

Jorge Luis Huamaní Correa

**Estrutura Eletrônica e Propriedades de
Transporte Quântico em Nanoestruturas de
Grafeno e Siliceno**

Brasil

Março de 2014

Jorge Luis Huamaní Correa

Estrutura Eletrônica e Propriedades de Transporte Quântico em Nanoestruturas de Grafeno e Siliceno

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Fanyao Qu

Brasil

Março de 2014

*Este trabalho é dedicado a meus pais Efraín e Delmira e a
meus irmãos César e Carolina.*

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade de
Brasília. Acervo 1015480.

Humaní Correa, Jorge Luis.
H874e Estrutura eletrônica e propriedades de transporte
quântico em nanoestruturas de grafeno e siliceno /
Jorge Luis Humaní Correa. -- 2014.
90 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília,
Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em
Física, 2014.
Inclui bibliografia.
Orientação: Qu Fanyao.

1. Grafeno. 2. Siliceno. I. Qu, Fanyao. II. Título.

CDU 541.67

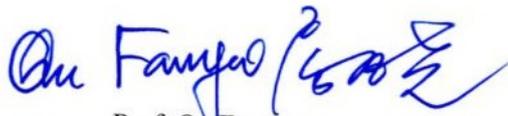
“Estrutura eletrônica e as propriedades de transporte quântico em nanoestruturas de grafeno e siliceno”

Por

Jorge Luis Huamaní Correa

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada por:


Prof. Qu Fanyao
IF/UnB


Prof. Victor Lopez Richard
UFSCar


Prof. Ginetom Souza Diniz
IF/UnB

Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela minha existência, e por me guiar em cada etapa da minha vida.

À minha família por seu apoio incondicional, e especialmente à minha mãe Delmira, meu pai Efraín, e a meus irmãos Carolina e César pela confiança e preocupação em todos os momentos importantes da minha vida. Espero que possamos compartilhar ainda muitos triunfos e alegrias juntos.

Ao Professor Dr. Fanyao Qu, meu orientador, pela sua disponibilidade, paciência e discussão no decorrer deste trabalho.

Ao Professor Dr. Ginetom Diniz, por sua paciência, por seus conselhos, ademais de que sem sua orientação este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Professor Dr. Leonardo Villegas por sua amizade e paciência durante o tempo de meu mestrado.

Aos professores do Instituto de Física que sempre estiveram presentes para me orientar e responder as minhas dúvidas.

Agradeço ao Mestre Marcos Guassi por sua orientação nos algoritmos computacionais, e a discussão dos resultados.

Agradeço aos amigos da pós-graduação, com os quais compartilhei momentos muito agradáveis, em especial a Marcos, Lizbet, Júnior, Thiago, José, Neymar, Ana, Fermín, Marly, Ernesto, Juan, Adriele, Arturo. Da mesma forma, aos amigos que conheci em Brasília, em especial a Jesus, Tereza, Júlio, Paulo, José C.

Agradeço a Lenne Queiroz por seu apoio e amizade fazendo-me sentir que não estou tão longe de casa.

E finalmente, à CAPES pela concessão da bolsa de estudos para realizar o mestrado.

Saber más, es ser más libre
(César Vallejo)

Resumo

Neste trabalho apresentamos um estudo sistemático sobre as estruturas eletrônicas de novos materiais bidimensionais - Grafeno e Siliceno. Efeitos de interações spin-órbita, *strain* uniaxial e potencial elétrico sobre as estruturas eletrônicas de grafeno, siliceno e suas correspondentes nanofitas foram investigadas através de cálculos de *tight-binding*. Encontramos que o *strain* induz a mudanças nos pontos de Dirac e uma distorção da primeira zona de Brillouin. Como resultado, o *strain* possibilita o aparecimento de *gaps* nos pontos de Dirac K e K' e modula a estrutura de banda do siliceno em outros pontos k da rede recíproca. A intensidade dos efeitos de *strain* dependem fortemente da direção de aplicação do *strain*. Em adição, potenciais do tipo *staggered* pode ser utilizado para controlar estados de spin polarizado. A combinação de efeitos de spin-órbita intrínseco e campos externos aplicados podem induzir uma transição de fase topológica na nanofita de siliceno. Também realizamos um estudo sobre o transporte eletrônico de nanofitas de siliceno pelo método das funções de Green e fórmula de Landauer-Bütikker. A densidade de estados e condutância calculadas mostram a existência de estados de borda de energia zero para nanofitas do tipo *zigzag*, que são consideravelmente afetados por efeitos de spin-órbita. Nossos resultados demonstram a grande aplicabilidade dessas nanoestruturas em dispositivos baseados no grau de liberdade do spin do elétron, na denominada spintrônica.

Palavras-chave: Grafeno, Siliceno, material bidimensional, isolante topológico, efeito spin-Hall quântico, modelo de Tight-binding, Formalismo das Funções de Green.

Abstract

We have performed a systematic study on the electronic structures of novel two-dimensional materials – Graphene and Silicene. Effects of spin-orbit interactions (SOI), uniaxial strain and staggered potential on electronic structures of graphene, silicene and their correspondent nanoribbons have been investigated by means of tight-binding calculation. We found that the strain induces shifts of Dirac points and a distortion of the first Brillion zone. As a result, an applied tensile strain opens gaps at Dirac points K and K' and modulates the band structure of silicene in other k -points. The magnitude of these strain effects depends strongly on direction of applied strain. In addition, staggered potential can be used to control both the band gap and the polarized spin-states. Furthermore, the combination of SOI and applied external fields may drive the silicene nanoribbon to a topological phase transition. On the other hand, we have also carried out study on the electronic transport of silicene nanoribbons by using the Green's function method and Landauer-Büttiker formula. The density of states and conductance clearly show an existence of the zero-energy edge states for zigzag nanoribbons, which are considerably affected by SOI. Our results demonstrate the feasibility of these nanostructures in devices based on the spin degree of freedom of the electron, in the so-called spintronics.

Key-words: Graphene, Silicene, two-dimensional system, topological insulator, quantum spin Hall effect, Tight-binding model, Green's function Formalism.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Alótropos do Carbono.	17
Figura 2 – Representação da Hibridização sp^2 no átomo de carbono.	18
Figura 3 – Representação da Hibridização sp^3 no átomo de carbono.	18
Figura 4 – Folha de grafeno formando redes hexagonais de átomos de carbono, as ligações entre átomos são as forças de Van der Walls.	18
Figura 5 – a) Rede hexagonal do grafeno, mostrando os sítios A e B , formando a célula unitária (em azul) e os vetores δ_j ($j=1,\dots,3$), enumerando os primeiros vizinhos b) Rede recíproca, onde são mostrados os pontos de alta simetria (Γ , M e K), assim como os vetores da rede recíproca b_1 e b_2	22
Figura 6 – Dispersão eletrônica na rede hexagonal do grafeno. Mediante um <i>zoom</i> no ponto K , pode-se observar que as bandas de valência e condução se tocam, formando o cone de Dirac (NETO et al., 2009).	23
Figura 7 – As bandas de valência e condução se tocam nos pontos K e K' , onde aparecem os seis cones de Dirac.	25
Figura 8 – Estrutura de bandas de grafeno usando um modelo <i>tight-binding</i> não-ortogonal, Os parâmetros para esta figura estão dados em Tabela 2	27
Figura 9 – Estrutura hexagonal do Siliceno <i>buckled</i> , observe-se que os átomos A (vermelho) se encontram acima dos átomos B (azul), ver texto para mais informação.	28
Figura 10 – Definimos o ângulo θ entre a distancia Si-Si e a coordenada Z normal ao plano. Quando $\theta = \frac{\pi}{2}$ recuperamos o plano do grafeno	29
Figura 11 – Estrutura de bandas de siliceno <i>buckled</i> , usando um modelo <i>tight-binding</i> ortogonal. Observe que as bandas π se tocam no ponto K . Os parâmetros para esta figura estão dados em Tabela 3	31
Figura 12 – Síntese de nanofitas sobre superfícies de prata (Ag). Tomada de (BRUM-FIEL, 2013)	35
Figura 13 – Configuração de nanofitas <i>zigzag</i> (a) e <i>armchair</i> (b). Definimos a célula unitária m como uma caixa de linha tracejada para ambas estruturas.	36
Figura 14 – Estrutura de bandas para diferentes larguras de nanofitas <i>zigzag</i> de siliceno, observe-se como a banda plana aumenta quando a largura cresce.	36
Figura 15 – Estrutura de bandas para diferentes larguras de nanofitas <i>armchair</i> de siliceno, observe que as nanofitas com $N_a = 15$ (a) e $N_a = 16$ (b) apresentam caráter semicondutor, enquanto que a nanofita com $N_a = 17$ (c) apresenta caráter metálico.	37

Figura 16 – Esquema de uma tensão aplicada no siliceno em uma direção arbitrária. A rede do siliceno por ser tomada em relação aos eixos $x - y$ ou $x' - y'$, que diferem entre si por uma inclinação de ângulo ϕ . Adaptada de (PEREIRA; NETO; PERES, 2009).	39
Figura 17 – Representação da aplicação de <i>strain</i> uniaxial na rede hexagonal no espaço recíproco. Rede hexagonal antes da deformação (linha contínua) e rede hexagonal com deformação (linha tracejada).	40
Figura 18 – Estrutura de bandas de siliceno sem <i>strain</i> (a) e com <i>strain</i> aplicado ao longo da direção <i>zigzag</i> ($\phi = 0$). Observe a abertura de um <i>gap</i> no ponto K	40
Figura 19 – Estrutura de bandas de siliceno para $\nu = 0.10$ (a) $\nu = 0.15$ e $\phi = 0^\circ$ (b). Observe como o <i>gap</i> aumenta conforme se incrementa o parâmetro de <i>strain</i> .	41
Figura 20 – Estrutura de bandas de siliceno para $\phi = 90^\circ$ (direção <i>armchair</i>). Observe como o <i>gap</i> aumenta conforme o incremento do parâmetro de <i>strain</i> .	41
Figura 21 – Estrutura de bandas de siliceno, com $\nu = 0.15$ e $\phi = 90^\circ$.	42
Figura 22 – Variação do <i>gap</i> no ponto <i>K</i> em função do parâmetro de <i>strain</i> . Como pode ser observado, os valores do <i>gap</i> para o ângulo $\phi = 90^\circ$ são maiores que o ângulo $\phi = 0^\circ$.	42
Figura 23 – Estrutura de banda de uma nanofita <i>zigzag</i> de siliceno para $N_z = 40$ com interação spin-órbita Rashba, para $\lambda_R = 0.05t$, onde pode-se ver a quebra da degenerescência do spin.	47
Figura 24 – Estrutura de bandas de uma nanofita <i>zigzag</i> de siliceno com $\lambda_{so} = 0.0t$ e $\lambda_R = 0.0t$ (a) $\lambda_{so} = 0.039t$, $\lambda_R = 0.0t$ (b). Observe-se que ISO intrínseco não abre <i>gap</i> na parte central, mas abre <i>gap</i> nos pontos <i>K</i> e <i>K'</i> .	48
Figura 25 – Efeito de ISO intrínseco sobre a estrutura de bandas de uma nanofita <i>armchair</i> de siliceno sem ISO intrínseco (a) e com ISO intrínseco (b,c), ademais $\lambda_R = 0.0tV$. Observe-se que o <i>gap</i> diminui com aumento da ISO intrínseco.	50
Figura 26 – Efeito de Potencial elétrico externo sobre a estrutura de bandas de uma nanofita <i>zigzag</i> de siliceno como $N_z = 40$ com $\lambda_{so} = 0.0t$, $\lambda_R = 0.0t$, a medida que o campo elétrico aumenta, o <i>gap</i> também aumenta.	52
Figura 27 – Estrutura de banda de uma nanofita <i>zigzag</i> com $N_z = 40$ e $E_z = 0.45t < E_{cr}$, $\lambda_{so} = 0.039t$, $\lambda_R = 0.0t$. Pode-se ver como o potencial elétrico quebra a degenerescência tanto de pseudo-spin do vale como do spin do elétron e o <i>gap</i> entre as bandas de valência e condução ainda se mantém.	52

