow (\varepsilon_{p_z} - E(\mathbf{k}))^2 &= \gamma_0^2 \left( 1 + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{\sqrt{3} k_x a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} \right)
\end{aligned} \tag{A.28}$$

Dessa forma, energia relativa ao nível  $2p_z$  é:

$$\boxed{E(\mathbf{k}) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{\sqrt{3} k_x a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}} \tag{A.29}$$

### A.3 O Hamiltoniano Efetivo Próximo ao Ponto $K$ :

Na figura 1.3, o ponto  $K$  tem coordenadas:

$$\mathbf{K} = -\frac{4\pi}{3a}\hat{y} \quad (\text{A. 30})$$

Para vetores de onda  $\mathbf{k} = \boldsymbol{\kappa} + \mathbf{K}$ , onde  $|\boldsymbol{\kappa}|a \ll 1$ , ou seja, para vetores de onda muito próximos ao ponto  $K$ , a aproximação em primeira ordem dos elementos de matriz do Hamiltoniano fornece:

$$H_{AB} = -\gamma_0 \left( e^{\frac{i\kappa_x a}{\sqrt{3}}} + 2e^{\frac{i\kappa_x a}{2\sqrt{3}}} \cos \frac{a}{2} \left( \kappa_y - \frac{4\pi}{3a} \right) \right) \cong \gamma(-i\kappa_x - \kappa_y) \text{ onde } \gamma = \frac{\sqrt{3}a}{2}\gamma_0 \quad (\text{A. 31})$$

De acordo com a equação (A. 29), o Hamiltoniano efetivo próximo ao ponto  $K$ , relativo ao nível  $2p_z$ , é:

$$H_K = \begin{pmatrix} 0 & H_{AB} \\ H_{BA} & 0 \end{pmatrix} \approx \gamma \begin{pmatrix} 0 & -i\kappa_x - \kappa_y \\ i\kappa_x - \kappa_y & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A. 32})$$

Os auto-estados do Hamiltoniano acima são da forma de espinores:

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \langle \mathbf{r} | \boldsymbol{\kappa} \rangle \otimes |\chi\rangle = e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (\text{A. 33})$$

Dessa forma, aplicando o Hamiltoniano (A. 32) na equação (A. 33), temos:

$$\begin{aligned} H_K e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} &= E e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (\text{A. 34}) \\ \Rightarrow H_K e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} &= \gamma \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \\ &= \gamma \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \left( \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \partial_x e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \partial_y e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \right) \\ &= \gamma \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \left( \begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix} \kappa_x + \begin{pmatrix} -ib \\ ia \end{pmatrix} \kappa_y \right) e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} = E e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \begin{pmatrix} -b(\kappa_x - \kappa_y i) i \\ a(\kappa_x + \kappa_y i) i \end{pmatrix} &= \alpha \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \text{ onde } \alpha = \frac{E}{\gamma} \quad (\text{A. 35}) \end{aligned}$$

Resolvendo a equação acima para  $b$ , temos:

$$-ib = \frac{\alpha a}{\kappa_x - \kappa_y i} = \frac{a(\kappa_x + \kappa_y i)}{\alpha} \quad (\text{A.36})$$

$$\Rightarrow E_{s,k} = s\gamma|\boldsymbol{\kappa}| \text{ e } \psi_{s,k}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | s, \boldsymbol{\kappa} \rangle = \frac{e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ is e^{i\theta_{\boldsymbol{\kappa}}} \end{pmatrix} \text{ onde } s = \pm 1 \quad (\text{A.37})$$

A velocidade de grupo dos portadores no grafeno, de acordo com a sua dispersão de energia, vale:

$$\mathbf{v}_{s,k} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_{s,k} = \frac{s\gamma}{\hbar} \hat{\boldsymbol{\kappa}} \quad (\text{A.38})$$

Assim, a velocidade de grupo no grafeno tem modulo constante  $v_F$ , e sempre esta na direção do vetor de onda  $\hat{\boldsymbol{\kappa}}$ . Dessa forma, temos:

$$\gamma = \hbar v_F \quad (\text{A.39})$$

Cálculo da energia de Fermi

$$n = \frac{g_v g_s}{(2\pi)^2} \int_{T=0K} 1 d^2k = \frac{4}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} \int_0^{2\pi} k dk d\varphi = \frac{k_F^2}{\pi} \Rightarrow E_F = s\hbar v_F k_F = s\hbar v_F \sqrt{n\pi} \quad (\text{A.40})$$

onde  $g_s = 2$  é a degenerescência de spin e  $g_v = 2$  é a degenerescência de vale, que vale dois porque no grafeno existem os vales  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$ . O termo  $\gamma_0 \approx 3 \text{ eV}$ , de forma que a velocidade de Fermi é aproximadamente  $10^6 \text{ m/s}$ .