Figura 28 – Estruturas de bandas de uma nanofita <i>zigzag</i> de siliceno com $N_z = 40$, mostrando a fase metálica (a), e a fase isolante trivial. Observe que as degenerescências foram levantadas tanto no pseudo-spin do vale como no spin do elétron.	53
Figura 29 – Estruturas de bandas de uma nanofita <i>zigzag</i> para $E_z = 0.6t$. (a) $\lambda_R = 1.0t$ e $\lambda_{RI} = 0.2t$, (b) $\lambda_R = 0.05t$ e $\lambda_{RI} = 0.6t$	53
Figura 30 – Esquema de um dispositivo eletrônico conectado a dois contatos, com potenciais químicos μ_1 e μ_2 submetido a um potencial V	55
Figura 31 – O acoplamento dos contatos semi-infinitos ao condutor pode ser reduzido equivalentemente ao cálculo das auto-energias $\Sigma_{L,R}$	58
Figura 32 – Esquema do condutor conectado a dois contatos, o condutor é quebrado em n fatias e numeradas de $n = 1, \dots, N$ e acoplado aos contatos esquerdo e direito por $n = 0$ e $n = N + 1$ respectivamente.	59
Figura 33 – Esquema de fatias, onde o retângulo central (laranja) contem as fatias que representam o condutor. As fatias com números menores a 1 representam o contato da esquerda e as fatias com números maiores a N representam o contato da direita	60
Figura 34 – Densidade de estados de uma nanofita <i>armchair</i> de siliceno com $N_a = 12$ (a) e Condutância (b).	64
Figura 35 – Densidade de estados de uma nanofita <i>zigzag</i> de siliceno com uma $N_z = 8$ (a) e Condutância (b).	65
Figura 36 – Condutância de uma nanofita <i>armchair</i> de siliceno para uma largura de $N_a = 17$, com ISO intrínseco (a). Condutância para uma nanofita <i>zigzag</i> de largura $N_z = 20$ com ISO intrínseco. Em ambos casos $\lambda_{so} = 0.039t$	65
Figura 37 – Condutância para uma nanofita <i>armchair</i> com largura $N_a=17$ com ISO Rashba (a). Condutância para uma nanofita <i>zigzag</i> com largura $N_z=20$ com ISO Rashba (b). Em ambos casos o parâmetro Rashba é $\lambda_R = 0.05t$ e $\lambda_{iso} = 0.0t$	66
Figura 38 – Condutância para uma nanofita <i>armchair</i> com largura $N_a = 17$ com efeito combinado de ISO intrínseco e ISO Rashba (a). Condutância para uma nanofita <i>zigzag</i> com largura $N_z = 20$ com efeito combinado de ISO intrínseco e ISO Rashba (b). Em ambos casos $\lambda_{iso} = 0.039t$ e $\lambda_R = 0.05t$	67
Figura 39 – Nanofita <i>zigzag</i> de siliceno, onde os vetores de primeiros vizinhos são dados por : $\vec{N}_1 = \left(-\frac{\sqrt{3}a_z}{2}, -\frac{a_z}{2}, a_z \cot \theta\right)$, $\vec{N}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a_z}{2}, -\frac{a_z}{2}, a_z \cot \theta\right)$, $\vec{N}_3 = (0, a_z, a_z \cot \theta)$, ademais os segundos vizinhos do atomo A central sao enumerados como A_i ($i = 1, \dots, 6$)	85

Lista de tabelas

Tabela 1 – Elementos de matriz para os <i>hoppings</i> de primeiros vizinhos entre orbitais s e p , os quais estão expressos em função dos cossenos diretores l, m, n . Outros elementos de matriz podem ser encontrados permutando os índices.	26
Tabela 2 – Valores dos parâmetros das integrais de transferência e integrais <i>overlap</i> para grafeno (SAITO; DRESSELHAUS, 1998).	26
Tabela 3 – Valores dos parâmetros das integrais de transferência de siliceno e germaneno onde as unidades estão em eV. Também é mostrado os valores de v_f e θ	34

Sumário

1	Introdução	14
2	Estrutura Eletrônica do Grafeno, do Siliceno e das suas nanofitas	17
2.1	Estrutura Eletrônica do Grafeno	17
2.1.1	O Método de <i>Tight-Binding</i>	19
2.2	Silício e a Estrutura Eletrônica do Siliceno	27
2.3	Nanofitas de Siliceno	34
2.4	Efeito de <i>Strain</i> na estrutura de banda de siliceno	38
3	Interação Spin-Órbita e Efeito de Potencial Elétrico Externo	43
3.0.1	Interação Spin-Órbita Rashba em Siliceno	44
3.0.2	Interação Spin-Órbita Intrínseco em Siliceno	47
3.0.3	Interação Spin-Órbita Rashba Intrínseco em Siliceno	50
3.0.4	Potencial Elétrico Externo	51
4	Transporte Eletrônico em Nanofitas de Siliceno	54
4.1	Formalismo de <i>Landauer – Büttiker</i>	54
4.2	Formalismo da Funções de Green	56
4.3	Descrição das auto-energias dos contatos	58
4.4	Método Recursivo das Funções de Green	60
4.4.1	Funções de Green da esquerda	61
4.4.2	Funções de Green da direita	62
4.4.3	Função de Green Total	63
4.5	Resultados	64
5	Conclusões	68
	Referências	70
	Apêndices	75
	APÊNDICE A – Derivação do Hamiltoniano de baixa energia para Siliceno	76
	APÊNDICE B – Acoplamento Spin-Órbita Rashba intrínseco em nanofitas de Siliceno	85
	APÊNDICE C – Técnica de dizimação para o Cálculo das funções de Green dos contatos semi-infinitos	90

1 Introdução

Em um mundo onde os grandes avanços tecnológicos se concentram em criar dispositivos eletrônicos em uma escala industrial, fazendo desses de tamanho cada vez menor, com maior eficiência no consumo de energia e mais rápidos, tem incentivado cientistas e engenheiros a desenvolverem o estudo da nanotecnologia. Sendo atualmente um ramo promissor tanto na física fundamental, como na física aplicada, buscando inovações tecnológicas de grande impacto na sociedade.

Pesquisas em nanotecnologia se encontram em amplo crescimento, tanto em trabalhos teóricos como experimentais. Devido a este ramo da tecnologia, tem sido possível desenvolver e arquitetar diversos dispositivos eletrônicos com propriedades extraordinárias: processador do computador e componentes nanoscópicos dentro de placas de vídeo, são alguns exemplos em que a nanotecnologia tem conseguido desenvolver nas diferentes ramos da ciência. Dessa forma, a nanotecnologia tem impulsionado nas últimas décadas um importante interesse no estudo de sistemas de baixa dimensionalidade, devido as propriedades exóticas que surgem devido ao confinamento espacial nas nanoestruturas. Sistemas como ponto quântico (onde as três direções espaciais estão confinadas), fio quântico (onde têm um grau de liberdade) e poço quântico (onde está confinado em uma direção espacial), feitos de materiais semicondutores têm sido objeto de intensa investigação e desenvolvimento na construção de transistores e circuitos eletrônicos para a aplicação em dispositivos eletrônicos.

Nos últimos anos, a comunidade científica tem focado um enorme interesse na produção de cristais atômicos nanoestruturados bidimensionais, os quais podem ser vistos como planos da espessura de um átomo, provenientes de cristais *bulk*. Durante várias décadas, havia um consenso que esses cristais bidimensionais (2D) não existiriam em forma livre, já que eles retornariam a seus cristais tridimensionais (3D), devido a flutuações térmicas que levariam a deslocamentos atômicos com a mesma magnitude da distância entre átomos. Como consequência, este tipo de estrutura cristalina seria instável (R.E.PIERLS, 1935), esta ideia foi refutada quando os físicos Novoselov e Geim da Universidade de Manchester conseguiram isolar uma folha simples de átomos de carbono, material que foi denominado *grafeno*. Este material foi primeiramente estudado teoricamente por Wallace (WALLACE, 1947) para descrever a estrutura do grafite. O grafite é um derivado do carbono que consiste em camadas de grafeno superpostas e fracamente ligadas. Apesar de seu amplo estudo teórico, somente foi possível sua obtenção experimental em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004), mediante a técnica de esfoliação mecânica ou comumente

chamado de técnica da fita adesiva. Após seu descobrimento, um grande número de trabalhos teóricos e experimentais surgiram e atualmente é um dos campos de pesquisas mais estudados.

O grafeno possui propriedades únicas as quais podem ser usadas para a próxima geração de dispositivos eletrônicos. Dentre as propriedades notáveis do grafeno, pode-se citar: alta flexibilidade, ductibilidade e alta mobilidade eletrônica. Devido a estas e a outras propriedades surpreendentes no grafeno, há uma grande variedade de propostas para possíveis aplicações. A construção de dispositivos baseados em grafeno traria um forte impacto na eletrônica, fotônica, spintrônica, e optoeletrônica, levando a uma revolução da indústria tecnológica. Devido as diversas propriedades interessantes encontradas no grafeno, motivaram a comunidade científica a buscar outras estruturas que formam estruturas bidimensionais similares ao grafeno. Dentre elas, o nitrato de boro, os dicalcogênios de metais de transição, o silício e o germânio. Destas outras possíveis estruturas, as monocamadas de germaneno e o siliceno, têm demonstrado surpreendentes propriedades físicas com potenciais aplicações tecnológicas assim como o grafeno.

Na atualidade, a monocamada de germânio ainda é uma estrutura hipotética, já que ainda não foi observadas evidências experimentais de sua sintetização. Siliceno, que é uma estrutura bidimensional formada por átomos de silício, muito parecida com o grafeno, por outro lado, já foi observado experimentalmente. Sendo mencionado por Takeda ([TAKEDA; SHIRAIISHI, 1994](#)) como tendo propriedades eletrônicas e magnéticas semelhantes a do grafeno, com notável vantagem que sua integração na nanoeletrônica atual do silício, seria provavelmente mais favorável que o próprio grafeno, abrindo dessa forma uma grande gama de possibilidades tecnológicas. Siliceno aparece como um material promissor, e que poderia no futuro estender a vida útil em dispositivos feitos de silício, já que a substituição da eletrônica do silício por estruturas de grafeno é pouco provável, ademais seria uma tarefa com uma certa complexidade ([KARA et al., 2009](#)). Porém, siliceno não existe numa fase sólida de silício como no caso do grafite, pelo qual a monocamada de silício não pode ser sintetizada pela técnica de esfoliação feito em grafeno ([VOGT et al., 2012](#)). A diferença com o grafeno, é que o siliceno se estrutura em uma forma planar e *buckled*, sendo esta última, a característica mais estudada devido a suas vantagens sobre a estrutura perfeitamente planar do grafeno.

Este trabalho têm como objetivo apresentar as propriedades de estrutura e transporte eletrônico do grafeno e do siliceno, e suas similaridades submetidas a interações spin-órbita e potencial elétrico externo. Para esse objetivo, esta dissertação esta organizada da seguinte forma. No Capítulo 2, será feito uma descrição geral do grafeno e do siliceno, assim como será descrito o modelo de *tight-binding* utilizado para obter as estruturas de bandas de ambos materiais. Será também analisado o comportamento da estrutura eletrônica das nanofitas formadas por grafeno e siliceno para diferentes situações de confina-

mento lateral, como *armchair* e *zigzag*, ademais, efeitos de *strain* uniaxial é estudado sobre a estrutura de banda do siliceno. No capítulo 3, será investigado a interação spin-órbita, onde se discutirá três diferentes tipos de interação spin-órbita (ISO) que podem surgir devido à simetria dessas estruturas. Sendo elas: (i) ISO Rashba intrínseco de segundos vizinhos, a qual é o resultado da própria rede hexagonal *buckled* do siliceno; (ii) a ISO Rashba extrínseco, devida a efeitos de um campo elétrico externo, ou o substrato o qual a estrutura é depositada; (iii) a ISO intrínseco que é uma propriedade natural da equação de Dirac envolvendo os graus de liberdade do spin. O modelo de transporte eletrônico utilizado será discutido no Capítulo 4, onde adotamos um método baseado nas funções de Green recursiva, onde analisamos os efeitos de interação spin-órbita na condutância quântica. No Capítulo 5 serão apresentados as conclusões e trabalhos futuros.

2 Estrutura Eletrônica do Grafeno, do Siliceno e das suas nanofitas

2.1 Estrutura Eletrônica do Grafeno

Carbono é o elemento mais importante da química orgânica, encontra-se na maioria dos compostos de consumo humano, assim como em abundância em suas diferentes formas encontradas na natureza, como mostrado na [Figura 1](#), onde podemos visualizar algumas formas alotrópicas conhecidas como diamante e grafite. Carbono com número atômico $Z=6$, possui distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, onde os elétrons do orbital $1s^2$ são fortemente ligados ao núcleo por causa da forte atração coulombiana entre prótons e elétrons, sendo esses elétrons chamados de elétrons internos. Os outros 4 elétrons da segunda camada que não estão fortemente presos ao núcleo, são chamados elétrons de valência. Na fase cristalina, a diferença de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$ é pequena comparada a sua energia de ligação química, o qual pode fazer com que a função de onda desses 4 elétrons facilmente se sobreponha, num processo chamado hibridização. Dependendo do grau de excitação de energia, o carbono apresenta três tipos distintos de hibridização conhecidos como: sp , sp^2 e sp^3 . Neste trabalho estamos interessados em hibridizações do tipo sp^2 e sp^3 . Uma hibridização sp^2 ocorre entre um orbital s e dois orbitais p , formando-se 3 orbitais chamados de híbridos, os quais se mantêm no plano, formando ligações σ com os elétrons do átomo vizinho, esta ligação é responsável pela robustez das estruturas nos derivados do carbono. O orbital p não afetado, o qual é perpendicular à estrutura planar, pode saltar facilmente para átomos de carbono vizinhos levando à formação de ligações π , assim, na [Figura 2](#) podemos observar o processo de hibridização sp^2 .

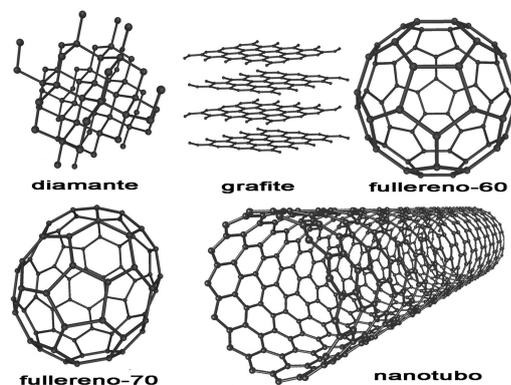


Figura 1 – Alótropos do Carbono.

Por outro lado, a hibridização sp^3 com um orbital s e três orbitais p formam 4 orbitais híbridos sp^3 , levando a ter somente ligações σ , o elétron do orbital s ganha energia

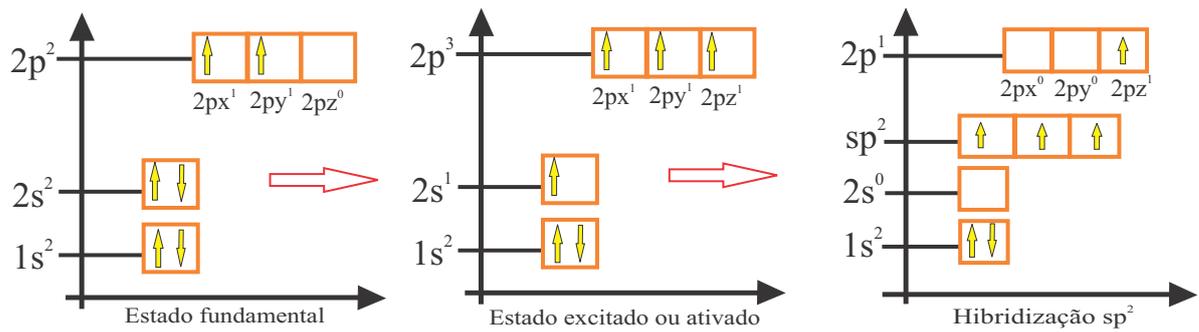


Figura 2 – Representação da Hibridização sp^2 no átomo de carbono.

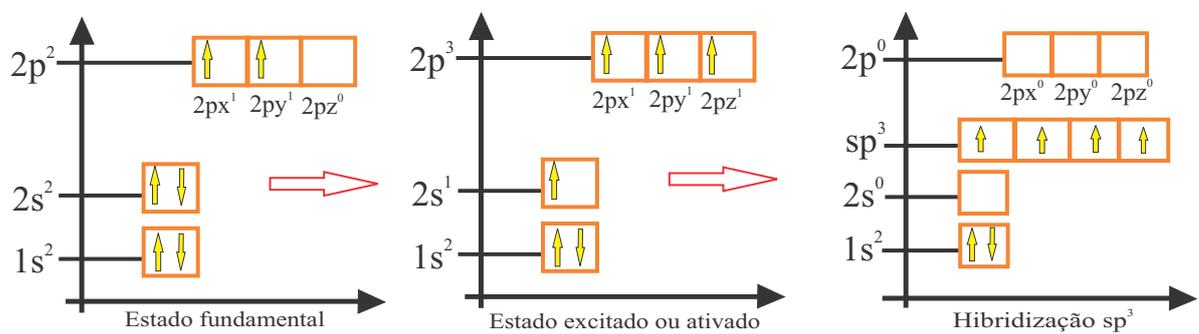


Figura 3 – Representação da Hibridização sp^3 no átomo de carbono.

e passa a ocupar um orbital mais energético, e os elétrons dos orbitais p perdem energia e como consequência ocupam orbitais de menor energia (Figura 3). Com isso em mente podemos descrever o grafeno.

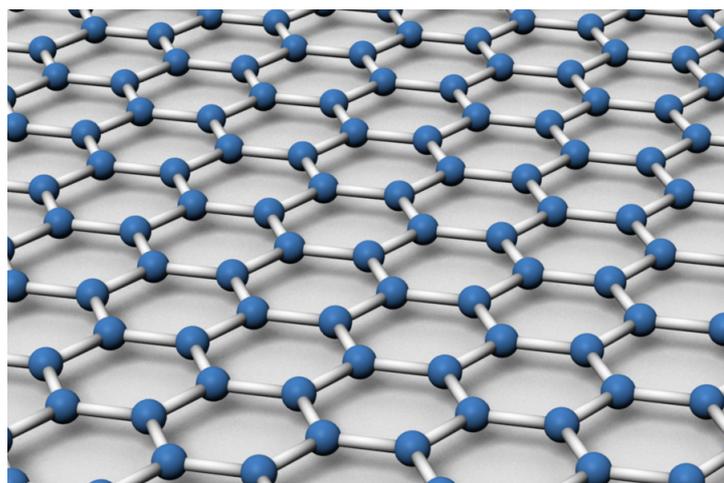


Figura 4 – Folha de grafeno formando redes hexagonais de átomos de carbono, as ligações entre átomos são as forças de Van der Waals.

Grafeno, composto por átomos de carbono em uma rede hexagonal plana e de espessura de apenas um átomo como mostrado na Figura 4, apresenta hibridização sp^2 ,

sendo o elétron do orbital π puro nesta hibridização o de maior relevância nas propriedades de transporte e possíveis propriedades magnéticas, por apresentar os níveis de mais baixa energia a baixa dopagem. Este material apresenta um comportamento semicondutor de zero *gap* (semi-metal), já que a densidade de estados (DOS) no ponto K de alta simetria é zero, ademais a baixas energias sua relação de dispersão de energia em função do momento é linear para um ponto específico de alta simetria na Zona de Brillouin. Nesse ponto, os elétrons se comportam como partículas fermiônicas sem massa, obedecendo à equação de Dirac (NETO et al., 2009). Este resultado faz com que grafeno tenha uma estrutura eletrônica única, sendo ideal para investigações de propriedades de eletrodinâmica quântica dentro da física do estado sólido, como por exemplo o paradoxo de Klein, no qual a probabilidade de transmissão das partículas é aproximadamente 1 ao atravessar potenciais de barreira bastante elevada, ademais grafeno também foi um dos primeiros candidatos para um isolante topológico, no qual efeitos de Hall quântico de Spin (QSH) pode ser observado, porém este fenômeno interessante é estritamente limitado devido à fraca interação spin-órbita no grafeno (HUANG; CHANG; MOU, 2012). Uma característica notável no grafeno é sua estrutura de banda, no qual as bandas de valência e de condução se cruzam. Para encontrar a referida estrutura usaremos o método *tight-binding* o qual será estudado na seguinte seção.