# Apêndice B

## Renormalização da Velocidade de Grupo

A renormalização da velocidade de grupo dos portadores de carga no grafeno é uma de suas características mais promissoras para aplicações em nanoeletrônica [21]. No capítulo 2 foram exploradas as propriedades do grafeno sob um potencial externo. Nesse apêndice, nós estabelecemos o apoio matemático para os resultados mostrados no texto.

O potencial externo pode ser escrito como uma expansão em série de Fourier da seguinte forma [26]:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} V(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (B.1)$$

O efeito do potencial externo perturbativo, aparece nos elementos de matriz como [21]:

$$\begin{aligned} \langle s, \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | s', \mathbf{k}' \rangle &= \int \psi_{s, \mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{s', \mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^2r \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{2} (1 + ss' e^{-i\theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}}) V(\mathbf{G}) \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{G}} \\ E_2 &= \sum_{s'} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{|\langle s, \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | s', \mathbf{k}' \rangle|^2}{E_{s, \mathbf{k}} - E_{s', \mathbf{k}'}} \end{aligned} \quad (B.2)$$

Mas,

$$\begin{aligned} |\langle s, \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | s', \mathbf{k}' \rangle|^2 &= \langle s, \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | s', \mathbf{k}' \rangle^* \langle s, \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | s', \mathbf{k}' \rangle \\ &= \left( \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{2} (1 + ss' e^{i\theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}}) V^*(\mathbf{G}) \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{G}} \right) \left( \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{2} (1 + ss' e^{-i\theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}}) V(\mathbf{G}) \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{G}} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{2} (1 + ss' \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}) |V(\mathbf{G})|^2 \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{G}} \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{G}'} (1 + ss' e^{i\theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}}) V^*(\mathbf{G}') \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{G}'} \sum_{\substack{\mathbf{G}'' \\ \mathbf{G}'' \neq \mathbf{G}'}} (1 + ss' e^{-i\theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}}) V(\mathbf{G}'') \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{G}''} \end{aligned} \quad (B.3)$$

onde  $\theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$  é o ângulo entre  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$ .

Ao inserir a equação. (B. 3) na equação(B. 2), o segundo termo se anula durante a soma em  $\mathbf{k}'$ , pois esse termo envolve duas deltas com argumentos distintos em  $\mathbf{k}'$ , e a correção de segunda ordem da energia fica:

$$E_2 = \sum_{s'} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{2} \frac{(1 + ss' \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}}) |V(\mathbf{G})|^2}{E_{s, \mathbf{k}} - E_{s', \mathbf{k}-\mathbf{G}}} \quad (B. 4)$$

A velocidade de grupo dos portadores de carga:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E = s v_F \hat{\mathbf{k}} + \frac{1}{2\hbar^2 v_F} \sum_{\mathbf{G}} |V(\mathbf{G})|^2 \sum_{s'} \nabla_{\mathbf{k}} \left( \frac{1 + ss' \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}}}{s|\mathbf{k}| - s'|\mathbf{k}-\mathbf{G}|} \right) \quad (B. 5)$$

Assim, a componente da velocidade de grupo na direção do vetor de onda é:

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \hat{\mathbf{k}} = s v_F \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}} + \frac{1}{2\hbar v_F} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} |V(\mathbf{G})|^2 \sum_{s'} \nabla_{\mathbf{k}} \left( \frac{1 + ss' \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}}}{s|\mathbf{k}| - s'|\mathbf{k}-\mathbf{G}|} \right) \cdot \hat{\mathbf{k}} \quad (B. 6)$$

Expandindo o termo dentro do somatório em  $s'$ , na equação acima, temos:

$$\begin{aligned} & \nabla_{\mathbf{k}} \left( \frac{(1 + ss' \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}})}{s|\mathbf{k}| - s'|\mathbf{k}-\mathbf{G}|} \right) \cdot \hat{\mathbf{k}} \\ &= \sum_{i=x,y} \frac{(s'|\mathbf{k}| - s|\mathbf{k}-\mathbf{G}|) \frac{\partial \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}}}{\partial k_i} - (1 + ss' \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}}) \left( s \frac{\partial |\mathbf{k}|}{\partial k_i} - s' \frac{\partial |\mathbf{k}-\mathbf{G}|}{\partial k_i} \right) \frac{k_i}{|\mathbf{k}|}}{(s|\mathbf{k}| - s'|\mathbf{k}-\mathbf{G}|)^2} \end{aligned} \quad (B. 7)$$