2.1.1 O Método de *Tight-Binding*

Um dos métodos padrões para o cálculo de estrutura eletrônica é o método *tight-binding*, este método é muito útil quando a sobreposição da função de onda atômica entre átomos vizinhos é suficiente para descrever correções de átomos isolados de um sólido cristalino (ASHCROFT; MERMIN, 1976). Este método foi originalmente proposto por Bloch e consiste em fazer uma combinação linear de orbitais atômicos localizados (LCAO), sobre vários átomos do sólido. O modelo *tight-binding* permite descrever a estrutura de bandas ao longo de toda a zona de Brillouin, com a vantagem de ter um custo computacional baixo, e dar bons resultados qualitativos em muitos casos. Seguindo o enfoque de Saito (SAITO; DRESSELHAUS, 1998), podemos dizer que devido à simetria translacional da célula unitária ao longo das direções dos vetores da rede \vec{a}_i , qualquer função de onda da rede satisfaz o teorema de Bloch. Matematicamente, esta condição pode ser escrita como,

$$T_{\vec{a}_i} \Psi = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \Psi, \quad (i = 1, \dots, 3) \quad (2.1)$$

onde T é o operador translação ao longo do vetor de rede \vec{a}_i , e \vec{k} é o vetor de onda de Bloch. A função de onda pode ser definida de várias formas, onde a forma mais usada é uma combinação linear de orbitais atômicos. Sendo assim, define-se a função de onda $\Phi(\vec{k}, \vec{r})$, como a soma sobre a função de onda atômica $\varphi(\vec{r} - \vec{R}_j)$ sobre o sítio j ,

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j), \quad (j = 1, \dots, n) \quad (2.2)$$

onde \vec{R}_j é a posição do átomo e N é o número de células unitárias, assim 2.2 satisfaz a condição de Bloch

$$\begin{aligned} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r} + \vec{a}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \varphi(\vec{r} + \vec{a} - \vec{R}_j) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_j - \vec{a}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{a})} \varphi[\vec{r} - (\vec{R}_j - \vec{a})] \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Num sólido, as autofunções $\Psi_j(\vec{k}, \vec{r})$, são definidas como uma combinação linear de funções de Bloch

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.4)$$

onde, $C_{jj'}$ são os coeficientes a serem determinados. Já que as funções $\Psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ deveriam satisfazer o teorema de Bloch, a soma em 2.4 é tomada somente para orbitais Bloch $\Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r})$. Dentro deste enfoque os autovalores $E_j(\vec{k})(j = 1, \dots, n)$ são dados por

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} = \frac{\int \Psi_j^* H \Psi_j d^3 \vec{r}}{\int \Psi_j^* \Psi_j d^3 \vec{r}} \quad (2.5)$$

onde H é o Hamiltoniano do sólido. Agora substituindo 2.4 em 2.5, temos

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} = \frac{\sum_{j,j'}^n H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}} \quad (2.6)$$

onde definimos $H_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle$ como a matriz integral de transferência, pois descrevem a troca dos elétrons no estado π entre os diferentes átomos de carbono da rede e $S_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle$ como a matriz integral de *overlap*. Os coeficientes $C_{jj'}$ são otimizados de forma que $E_i(\vec{k})$ é mínimo, assim temos

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial C_{ij}^*} = \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{ij'}}{\sum_{j,j'}^n S_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{ij}^* \Phi_{ij'}} - \frac{\sum_{j,j'}^n H_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{ij}^* \Phi_{ij'}}{\left(\sum_{j,j'}^n S_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{ij}^* \Phi_{ij'} \right)^2} \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{ij'} = 0 \quad (2.7)$$

Multiplicando ambos os lados por $\sum_{j,j'}^n S_{jj'}(\vec{k})\Phi_{ij}^*\Phi_{ij'}$, temos

$$\sum_{j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k})C_{ij'} = E_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k})C_{ij'} \quad (2.8)$$

e, definindo um vetor coluna

$$C_i = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ \cdot \\ \cdot \\ C_{iN} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

$$HC_i = E_i(\vec{k})SC_i. \quad (2.10)$$

Só temos uma solução não nula quando

$$\det[H - E_i(\vec{k})S] = 0 \quad (2.11)$$

esta é a conhecida equação secular, a qual utilizaremos para achar as estruturas eletrônicas de uma rede hexagonal. A rede do grafeno pode ser vista como duas sub-redes triangulares de átomos A e B que formam a célula unitária no espaço real pelos vetores

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a \right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a \right) \quad (2.12)$$

sendo $a = 2,46\text{\AA}$ o parâmetro de rede e $a_{cc} = \frac{a}{\sqrt{3}} = 1,42\text{\AA}$ é a distância interatômica entre átomos de carbono. Da mesma forma, os vetores da rede recíproca são dados por

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left(-\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \quad (2.13)$$

Na [Figura 5](#) é mostrada a rede hexagonal de grafeno e a primeira zona de Brillouin, onde os primeiros vizinhos são dados por

$$\vec{\delta}_1 = \left(0, -\frac{a}{\sqrt{3}} \right), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right), \quad \vec{\delta}_3 = \frac{a}{2} \left(-1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \quad (2.14)$$

No caso do grafeno, as propriedades eletrônicas e de transporte são devido ao orbital π que se encontra perpendicularmente ao plano, assim nosso cálculo é reduzido a diagonalizar uma matriz 2×2 das sub-redes A e B , como segue

$$H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

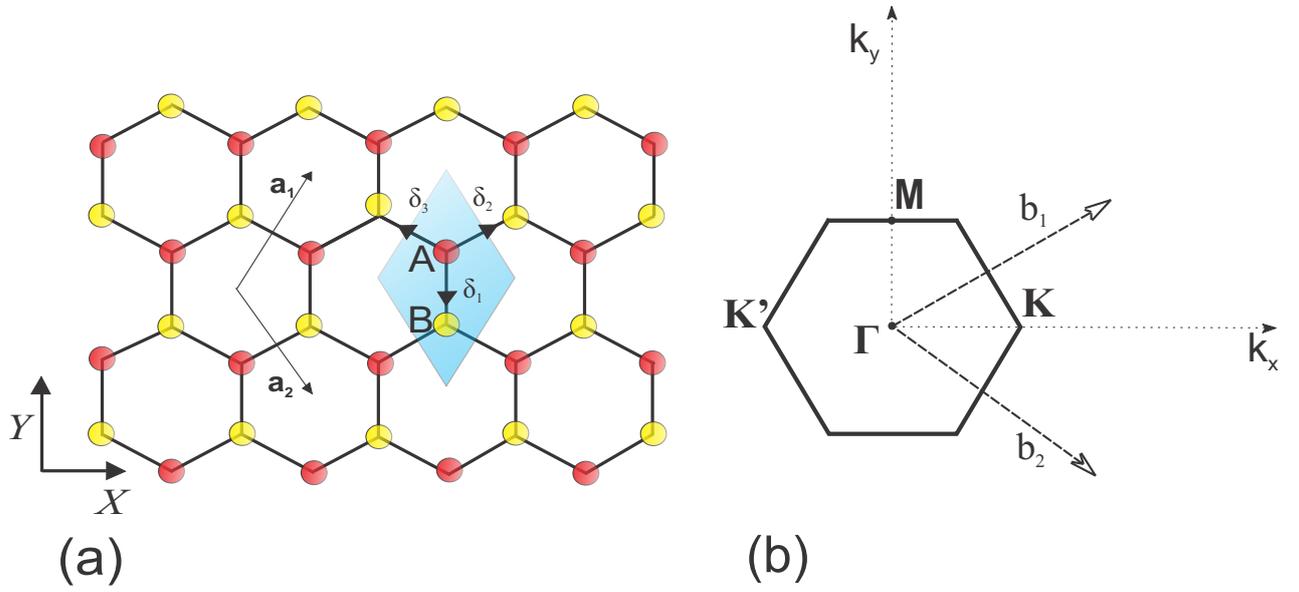


Figura 5 – a) Rede hexagonal do grafeno, mostrando os sítios A e B , formando a célula unitária (em azul) e os vetores δ_j ($j=1, \dots, 3$), enumerando os primeiros vizinhos b) Rede recíproca, onde são mostrados os pontos de alta simetria (Γ , M e K), assim como os vetores da rede recíproca b_1 e b_2 .

Assim, temos

$$H_{AA} = \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A = \vec{R}'_A}^N \langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}'_A) | H | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle = \epsilon_{2p} \quad (2.16)$$

O mesmo procedimento pode ser aplicado no H_{BB} , de modo que na parte diagonal da equação 2.15, temos o mesmo valor da energia do orbital π . Para os elementos fora da diagonal, temos que calcular $H_{AB(BA)}$ da seguinte forma,

$$H_{AB} = \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_B}^N e^{i\vec{k}(\vec{R}_A - \vec{R}_B)} \langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle \quad (2.17)$$

considerando os vetores de 2.14, temos

$$\begin{aligned} H_{AB} &= (e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3}) \langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle \\ &= \left[e^{-ik_y a / \sqrt{3}} + 2e^{ik_y a / 2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right] (-V_{pp\pi}) \\ &= -g(\vec{k}) V_{pp\pi} \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde definimos $g = e^{ik_y a / \sqrt{3}} + 2e^{ik_y a / 2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right)$ como o fator geométrico e $-V_{pp\pi} = \langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle$ como o parâmetro de *hopping* entre orbitais π das sub-redes A e B , que é dado na Tabela 1, ademais da equação 2.18 também temos que $H_{BA} = H_{AB}^*$,

assim a matriz H é

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & -V_{pp\pi}g(\vec{k}) \\ -V_{pp\pi}g^*(\vec{k}) & \epsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Para os elementos de matriz de *overlap*, temos que $S_{AA} = S_{BB} = 1$ e

$$S_{AB} = S_{BA}^* = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_B} e^{i\vec{k}(\vec{R}_A - \vec{R}_B)} \langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}_A) | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle = S_{pp\pi}g(\vec{k}) \quad (2.20)$$

dessa forma, substituindo 2.19 e 2.20 em 2.11 , temos

$$\det[H - E(\vec{k})] = \begin{vmatrix} \epsilon_{2p} - E & (-V_{pp\pi} + S_{pp\pi}E)g(\vec{k}) \\ (-V_{pp\pi} + S_{pp\pi}E)g^*(\vec{k}) & \epsilon_{2p} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.21)$$

Diagonalizando a última expressão, obtemos a relação de dispersão

$$E_{\pm} = \frac{\epsilon_{2p} \pm V_{pp\pi}\omega(\vec{k})}{1 \pm S_{pp\pi}\omega(\vec{k})} \quad (2.22)$$

onde definimos $\omega(\vec{k})$ como

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{|g(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)}. \quad (2.23)$$

Para simplificar os cálculos analíticos, se utiliza a matriz S como uma matriz unitária, ou seja, um modelo de *tight-binding* ortogonal, e a última equação fica

$$E_{\pm} = \epsilon_{2p} \pm V_{pp\pi}\omega(\vec{k}) \quad (2.24)$$

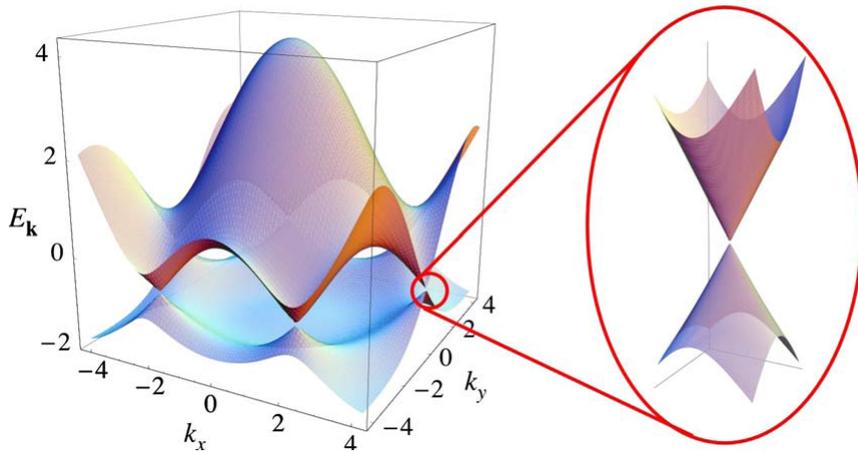


Figura 6 – Dispersão eletrônica na rede hexagonal do grafeno. Mediante um *zoom* no ponto K , pode-se observar que as bandas de valência e condução se tocam, formando o cone de Dirac (NETO et al., 2009).