Considerando que  $|\mathbf{G}| \gg |\mathbf{k}|$ , os termos com  $s' = \pm 1$  isolados na equação se cancelam, de forma que:

$$\begin{aligned} v_k &= s v_F \\ & - \frac{s}{\hbar v_F} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} |V(\mathbf{G})|^2 \sum_{i=x,y} \frac{|\mathbf{k}-\mathbf{G}| \frac{\partial \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}}}{\partial k_i} + \frac{\partial |\mathbf{k}|}{\partial k_i} - \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} \frac{\partial |\mathbf{k}-\mathbf{G}|}{\partial k_i}}{|\mathbf{G}|^2} \frac{k_i}{|\mathbf{k}|} \end{aligned} \quad (B. 8)$$

As seguintes relações serão úteis a partir desse ponto:

$$\boxed{\theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} = \theta_{\mathbf{k}} - \theta_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}} \quad \boxed{\theta_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \tan^{-1} \frac{k_y - G_y}{k_x - G_x}} \quad \boxed{\theta_{\mathbf{k}} = \tan^{-1} \frac{k_y}{k_x}} \quad \boxed{\theta_{\mathbf{G}} = \tan^{-1} \frac{G_y}{G_x}}$$

$$\boxed{\theta_{-\mathbf{G}} = \theta_{\mathbf{G}} + \pi} \quad \boxed{\cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} = \cos \theta_{\mathbf{k}-\mathbf{G}, \mathbf{k}}} \quad \boxed{\sin \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} = -\sin \theta_{\mathbf{k}-\mathbf{G}, \mathbf{k}}}$$

$$\boxed{\frac{\partial |\mathbf{k}|}{\partial k_i} = \frac{k_i}{|\mathbf{k}|}} \quad \boxed{\frac{\partial |\mathbf{k}-\mathbf{G}|}{\partial k_i} = \frac{k_i - G_i}{|\mathbf{k}-\mathbf{G}|}}$$

$$\frac{\partial \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}}}{\partial k_x} = \frac{\partial \theta_{\mathbf{k}}}{\partial k_x} - \frac{\partial \theta_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}}{\partial k_x} = \frac{\partial \left( \tan^{-1} \frac{k_y}{k_x} \right)}{\partial k_x} - \frac{\partial \left( \tan^{-1} \frac{G_y}{G_x} \right)}{\partial k_x} = -\frac{k_y}{|\mathbf{k}|^2} + \frac{k_y - G_y}{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2}$$

$$\frac{\partial \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}}}{\partial k_y} = \frac{\partial \theta_{\mathbf{k}}}{\partial k_y} - \frac{\partial \theta_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}}{\partial k_y} = \frac{\partial \left( \tan^{-1} \frac{k_y}{k_x} \right)}{\partial k_y} - \frac{\partial \left( \tan^{-1} \frac{G_y}{G_x} \right)}{\partial k_y} = \frac{k_x}{|\mathbf{k}|^2} - \frac{k_x - G_x}{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2}$$