Na Figura 6 é mostrada a relação de dispersão de energia onde $\epsilon_{2p} = 0$ é tomado como o nível de Fermi, onde pode ser observado que as bandas de valência e condução se

tocam, demonstrando a característica semicondutora de *gap* zero no grafeno. Por outro lado, outra característica notável nesse material é que a baixas energias seus elétrons comportam-se como partículas relativísticas sem massa, mostrando que sua relação de dispersão seja linear, para estabelecer esse fenômeno, fazemos uso da equação 2.18 e expandimos o vetor de onda \vec{k} ao redor dos pontos \vec{K} e \vec{K}' como segue

$$g(\eta\vec{K} + \vec{q}) = g(\eta\vec{K}) + \vec{q} \cdot \vec{\nabla} g(\eta\vec{K}), \quad \eta = \pm 1 \quad (2.25)$$

os quais tem por valor $\vec{K}(\vec{K}') = \left(\eta\frac{4\pi}{3a}, 0\right)$, dessa forma a primeira aproximação, obtemos

$$g(\eta\vec{K} + \vec{q}) = \sum_{\vec{\delta}_i} e^{i(\eta\vec{K} + \vec{q}) \cdot \vec{\delta}_i} \approx \sum_{\vec{\delta}_i} e^{i\eta\vec{K} \cdot \vec{\delta}_i} + i \sum_{\vec{\delta}_i} (\vec{q} \cdot \vec{\delta}_i) e^{i\eta\vec{K} \cdot \vec{\delta}_i} \quad (2.26)$$

de modo que conseguimos separar dois termos que vamos calcular separadamente, assim temos

$$\sum_{\vec{\delta}_i} e^{i\eta\vec{K} \cdot \vec{\delta}_i} = 1 + \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) = 0 \quad (2.27)$$

$$i \sum_{\vec{\delta}_i} (\vec{q} \cdot \vec{\delta}_i) e^{i\eta\vec{K} \cdot \vec{\delta}_i} = -\frac{\sqrt{3}a}{2} (\pm\vec{q}_x + i\vec{q}_y) \quad (2.28)$$

dessa forma, substituindo em 2.19, temos

$$H = -\frac{\sqrt{3}a}{2\hbar} V_{pp\pi} \begin{pmatrix} 0 & \pm\vec{p}_x + i\vec{p}_y \\ \pm\vec{p}_x - i\vec{p}_y & 0 \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

onde foi usado a relação $\vec{p} = \hbar\vec{q}$. Diagonalizando a última equação, obtemos a dispersão de energia linear

$$E = \pm v_f |\vec{p}|, \quad (2.30)$$

onde v_f é a velocidade de Fermi e tem valor $v_f = \frac{\sqrt{3}a}{2\hbar} V_{pp\pi} \approx 0.03c$, onde c é a velocidade da luz. Fazendo uso da equação 2.30 comprovamos que os elétrons no grafeno apresentam massa nula devido à relação

$$m^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 |\vec{k}|} = 0 \quad (2.31)$$

Devido a estas propriedades relativísticas, pode ser observado o paradoxo de Klein no grafeno, onde os elétrons podem-se mover livremente. Este fenômeno pode ser observado já que o *gap* no grafeno é zero. Na Figura 7 é mostrado uma representação dos cones de Dirac onde a aproximação a baixas energias foi feita. Com a descrição do modelo *tight-binding*, podemos estender nossos cálculos a um modelo de quatro orbitais mediante

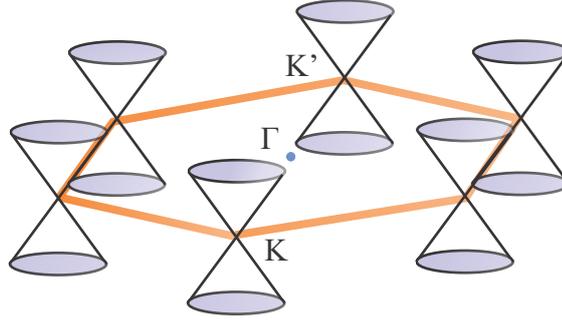


Figura 7 – As bandas de valência e condução se tocam nos pontos K e K', onde aparecem os seis cones de Dirac.

os elementos de matriz dados por (SLATER; KOSTER, 1954), e definindo os cossenos diretores entre os vetores $\vec{\delta}_i (i = 1, 2, 3)$

$$l_i = \frac{\hat{i} \cdot \vec{\delta}_i}{|\vec{\delta}_i|}, \quad m_i = \frac{\hat{j} \cdot \vec{\delta}_i}{|\vec{\delta}_i|}, \quad n_i = \frac{\hat{k} \cdot \vec{\delta}_i}{|\vec{\delta}_i|} \quad (2.32)$$

assim, para o grafeno temos,

$$l_1 = 0, \quad l_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad l_3 = -\frac{\sqrt{3}}{2} \quad (2.33)$$

$$m_1 = -1, \quad m_2 = \frac{1}{2}, \quad m_3 = \frac{1}{2}, \quad (2.34)$$

da mesma forma, para fora do plano

$$n_1 = n_2 = n_3 = 0 \quad (2.35)$$

As integrais de transferência entre orbitais s e p em função dos cossenos diretores são dados na Tabela 1. Os elementos de matriz são dados por

$$(m/n)_{AB} = \sum_1^3 V_{mn}(\vec{\delta}_i) e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_i} \quad (2.36)$$

onde (m/n) representam as possíveis combinações dos orbitais s e p . A parametrização de Slater e Koster consiste num método de interpolação onde as integrais dos elementos de matriz da equação 2.5 são substituídos por constantes que são escolhidas para adaptar-se à determinação de energias para particulares valores de k , $\vec{\delta}_i$ é o vetor entre um átomo localizado na posição $\vec{R}_i (i = A)$ e outro átomo localizado na posição $\vec{R}_j (j = B)$ e etiquetamos os cossenos diretores da direção do vetor $\vec{\delta}_i$ por l, m, n como na equação 2.32, apontando de um átomo a outro, de forma que as integrais ficam simbolizados por V

como mostrado na 2.36 (SLATER; KOSTER, 1954). Dessa forma, obtemos os elementos de matriz do Hamiltoniano para o grafeno dados por

$$\begin{aligned}
 (s/s)_{AB} &= (e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3})V_{ss\sigma} \\
 (s/x)_{AB} &= (l_1e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + l_2e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + l_3e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3})V_{sp\sigma} \\
 (s/y)_{AB} &= (m_1e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + m_2e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + m_3e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3})V_{sp\sigma} \\
 (x/x)_{AB} &= \left[\frac{3}{2} \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{iak_y/2\sqrt{3}} \right] V_{pp\sigma} + \left[\frac{1}{2} \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{iak_y/2\sqrt{3}} + e^{-iak_y/\sqrt{3}} \right] V_{pp\pi} \\
 (x/y)_{AB} &= (l_1m_1e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + l_2m_2e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + l_3m_3e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3})(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \\
 (y/y)_{AB} &= \left[\frac{1}{2} \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{iak_y/2\sqrt{3}} + e^{-iak_y/\sqrt{3}} \right] V_{pp\sigma} + \left[\frac{3}{2} \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{iak_y/2\sqrt{3}} \right] V_{pp\pi} \\
 (z/z)_{AB} &= (e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3})V_{pp\pi}
 \end{aligned}$$

e como consequência é obtida a estrutura de bandas do grafeno. Esta estrutura foi calculada separadamente para cada banda, ou seja uma sub matriz 2×2 para a banda π e uma sub matriz 4×4 para a banda σ e mostrada na Figura 8.

$$\begin{array}{cccc}
 (s/s)_{AB} & V_{ss\sigma} & (x/x)_{AB} & l^2V_{pp\sigma} + (1 - l^2)V_{pp\pi} \\
 (s/x)_{AB} & lV_{sp\sigma} & (x/y)_{AB} & lm(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \\
 (x/s)_{AB} & -lV_{sp\sigma} & (y/z)_{AB} & mn(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})
 \end{array}$$

Tabela 1 – Elementos de matriz para os *hoppings* de primeiros vizinhos entre orbitais s e p , os quais estão expressos em função dos cossenos diretores l, m, n . Outros elementos de matriz podem ser encontrados permutando os índices.

H	VALOR	S	VALOR
$V_{ss\sigma}$	-6.769	$S_{ss\sigma}$	0.212
$V_{sp\sigma}$	5.580	$S_{sp\sigma}$	0.102
$V_{pp\sigma}$	5.037	$S_{pp\sigma}$	0.146
$V_{pp\pi}$	-3.033	$S_{pp\pi}$	0.126
ϵ_{2s}	-8.868		

Tabela 2 – Valores dos parâmetros das integrais de transferência e integrais *overlap* para grafeno (SAITO; DRESSELHAUS, 1998).

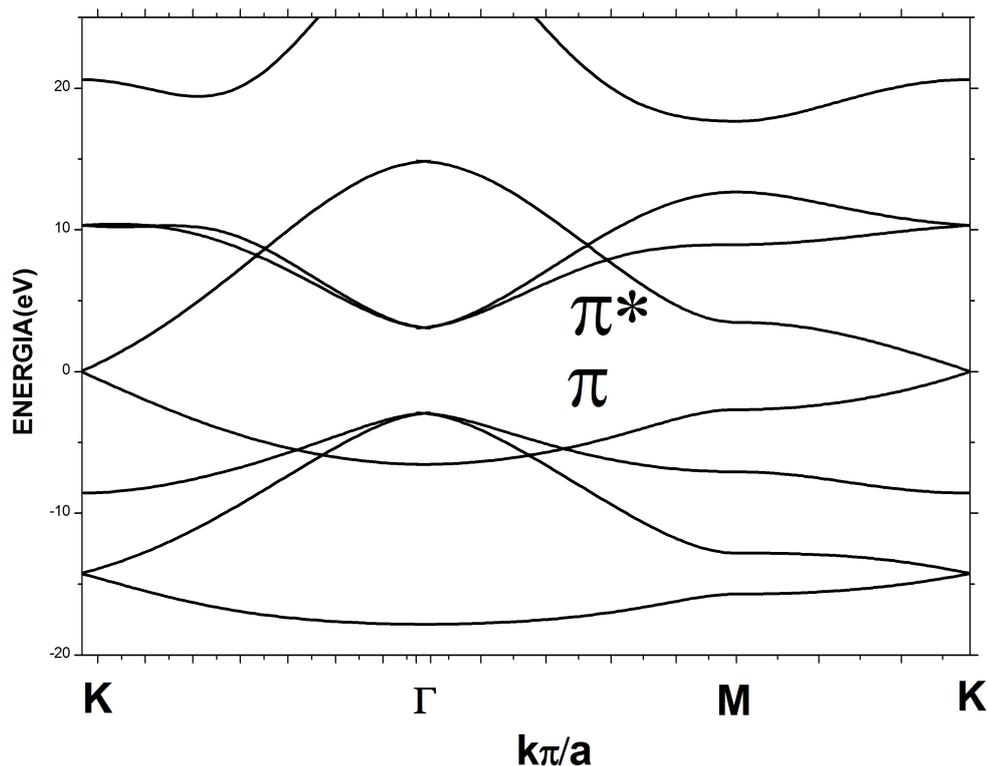


Figura 8 – Estrutura de bandas de grafeno usando um modelo *tight-binding* não-ortogonal, Os parâmetros para esta figura estão dados em [Tabela 2](#)

2.2 Silício e a Estrutura Eletrônica do Siliceno

Silício com número atômico 14, é o segundo elemento químico mais abundante na crosta terrestre depois de oxigênio, e é hoje em dia o elemento semiconductor mais usado na indústria eletrônica e microeletrônica atual. Silício pertence à mesma família que o carbono, sendo sua configuração eletrônica $(Ne)3s^23p^2$, onde (Ne) é a configuração interna. A diferença com o carbono, silício tende a formar compostos mais estáveis com hibridização sp^3 . A Nanoeletrônica baseada em silício é uma indústria altamente promissora, onde nanotubos de silício e nanofitas, já tem sido produzidas experimentalmente, assim como investigações teóricas através de cálculos de primeiros princípios ([FAGAN et al., 2000](#)). A necessidade de encontrar estruturas bidimensionais feitas de silício, com uma geometria semelhante ao grafeno têm levado a estudar o siliceno como um material prometedora que passou da teoria ao experimento em poucos anos.

Siliceno é uma rede bidimensional de átomos de silício que apresenta propriedades similares ao grafeno ([GUZMÁN-VERRI; VOON, 2007](#)), já que é um semiconductor de zero gap e a baixas energias os elétrons se comportam como partículas relativísticas sem massa. Sua vantagem natural sobre o grafeno, se encontra em sua compatibilidade com semicondutores baseados em silício em outras formas estruturais, o que pode ser integrado facilmente dentro da indústria eletrônica atual. Devido a essas e outras propriedades, o

estudo de siliceno se torna cada dia mais fascinante e promissor dentro da física da matéria condensada. Uma das peculiaridades do siliceno em relação ao grafeno, está no fato de que siliceno apresenta uma geometria hexagonal planar e *buckled*. Siliceno em forma planar obedece à hibridização sp^2 da mesma maneira que o grafeno, então se queremos encontrar a estrutura eletrônica do siliceno planar, simplesmente substituímos os parâmetros de grafeno pelos de siliceno. Por outro lado a geometria *buckled* é devida ao grande raio atômico do silício (TAHIR; SCHWINGENSCHLÖGL, 2012), o qual é responsável pela forte interação spin-órbita que leva ao efeito Hall Quântico de Spin (QSH) que poderia ser observado (LIU; JIANG; YAO, 2011), e efeitos de potenciais elétricos podem ser observados devido a sua estrutura *buckling*. Atualmente, ainda não foi possível sintetizar siliceno em estado livre, mas, cientistas da Universidade de Marsella já tem produzido com grande sucesso folhas e nanofitas de siliceno sobre superfícies de Ag(111) e Ag(110) (VOGT et al., 2012; KARA et al., 2012), através de técnicas de deposição de vapor e obtiveram que os parâmetros estruturais destas estruturas estão em boa concordância com previsões teóricas, mostrando que as nanofitas em Ag(110) são muito parecidas às de grafeno.

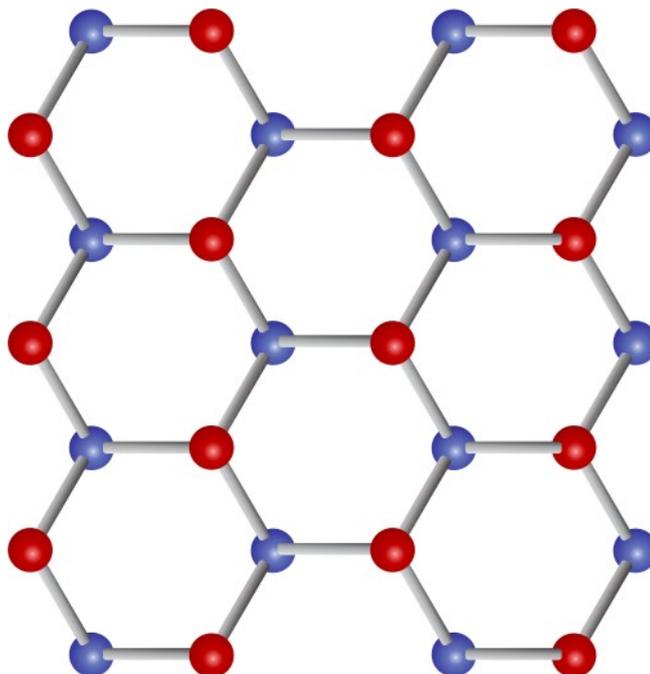


Figura 9 – Estrutura hexagonal do Siliceno *buckled*, observe-se que os átomos *A* (vermelho) se encontram acima dos átomos *B* (azul), ver texto para mais informação.

Siliceno na sua conformação *buckled*, a qual é mostrada em Figura 9, é a forma energeticamente mais estável; entendemos por *buckled*, que os átomos *A* e *B* da célula unitária do Siliceno não são coplanares, é dizer uma folha de siliceno é formada de dois planos atômicos (átomos *A* acima dos átomos *B*). Na configuração planar, as ligações π resultam da sobreposição dos orbitais $3p_z$ dos átomos de silício, mas essa sobreposição é fraca comparada com a sobreposição dos orbitais $2p_z$ do grafeno, desta forma as ligações

π em siliceno planar (sp^2) seriam fracas, já que a força da ligação π é relacionada à sobreposição do orbital atômico, conseqüentemente essas ligações se quebrariam, de forma que a configuração sp^2 não seria estável, levando essa hibridização a uma de tipo sp^3 (ver Figura 3). Devido a esta transição, a geometria planar sofre uma distorção levando a uma estrutura *buckled*, sendo esta configuração a forma mais estudada na atualidade (HOUSSA et al., 2010). Siliceno, seja na forma planar ou *buckled*, apresenta uma estrutura eletrônica parecida com grafeno, suas bandas de condução e de valência se tocam nos pontos K e K' formando os conhecidos cones de Dirac, além de que a baixas energias sua relação de dispersão é linear, mostrando que seus elétrons são partículas fermiônicas sem massa (LEBÈGUE; ERIKSSON, 2009). Por outro lado cabe realçar que tanto em siliceno planar, assim como ocorre em grafeno, as autofunções da banda π são dados por orbitais p_z , enquanto que em siliceno *buckled*, suas autofunções das bandas π são uma combinação linear dos orbitais s, p_x, p_y, p_z . Este último acontece porque na forma *buckled* as bandas π e σ são acopladas. Uma das vantagens do siliceno é justamente devido a sua estrutura *buckled*, a qual é responsável pela forte interação spin-órbita que leva a que o efeito de Hall Quântico de Spin (QSH) seja observado (LIU; FENG; YAO, 2011).

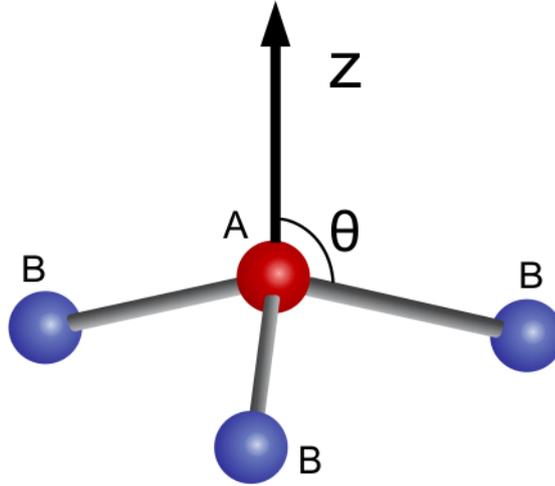


Figura 10 – Definimos o ângulo θ entre a distancia Si-Si e a coordenada Z normal ao plano. Quando $\theta = \frac{\pi}{2}$ recuperamos o plano do grafeno

Para encontrar a estrutura de banda do siliceno, usamos o método *tight-binding* estudado na seção anterior. Para isso definimos os vetores de primeiros vizinhos dados por

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{\sqrt{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, \cot \theta \right), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{\sqrt{3}} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, \cot \theta \right), \quad \vec{\delta}_3 = \frac{a}{\sqrt{3}} (0, -1, \cot \theta) \quad (2.37)$$

onde $a = 3.86\text{\AA}$ é o parâmetro de rede do siliceno, ademais, observe-se que a primeira e segunda componentes desses vetores correspondem a equação 2.14 e a terceira componente é devido a configuração *buckled*, sendo θ o ângulo entre a distância $Si - Si$ e a direção Z normal ao plano (Figura 10). Dessa forma, usando a equação 2.32, podemos encontrar os

cosenos diretores desses vizinhos, dados por

$$\begin{aligned} l_1 &= \frac{\sqrt{3}}{2} \text{sen}\theta, & l_2 &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \text{sen}\theta, & l_3 &= 0, \\ m_1 &= \frac{\text{sen}\theta}{2}, & m_2 &= \frac{\text{sen}\theta}{2}, & m_3 &= -\text{sen}\theta \\ n_1 &= n_2 = n_3 = \cos\theta \end{aligned} \quad (2.38)$$

de modo que podemos encontrar as integrais de transferência entre os orbitais s e p . Seguindo os parâmetros de Slater e Koster (Tabela 1), os elementos da matriz do Hamiltoniano do siliceno são

$$\begin{aligned} (s/s)_{AB} &= g_0 V_{ss\sigma} \\ (s/x)_{AB} &= g_1 V_{sp\sigma} \\ (s/y)_{AB} &= g_2 V_{sp\sigma} \\ (s/z)_{AB} &= g_3 V_{sp\sigma} \\ (x/x)_{AB} &= g_4 V_{pp\sigma} + g_5 V_{pp\pi} \\ (x/y)_{AB} &= g_6 (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \\ (x/z)_{AB} &= g_7 (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \\ (y/y)_{AB} &= g_8 V_{pp\sigma} + g_9 V_{pp\pi} \\ (y/z)_{AB} &= g_{10} (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \\ (z/z)_{AB} &= g_{11} V_{pp\sigma} + g_{12} V_{pp\pi} \end{aligned} \quad (2.39)$$