Resolvendo a soma em (B.8), temos:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=x,y} \frac{|\mathbf{k} - \mathbf{G}| \frac{\partial \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}}}{\partial k_i} + \frac{\partial |\mathbf{k}|}{\partial k_i} - \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} \frac{\partial |\mathbf{k} - \mathbf{G}|}{\partial k_i}}{|\mathbf{G}|^2} \frac{k_i}{|\mathbf{k}|} \\ &= -\frac{1}{|\mathbf{k}||\mathbf{G}|^2} \sum_{i=x,y} \left( |\mathbf{k} - \mathbf{G}| \sin \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} k_i \frac{\partial \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}}}{\partial k_i} - \frac{k_i^2}{|\mathbf{k}|} + \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} \frac{k_i(k_i - G_i)}{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|} \right) \\ &= -\frac{1}{|\mathbf{k}||\mathbf{G}|^2} \left\{ |\mathbf{k} - \mathbf{G}| \sin \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} \left( -\frac{k_x k_y}{|\mathbf{k}|^2} + \frac{k_x(k_y - G_y)}{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2} + \frac{k_x k_y}{|\mathbf{k}|^2} - \frac{k_y(k_x - G_x)}{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2} \right) \right. \\ & \quad \left. - |\mathbf{k}| + \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} \left( \frac{k_x(k_x - G_x)}{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|} + \frac{k_y(k_y - G_y)}{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|} \right) \right\} \\ &= -\frac{1}{|\mathbf{k}||\mathbf{G}|^2} \left\{ \frac{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|}{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2} \sin \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} |\mathbf{k} \times (\mathbf{k} - \mathbf{G})| - |\mathbf{k}| + \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|} \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} (\mathbf{k} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{G})) \right\} \\ &= -\frac{1}{|\mathbf{k}||\mathbf{G}|^2} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|} \sin \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} |\mathbf{k}||\mathbf{k} - \mathbf{G}| \sin \theta_{\mathbf{k}-\mathbf{G}, \mathbf{k}} - |\mathbf{k}| \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|} \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} |\mathbf{k}||\mathbf{k} - \mathbf{G}| \cos \theta_{\mathbf{k}-\mathbf{G}, \mathbf{k}} \right\} \\ &= -\frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \{-\sin^2 \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} - 1 + \cos^2 \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}}\} = \frac{2 \sin^2 \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}}}{|\mathbf{G}|^2} \end{aligned} \quad (B.9)$$

Mas, no limite  $|\mathbf{G}| \gg |\mathbf{k}|$ , o vetor diferença  $\mathbf{k} - \mathbf{G} \rightarrow -\mathbf{G}$  e  $\sin^2 \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{G}} = \sin^2 \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}$ . Assim, a equação (B.8) pode ser escrita como:

$$\Rightarrow v_{\mathbf{k}} = s v_F - \frac{s}{v_F \hbar^2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} 2 |V(\mathbf{G})|^2 \frac{\sin^2 \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}}{|\mathbf{G}|^2} \quad (B.10)$$

# Apêndice C

## Grafeno sob Diferentes Potenciais

A renormalização da velocidade de grupo dos portadores no grafeno surge como um efeito de sua quiralidade [21,22], e nesse apêndice serão avaliadas algebricamente as velocidades de grupo dos portadores de carga para diferentes tipos de potenciais no grafeno.

### C.1 Potencial de Kroning-Penney

Vamos analisar a renormalização da velocidade de grupo dos portadores de carga na presença de um potencial de altura  $V_{1D}$ , periodicidade  $L$  e largura  $W$ :

$$V(x, y) = \begin{cases} V_{1D} & 0 < x < W \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (C.1)$$

O vetor primitivo da rede real da super-rede é:

$$\mathbf{a} = L\hat{x} \quad (C.2)$$

Dessa forma, o vetor primitivo da rede recíproca é:

$$\mathbf{b} = \frac{2\pi}{L}\hat{x} \Rightarrow \mathbf{G} = \frac{2\pi m}{L}\hat{x} \quad (C.3)$$

A expansão em série de Fourier do potencial 1D pode ser escrita como:

$$V(x) = \sum_{G \neq 0} V(G)e^{iGx} = 2 \sum_{G > 0} V(G) \cos Gx = 2 \sum_{m > 0} V(m) \cos\left(\frac{2\pi mx}{L}\right) \quad (C.4)$$

Usando o truque de Fourier, podemos encontrar a amplitude  $V(m)$ :

$$\begin{aligned} \int_{-L/2}^{L/2} V(x) \cos\left(\frac{2\pi m'x}{L}\right) dx &= 2 \sum_{m > 0} \int_{-L/2}^{L/2} V(m) \cos\left(\frac{2\pi mx}{L}\right) \cos\left(\frac{2\pi m'x}{L}\right) dx \\ &= 2 \sum_{m > 0} V(m) \frac{L}{2} \delta_{m,m'} = V(m')L \Rightarrow LV(m') = \int_{-W/2}^{W/2} V_{1D} \cos\left(\frac{2\pi m'x}{L}\right) dx \\ &= \frac{LV_{1D}}{\pi m'} \text{sen}\left(\frac{\pi m'W}{L}\right) \Rightarrow V(m) = \frac{V_{1D}}{\pi m} \text{sen}\left(\frac{\pi mW}{L}\right) \end{aligned} \quad (C.5)$$