onde os g_n ($n = 0, \dots, 12$) são dados por

$$\begin{aligned} g_0 &= 2 \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_x}{2\sqrt{3}}\right) + \cos\left(\frac{ak_y}{\sqrt{3}}\right) - i \left[\text{sen}\left(\frac{ak_y}{\sqrt{3}}\right) - 2 \text{sen}\left(\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}\right) \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \right] \\ g_1 &= i\sqrt{3} \text{sen}\theta \text{sen}\left(\frac{ak_x}{2}\right) \left[\cos\left(\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}\right) + \text{sen}\left(\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}\right) \right] \\ g_2 &= \text{sen}\theta \left[\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \left[\cos\left(\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}\right) + i \text{sen}\left(\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}\right) \right] - \cos\left(\frac{ak_y}{\sqrt{3}}\right) - i \text{sen}\left(\frac{ak_y}{\sqrt{3}}\right) \right] \\ g_3 &= \cos\theta \left[2 \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \left[\cos\left(\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}\right) + i \text{sen}\left(\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}\right) \right] + \cos\left(\frac{ak_y}{\sqrt{3}}\right) - i \text{sen}\left(\frac{ak_y}{\sqrt{3}}\right) \right] \\ g_4 &= \frac{3}{2} \text{sen}^2\theta \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \left[\cos\left(\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}\right) + i \text{sen}\left(\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}\right) \right] \\ g_5 &= 2 \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{i\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}} + e^{-i\frac{ak_y}{\sqrt{3}}} - \frac{3}{2} \text{sen}^2\theta \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{i\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}} \\ g_6 &= i\frac{\sqrt{3}}{2} \text{sen}^2\theta \text{sen}\left(\frac{ak_x}{2}\right) \left[\cos\left(\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}\right) + i \text{sen}\left(\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}\right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 g_7 &= i\sqrt{3}\text{sen}\theta \cos\theta \text{sen}\left(\frac{ak_x}{2}\right) \left[\cos\left(\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}\right) + i\text{sen}\left(\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}\right) \right] \\
 g_8 &= \frac{\text{sen}^2\theta}{4} \left[2\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{i\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}} + 4e^{-i\frac{ak_y}{\sqrt{3}}} \right] \\
 g_9 &= 2\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{i\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}} + e^{-i\frac{ak_y}{\sqrt{3}}} - \frac{\text{sen}^2\theta}{2} \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{i\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}} - \text{sen}^2\theta e^{i\frac{ak_y}{\sqrt{3}}} \\
 g_{10} &= \text{sen}\theta \cos\theta \left[\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) e^{i\frac{ak_y}{2\sqrt{3}}} + e^{-i\frac{ak_y}{\sqrt{3}}} \right] \\
 g_{11} &= \cos^2\theta \left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3} \right] \\
 g_{12} &= \text{sen}^2\theta \left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3} \right]
 \end{aligned}$$

dessa forma a estrutura de siliceno *buckled* é mostrado na [Figura 11](#).

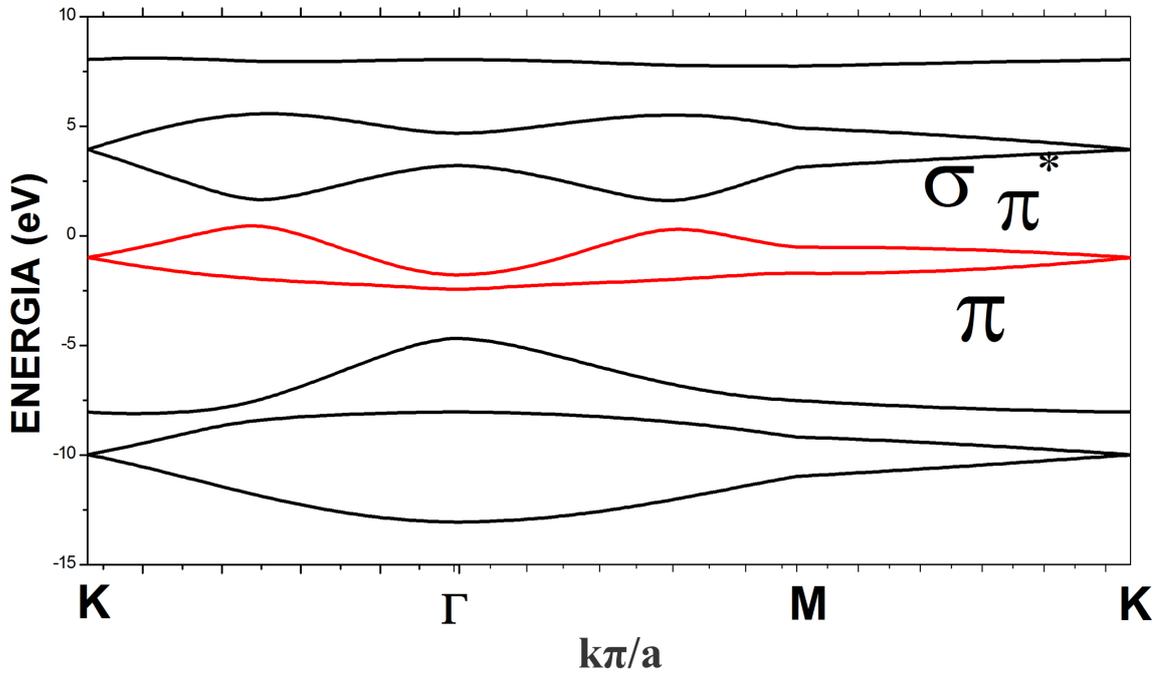


Figura 11 – Estrutura de bandas de siliceno *buckled*, usando um modelo *tight-binding* ortogonal. Observe que as bandas π se tocam no ponto K. Os parâmetros para esta figura estão dados em [Tabela 3](#)

Da mesma forma, para encontrar uma matriz semelhante a 2.29, vamos a seguir o procedimento descrito por (LIU; JIANG; YAO, 2011), para encontrar um Hamiltoniano efetivo de baixa energia para o siliceno *buckled*, fazendo uso do método de *tight-binding* estudado na seção anterior e comparar os resultados com os de grafeno. Uma dedução mais detalhada é dada no apêndice A. Para o nosso propósito a matriz Hamiltoniana na base $\{|p_z^A\rangle, |p_z^B\rangle, |p_y^A\rangle, |p_x^A\rangle, |s^A\rangle, |p_y^B\rangle, |p_x^B\rangle, |s^B\rangle\}$ para os elementos da equação 2.39 no

ponto $K = \left(\frac{4\pi}{3a}, 0\right)$, é

$$H_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V'_3 & -iV'_3 & 0 \\ 0 & 0 & V'_3 & iV'_3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V'_3 & 0 & 0 & 0 & -V'_1 & -iV'_1 & V'_2 \\ 0 & -iV'_3 & 0 & 0 & 0 & -iV'_1 & V'_1 & -iV'_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta & -V'_2 & -iV'_2 & 0 \\ V'_3 & 0 & -V'_1 & iV'_1 & -V'_2 & 0 & 0 & 0 \\ iV'_3 & 0 & iV'_1 & V'_1 & -iV'_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V'_2 & iV'_2 & 0 & 0 & 0 & \Delta \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

onde, definimos

$$V'_1 = \frac{3}{4} \sin^2 \theta (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma})$$

$$V'_2 = \frac{3}{2} \sin \theta V_{sp\sigma}$$

$$V'_3 = \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma})$$

además $\Delta = -7.03eV$, é a energia do orbital s . Para diagonalizar o Hamiltoniano mostrado em 2.40, fazemos transformações unitárias

$$\begin{aligned} \varphi_1^A &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^A + ip_y^A) = |p_+^A\rangle \\ \varphi_2^B &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^B + ip_y^B) = |p_-^B\rangle \\ \varphi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^A - ip_y^A) - \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^B + ip_y^B) \right] \\ \varphi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^A - ip_y^A) - \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^B + ip_y^B) \right] \end{aligned} \quad (2.41)$$

dessa forma, podemos reescrever o Hamiltoniano numa nova base $\{p_z^A, s^A, \varphi_2^B, p_z^B, s^B, \varphi_1^A, \varphi_3, \varphi_4\}$. A mudança de base é feita encontrando a matriz unitária U_1 a qual pode ser construída projetando os autoestados novos sobre os autoestados originais, de forma que o Hamiltoniano passa de H_0 a H_1 como

$$H_0 \longrightarrow H_1 = U_1^\dagger H_0 U_1 \quad (2.42)$$

assim, obtemos

$$H_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -iV_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta & iV_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ iV_3 & -iV_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -iV_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta & -iV_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & iV_3 & iV_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -V_1 \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

onde $V_1 = 2V'_1$, $V_2 = \sqrt{2}V'_2$, $V_3 = \sqrt{2}V'_3$. Desta forma, podemos dividir H_1 em três sub-matrizes,

$$H_A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -iV_3 \\ 0 & \Delta & iV_2 \\ iV_3 & -iV_2 & 0 \end{pmatrix}, H_B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -iV_3 \\ 0 & \Delta & -iV_2 \\ iV_3 & iV_2 & 0 \end{pmatrix}, H_c = \begin{pmatrix} V_1 & 0 \\ 0 & -V_1 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

e podemos diagonalizar cada uma separadamente, restando ao final uma matriz na forma diagonal dada por

$$H'_1 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -V_1 \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

a ultima matriz foi encontrada fazendo uma nova mudança de base que leva H_1 até H'_1 (Ver apêndice A para maior informação), ademais os autoestados de mais baixa energia são dados por

$$\begin{aligned} |\phi_1\rangle &= u_{11}|p_z^A\rangle + u_{21}|s^A\rangle + u_{31} \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|p_x^B\rangle - i|p_y^B\rangle) \right] \\ |\phi_4\rangle &= u_{11}|p_z^B\rangle - u_{21}|s^B\rangle + u_{31} \left[-\frac{1}{\sqrt{2}}(|p_x^A\rangle + i|p_y^A\rangle) \right] \end{aligned} \quad (2.46)$$

onde u_{11}, u_{21}, u_{31} são elementos da matriz U_1 , de maneira que formando a matriz, temos

$$H_K = \begin{pmatrix} \langle \phi_1 | H_K | \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | H_K | \phi_4 \rangle \\ \langle \phi_4 | H_K | \phi_1 \rangle & \langle \phi_4 | H_K | \phi_4 \rangle \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

Agora, para observar o comportamento a baixas energias, fazemos uma expansão $\vec{k} \rightarrow \vec{K} + \vec{q}$, obtendo

$$H_K = \varepsilon_1 I_2 + \begin{pmatrix} 0 & v_f q_+ \\ v_f q_- & 0 \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

com a velocidade de Fermi v_f

$$v_f = -\frac{\sqrt{3}a}{2} [u_{11}^2 (V_{pp\pi} \sin^2 \theta + V_{pp\sigma} \cos^2 \theta) - u_{21}^2 + 2u_{11}u_{21} \cos \theta V_{sp\sigma} - \frac{1}{2} |u_{31}|^2 \sin^2 \theta (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})] \quad (2.49)$$

onde $q_+ = q_x + iq_y$, $q_- = q_x - iq_y$. A quantidade entre colchetes é o parâmetro de integral de transferência entre as bandas π para siliceno, comumente simbolizado por t e seu valor é aproximadamente $1.6eV$. Quando $\theta = \frac{\pi}{2}$ recuperamos a velocidade de Fermi do grafeno ($v_f = -\frac{\sqrt{3}}{2} V_{pp\pi} a$). Os elementos de matriz são dados pela parametrização de Slater e Koster (Tabela 1) e os parâmetros para as integrais de transferência são dados em Tabela 3. A equação 2.49 é um resultado geral, aplicável a outras estruturas *buckled* teoricamente estudadas como germaneno.