Usando a equação (B.10), e sabendo que o vetor  $\mathbf{G}$  aponta na direção de  $\pm\hat{x}$  e que  $\sin^2 \theta_{\mathbf{k},\hat{x}} = \sin^2 \theta_{\mathbf{k},-\hat{x}}$ , podemos reescrever a renormalização da velocidade de grupo para o caso 1D como:

$$v_k = sv_F - \frac{2s}{\hbar^2 v_F} \sum_{\mathbf{G}>0} \frac{2|V(\mathbf{G})|^2}{|\mathbf{G}|^2} = sv_F - \left[ \frac{sV_{1D}^2 L^2}{\hbar^2 \pi^4 v_F} \sum_{m>0} \frac{1}{m^4} \sin^2 \left( \frac{m\pi W}{L} \right) \right] \sin^2 \theta_{\mathbf{k},\hat{x}} \quad (C.6)$$

## C.2 Grafeno “Não Quiral”

Vamos supor um grafeno fictício, sem quiralidade, ou seja, as funções de onda não apresentam a forma de espinores. Nesse caso, os elementos de matriz são:

$$\begin{aligned} \langle s, \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | s', \mathbf{k}' \rangle &= \int \psi_{s,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{s',\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^2r \\ &= \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}-\mathbf{G}} \end{aligned} \quad (C.7)$$

Mas,

$$\begin{aligned} |\langle s, \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | s', \mathbf{k}' \rangle|^2 &= \langle s, \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | s', \mathbf{k}' \rangle^* \langle s, \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | s', \mathbf{k}' \rangle \\ &= \left( \sum_{\mathbf{G}} V^*(\mathbf{G}) \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}-\mathbf{G}} \right) \left( \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}-\mathbf{G}} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} |V(\mathbf{G})|^2 \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V^*(\mathbf{G}') \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}-\mathbf{G}'} \sum_{\substack{\mathbf{G}'' \\ \mathbf{G}'' \neq \mathbf{G}'}} V(\mathbf{G}'') \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}-\mathbf{G}''} \end{aligned} \quad (C.8)$$

$$E_2 = \sum_{s'} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{|\langle s, \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | s', \mathbf{k}' \rangle|^2}{E_{s,\mathbf{k}} - E_{s',\mathbf{k}'}} = \frac{1}{\hbar v_F} \sum_{s'} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{|V(\mathbf{G})|^2 \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}-\mathbf{G}}}{s|\mathbf{k}| - s'|\mathbf{k}-\mathbf{G}|}$$

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \hat{\mathbf{k}} = sv_F \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}} + \frac{1}{\hbar^2 v_F} \sum_{\mathbf{G}} |V(\mathbf{G})|^2 \sum_{s'} \nabla_{\mathbf{k}} \left( \frac{1}{s|\mathbf{k}| - s'|\mathbf{k}-\mathbf{G}|} \right) \cdot \hat{\mathbf{k}}$$

$$\nabla_{\mathbf{k}} \left( \frac{(1 + ss' \cos \theta_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{G}})}{s|\mathbf{k}| - s'|\mathbf{k}-\mathbf{G}|} \right) \cdot \hat{\mathbf{k}} = - \sum_{i=x,y} \frac{\left( s \frac{\partial |\mathbf{k}|}{\partial k_i} - s' \frac{\partial |\mathbf{k}-\mathbf{G}|}{\partial k_i} \right) k_i}{(s|\mathbf{k}| - s'|\mathbf{k}-\mathbf{G}|)^2 |\mathbf{k}|}$$

$$= - \sum_{i=x,y} \frac{\left( s \frac{k_i}{|\mathbf{k}|} - s' \frac{(k_i - G_i)}{|\mathbf{k}-\mathbf{G}|} \right) k_i}{(s|\mathbf{k}| - s'|\mathbf{k}-\mathbf{G}|)^2 |\mathbf{k}|} \approx - \sum_{i=x,y} \frac{\left( s \frac{k_i}{|\mathbf{k}|} - s' \frac{(k_i - G_i)}{|\mathbf{k}-\mathbf{G}|} \right) k_i}{|\mathbf{G}|^2 |\mathbf{k}|}$$

$$= -\frac{1}{|\mathbf{k}||\mathbf{G}|^2} \left( \sum_{i=x,y} \left( s \frac{k_i}{|\mathbf{k}|} - s' \frac{(k_i - G_i)}{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|} \right) \frac{k_i}{|\mathbf{k}|} \right) \quad (C.9)$$

Inserindo a equação acima na equação (B.4), temos:

$$v_k = sv_F - \frac{s}{\hbar^2 v_F} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{2|V(\mathbf{G})|^2}{|\mathbf{G}|^2} \quad (C.10)$$

### C.3 Super-Rede Retangular

$$\mathbf{a}_1 = L_x \hat{x} \quad \text{e} \quad \mathbf{a}_2 = L_y \hat{y} \quad (C.11)$$

Assim, os vetor primitivos da rede recíproca valem:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{L_x} \hat{x} \quad \text{e} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{L_y} \hat{y} \Rightarrow \mathbf{G} = \frac{2\pi m}{L_x} \hat{x} + \frac{2\pi n}{L_y} \hat{y} \quad (C.12)$$

Da equação (B.1) podemos escrever o potencial como:

$$V(x, y) = \sum_m \sum_n V(m, n) e^{\frac{-i2\pi m}{L_x} x} e^{\frac{-i2\pi n}{L_y} y} \quad (C.13)$$

Usando o truque de Fourier podemos encontrar a amplitude  $V(m, n)$  a partir integrando dentro da célula primitiva da superrede, temos:

$$\begin{aligned} & \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} V(x, y) e^{\frac{i2\pi m'}{L_x} x} e^{\frac{i2\pi n'}{L_y} y} dx dy \\ &= \sum_m \sum_n V(m, n) \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} e^{\frac{-i2\pi(m-m')}{L_x} x} e^{\frac{-i2\pi(n-n')}{L_y} y} dx dy \\ &= \sum_m \sum_n V(m, n) L_x L_y \delta_{n, n'} \delta_{m, m'} = V(m', n') L_x L_y \end{aligned} \quad (C.14)$$

Vamos calcular a primeira integral na equação acima usando coordenadas esféricas:

$$\begin{aligned} & \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} V(x, y) e^{\frac{i2\pi m'}{L_x} x} e^{\frac{i2\pi n'}{L_y} y} dx dy \\ &= V_R \int_0^{d/2} \int_0^{2\pi} e^{\frac{i2\pi m'}{L_x} r \cos \varphi} e^{\frac{i2\pi n'}{L_y} r \sin \varphi} r d\varphi dr \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= V_R \int_0^{d/2} \int_0^{2\pi} e^{iG'(\cos \varphi \cos \beta + \sin \varphi \sin \beta)r} r d\varphi dr \\
&= V_R \int_0^{d/2} \int_0^{2\pi} e^{iG' \cos(\beta-\varphi)r} r d\varphi dr = V_R \int_0^{d/2} \int_{-\beta}^{2\pi-\beta} e^{iG' \cos \varphi r} r d\varphi dr \\
&= 2\pi V_R \int_0^{d/2} J_0(G'r) r dr = V_R \pi \frac{d}{G} J_1\left(G' \frac{d}{2}\right) \Rightarrow V(m, n) = \pi \frac{d}{G} J_1\left(G \frac{d}{2}\right) \frac{V_R}{L_x L_y} \quad (C.15)
\end{aligned}$$

onde  $\beta = \tan^{-1} \frac{G_y}{G_x}$

Assim,

$$\boxed{v_k = s v_F - \frac{s 2\pi^2 V_R^2 d^2}{\hbar^2 v_F L_x^2 L_y^2} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{G^4} J_1^2\left(\frac{Gd}{2}\right) \sin^2 \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}} \quad (C.16)$$

## C.4 Super-Rede Hexagonal

$$\mathbf{a}_1 = L \cos \alpha \hat{x} + L \sin \alpha \hat{y} \quad \text{e} \quad \mathbf{a}_2 = L \cos \alpha \hat{x} - L \sin \alpha \hat{y} \quad (C.17)$$

Dessa forma, os vetores primitivos da rede recíproca são:

$$\begin{aligned}
\mathbf{b}_1 &= \frac{\pi}{L \cos \alpha} \hat{x} + \frac{\pi}{L \sin \alpha} \hat{y} \quad \text{e} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\pi}{L \cos \alpha} \hat{x} - \frac{\pi}{L \sin \alpha} \hat{y} \\
\Rightarrow \mathbf{G} &= \frac{(m+n)\pi}{L \cos \alpha} \hat{x} + \frac{(m-n)\pi}{L \sin \alpha} \hat{y} \quad (C.18)
\end{aligned}$$

Da equação B.1 podemos escrever o potencial como:

$$V(x, y) = \sum_m \sum_n V(m, n) e^{-\frac{i(m+n)\pi}{L \cos \alpha} x} e^{-\frac{i(m-n)\pi}{L \sin \alpha} y} \quad (C.19)$$

Usando o truque de Fourier podemos encontrar a amplitude  $V(m, n)$  como:

$$\begin{aligned}
&\int_{-L \cos \alpha}^{L \cos \alpha} \int_{-L \sin \alpha}^{L \sin \alpha} V(x, y) e^{\frac{i(m'+n')\pi}{L \cos \alpha} x} e^{\frac{i(m'-n')\pi}{L \sin \alpha} y} dx dy \\
&= \sum_m \sum_n V(m, n) \int_{-L \cos \alpha}^{L \cos \alpha} e^{\frac{-i\pi((m+n)-(m'+n'))}{L \cos \alpha} x} dx \int_{-L \sin \alpha}^{L \sin \alpha} e^{\frac{-i\pi((m-n)-(m'-n'))}{L \sin \alpha} y} dy
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_m \sum_n V(m, n) 4 \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha L^2 \delta_{(m'+n', m+n)} \delta_{(m'-n', m-n)} \\
&= V(m', n') 4L^2 \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha \tag{C.20}
\end{aligned}$$

Vamos calcular a primeira integral na equação acima usando coordenadas polares:

$$\begin{aligned}
&\int_{-L \cos \alpha}^{L \cos \alpha} \int_{-L \sin \alpha}^{L \sin \alpha} V(x, y) e^{\frac{i(m'+n')\pi}{L \cos \alpha} x} e^{\frac{i(m'-n')\pi}{L \sin \alpha} y} dx dy \\
&= 2V_H \int_0^{d/2} \int_0^{2\pi} e^{\frac{i(m'+n')\pi}{L \cos \alpha} r \cos \varphi} e^{\frac{i(m'-n')\pi}{L \sin \alpha} r \sin \varphi} r d\varphi dr \\
&= 2V_H \int_0^{d/2} \int_0^{2\pi} e^{iG'(\cos \varphi \cos \beta + \sin \varphi \sin \beta)r} r d\varphi dr \\
&= 2V_H \int_0^{d/2} \int_{-\beta}^{2\pi-\beta} e^{iG' \cos \varphi r} r d\varphi dr \\
&= 4\pi V_H \int_0^{d/2} J_0(G'r) r dr = 2V_H \pi \frac{d}{G'} J_1\left(G' \frac{d}{2}\right) \tag{C.21}
\end{aligned}$$

onde  $\beta = \tan^{-1} \frac{G_y}{G_x}$

$$\Rightarrow V(m, n) = \pi \frac{d}{G} J_1\left(G \frac{d}{2}\right) \frac{V_H}{2 \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha L^2} \tag{C.22}$$

Assim, a velocidade de grupo renormalizada vale:

$$\boxed{v_k = s v_F - \frac{s 2\pi^2 V_H^2 d^2}{\hbar^2 v_F 4L^4 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha} \sum_{G \neq 0} \frac{1}{G^4} J_1^2\left(\frac{Gd}{2}\right) \sin^2 \theta_{k,G}} \tag{C.23}$$



# Referências Bibliográficas

---

- [1] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [2] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov e A. K. Geim, *Nature Phys.* **2**, 620 (2006).
- [3] G. W. Semenoff, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2449 (1984).
- [4] R. E. Peierls, *Ann. I. H. Poincare* **5**, 177 (1935).
- [5] J. A. Vables, G. D. T. Spiller e M. Hanbucken, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399 (1984).
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva e A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
- [7] Y. -M. Lin, K. A. Jenkins, A. V. Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer e P. Avouris, *Nano Lett.*, **9**, 422 (2009).
- [8] H. Shioyama, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 499 (2001).
- [9] L. M. Viculis, J. J. Mack e R. B. Kaner, *Science*, **299**, 1361 (2003).
- [10] T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger e G. Comsa, *Surf. Sci.*, **264**, 261 (1992).
- [11] A. J. van Bommel, J. E. Crombeen e A. van Tooren, *Surf. Sci.*, **48**, 463 (1975).
- [12] A. Ouerghi, R. Belkhou, M. Marangolo, M. G. Silly, S. El Moussaoui, M. Eddrief, L. Largeau, M. Portail e F. Sirotti, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 161905 (2010).
- [13] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. -S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y. -J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J. -H. Ahn, B. H. Hong e S. Iijima, *Nature Nanotechnology*, **5**, 574 (2010).
- [14] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth e A. K. Geim, *Applied Physics Letters*, **91**, 063124 (2007).

- [15] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998)
- [16] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov e A. K. Geim., *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 109 (2009).
- [17] A. K. Geim e K. S. Novoselov, *Nature Mater.*, **6**, 183 (2007).
- [18] B. Partoens e F. M. Peeters, *Phys. Rev. B*, **74**, 075404, (2006).
- [19] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim e H. L. Stormer, *Solid State Communi.*, **146**, 351 (2008).
- [20] E. McCann e V. I. Fal'ko, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 086805 (2006).
- [21] C. -H. Park, L. Yang, Y. -W. Son, M. L. Cohen e S. G. Louie, *Nature Physics*, **4**, 213 (2008).
- [22] C. -H. Park, Y. -W. Son, L. Yang, M. L. Cohen e S. G. Louie, *Nano Letters*, **8**, 2920 (2008).
- [23] J. R. Williams, L. DiCarlo e C. M. Marcus, *Science*, **317**, 638 (2007).
- [24] B. Huard, J. A. Sulpizio, N. Stander, K. Todd, B. Yang e D. Goldhaber-Gordon, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 236803 (2007).
- [25] T. Ando e T. Nakanishi, *J. Phys Soc. Jpn.*, **67**, 1704 (1998).
- [26] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Quarta Edição (1989).
- [27] J. Singh, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor*, Cambridge University Press, Primeira Edição (2003).
- [28] F. Keller, M. S. Hunter e D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953).
- [29] H. Masuda e K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
- [30] R. C. Furneaux, G. E. Thompson e G. C. Wood, *Corrosion Science*, **18**, 853 (1978).
- [31] Z. X. Su e W. Z. Zhou, *Adv. Mat.*, **20**, 3663 (2008).

- [32] F. Li., L. Zhang e R. M. Metzger, *Chem. Mater.*, **10**, 2470 (1998).
- [33] T. Valand e K. E. Heusler, *J Electroanal Chem*, **71**, 149 (1983).
- [34] G. Bailey e G. C. Wood, *Trans. Inst. Metal. Finish.*, **52**, 187 (1974).
- [35] G. E. Thompson e G. C. Wood, *Nature*, **290**, 230 (1981).
- [36] V. P. Parkhutik e V. I. Shershulsky, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **25**, 1258 (1992).
- [37] O. Jessensky, F. Müller e U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173 (1998).
- [38] K. M. Song, J. Park e S. W. Ryu, *J. Nanosci. Nanotechnol*, **7**, 4206 (2007).
- [39] P. D. Siqueira, *Fabricação e caracterização de estruturas auto-organizadas de nanoporos de alumina*, Universidade Federal de Minas Gerais, Relatório de Iniciação Científica Apresentado ao CNPq (2004).
- [40] C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **8**, 1739 (1996).
- [41] D. Routkevitch, A. A. Tager, J. Haruyama, D. Almawlawi, M. Moskovits e J. M. Xu, *IEEE Trans. Electron Devices*, **40**, 1646 (1996).
- [42] Y. Ren, S. Chen, W. Cai, Y. Zhu, C. Zhu e R. S. Ruoff, *Applied Physics Letters*, **97**, 053107 (2010).
- [43] D. R. Miquita, *Fabricação e Teste de Dispositivos Semicondutores*, monografia de graduação, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil (2001).
- [44] R. E Willians, *Gallium Arsenide Processing Techniques*, Artech House, Inc. Dedham (1985).
- [45] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer e P. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 096802 (2008)
- [46] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth e A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401 (2006).
- [47] C. V. Raman e K. S. Krishnan, *Nature*, **121**, 501 (1928).

- [48] Y. C. Sui, B. Z. Cui, R. Guardián, D. R. Acosta, L. Martínez e R. Perez, *Carbon*, **40**, 1011 (2002).
- [49] A. Vlad, M. Mátéfi-Tempfli, S. Faniel, V. Bayot, S. Melinte, L. Piraux e S. Mátéfi-Tempfli, *Nanotechnology*, **17**, 4873 (2006).
- [50] H. Asoh, K. Sasaki, S. Ono, *Electrochemistry Communications*, **7**, 953 (2005)
- [51] J. S. Soares, *Acoplamento Indutivo com Bobinas On-Chip*, dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 2007.
- [52] F. Schedin, E. Lidorikis, A. Lombardo, V. G. Kravets, A. K. Geim, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov e A. C. Ferrari, *ACS Nano*, **4**, 5617 (2010).