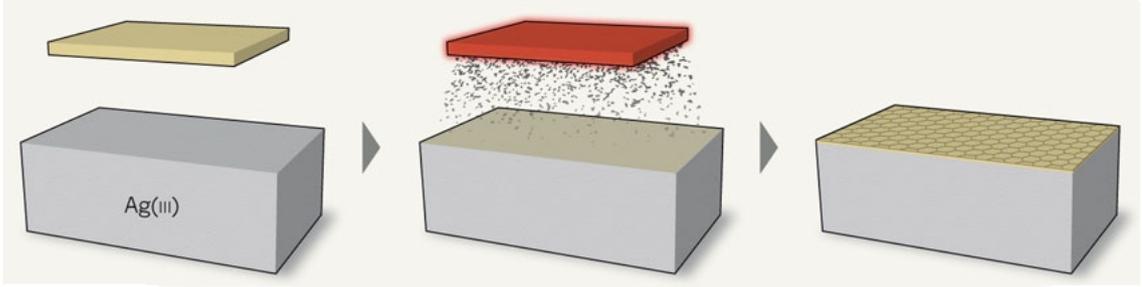
Sistema	$V_{ss\sigma}$	$V_{sp\sigma}$	$V_{pp\sigma}$	$V_{pp\pi}$	θ	$v_f (10^5 m/s)$
Siliceno	-1.93	2.54	4.47	-1.12	101.7°	5.52
Germaneno	-1.79	2.36	4.15	-1.04	106.5°	4.57

Tabela 3 – Valores dos parâmetros das integrais de transferência de siliceno e germaneno onde as unidades estão em eV. Também é mostrado os valores de v_f e θ .

2.3 Nanofitas de Siliceno

As nanofitas de siliceno são cortes em folhas de siliceno ao longo de uma determinada direção, resultando em bordas bem definidas. A presença de bordas nas nanofitas apresenta um fenômeno interessante no comportamento dos elétrons. Nanofitas de siliceno, foram recentemente sintetizadas e observadas através de imagens STM (*Scanning tunneling microscope*), as quais amostram um comportamento semelhante as nanofitas de grafeno. Estas nanofitas foram crescidas epitaxialmente sobre uma superfície de prata (*Ag*) (VOGT et al., 2012; PADOVA et al., 2012; KARA et al., 2012; PADOVA et al., 2010). O substrato de prata é ideal para o crescimento das nanofitas, devido a que as misturas de *Ag – Si* são muito baixas. A diferença com as nanofitas de grafeno, as nanofitas de siliceno não apresentam reatividade nas bordas, fazendo que estes sistemas sejam quimicamente mais estáveis que sua contraparte do grafeno (AUFRAY et al., 2010). Na Figura 12, é mostrada

Fazendo siliceno



passo 1: Colocamos uma pastilha de silício cristalino acima da tira (Ag) no vácuo. passo 2: Aqueça o silício até que comece a sublimar. passo 3: átomos de silício espontaneamente organizados sobre a superfície de prata como siliceno.

Figura 12 – Síntese de nanofitas sobre superfícies de prata (Ag). Tomada de (BRUMFIEL, 2013)

uma representação de como se obtiveram as nanofitas, mostrando uma geometria hexagonal na superfície de prata.

Os tipos de bordas que estudaremos nesta dissertação são as bordas *armchair* e *zigzag*. Seguindo as convenções usadas para grafeno (D.A.BAHAMON, Julho 2011), usamos o método *tight-binding* para obter as estruturas de bandas das nanofitas, as quais são construídas na forma *buckled*, para isso usamos uma caixa de linha tracejada para definir a célula unitária, cada célula tem $2N$ átomos, onde N é o número de linhas *zigzag* para a nanofita *zigzag* e o número de dímeros para as nanofitas *armchair*. Da Figura 13 (a), podemos obter o Hamiltoniano para a nanofita *zigzag* onde M é o número total de células unitárias. Para definir as posições dos átomos a (vermelho) usamos o novo vetor $m\vec{a}_z = m\sqrt{3}\vec{a}$. Com isto em mente o Hamiltoniano é dado por

$$H = -t \sum_{m,n}^{M,N} \{ |a, m, n\rangle \langle b, m - 1/2, n| + |a, m, n\rangle \langle b, m, n - 1| + |a, m, n\rangle \langle b, m + 1/2, n| + h.c \} \quad (2.50)$$

e a função de onda pode-se escrever:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{m,n}^{M,N} e^{i\vec{k}\vec{R}_m} \{ a(\vec{k}, n) |a, m, n\rangle + b(\vec{k}, n) |b, m, n\rangle \} \quad (2.51)$$

onde $|a(b), m, n\rangle$ é o orbital da subrede $A(B)$ que se encontra na posição n da célula unitária m definida pelo vetor $\vec{R}_m = m\vec{a}_z$, a estrutura de banda de uma nanofita *zigzag* é dado por

$$Ea(\vec{k}, n) = -t \left[b(\vec{k}, n) 2 \cos\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) + b(\vec{k}, n - 1) \right] \quad (2.52)$$

de forma similar, podemos obter

$$Eb(\vec{k}, n) = -t \left[a(\vec{k}, n) 2 \cos \left(\frac{k_x a_z}{2} \right) + a(\vec{k}, n + 1) \right] \quad (2.53)$$

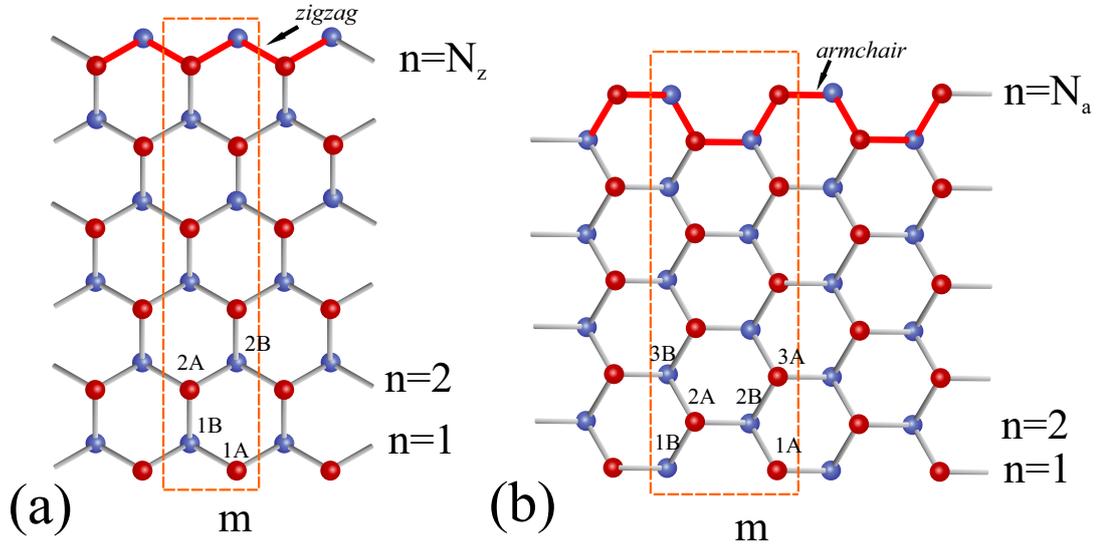


Figura 13 – Configuração de nanofitas *zigzag* (a) e *armchair* (b). Definimos a célula unitária m como uma caixa de linha tracejada para ambas estruturas.

As nanofitas *zigzag* apresentam um comportamento metálico, onde a banda de valência mais alta e a banda de condução mais baixa são degeneradas e como consequência uma banda plana aparece, essa banda plana aumenta a medida que o número de linhas *zigzag* (N_z) se incrementa. Na figura [Figura 14](#) mostra-se três tipos de nanofitas *zigzag* de siliceno. Devido a seu comportamento claramente metálico, as nanofitas *zigzag* são estruturas importantes para investigar propriedades magnéticas e eletrônicas. Assim ao aplicar potenciais elétricos e interações spin-órbita, aparecem efeitos interessantes que

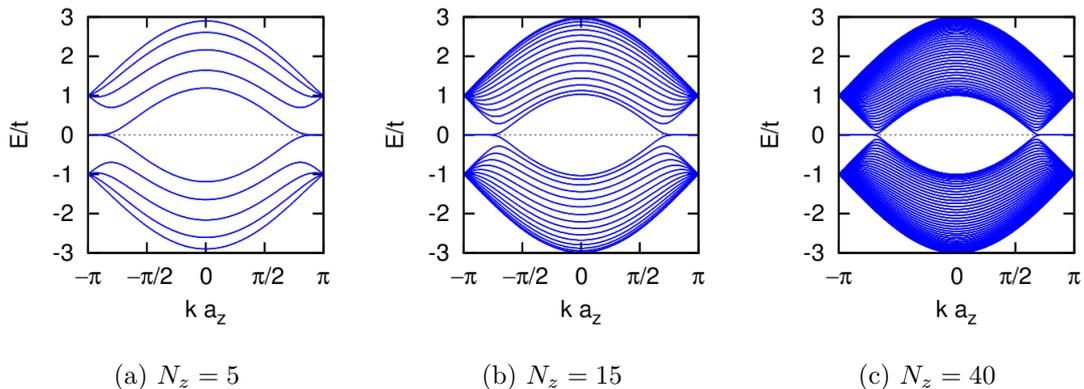


Figura 14 – Estrutura de bandas para diferentes larguras de nanofitas *zigzag* de siliceno, observe-se como a banda plana aumenta quando a largura cresce.

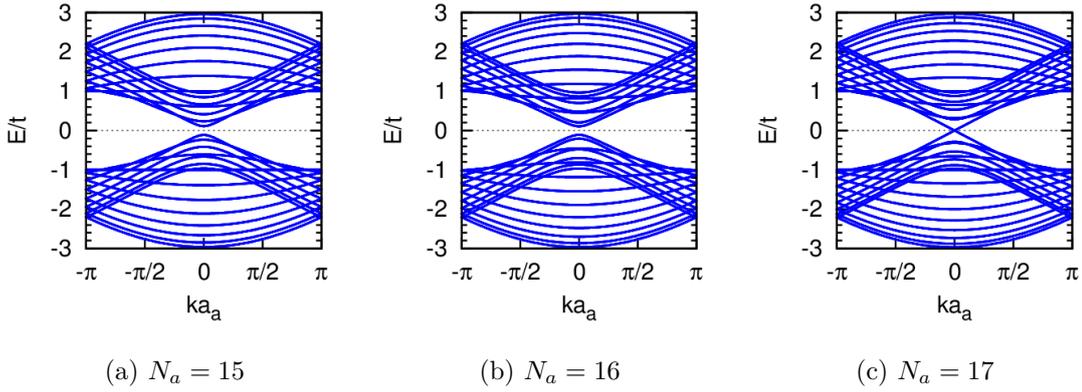


Figura 15 – Estrutura de bandas para diferentes larguras de nanofitas *armchair* de siliceno, observe que as nanofitas com $N_a = 15$ (a) e $N_a = 16$ (b) apresentam caráter semicondutor, enquanto que a nanofita com $N_a = 17$ (c) apresenta caráter metálico.

serão tratados no próximo capítulo. Da mesma forma, para uma nanofita *armchair* como mostrado na Figura 13 (b), seu Hamiltoniano é dado por

$$H = -t \sum_{m,n}^{M,N} \{ |a, m, n\rangle \langle b, m - 1/2, n| + |a, m, n\rangle \langle b, m, n - 1| \\ |a, m, n\rangle \langle b, m, n + 1| + h.c \} \quad (2.54)$$

usando a função de onda dado por 2.51 e seguindo o mesmo procedimento dado para a nanofita *zigzag*, temos a estrutura eletrônica

$$Ea(\vec{k}, n) = -t \{ b(k, n) e^{-i \frac{ka_a}{2}} + b(k, n - 1) + b(k, n + 1) \} \quad (2.55)$$

semelhantemente para átomos b

$$Eb(\vec{k}, n) = -t \{ a(k, n) e^{i \frac{ka_a}{2}} + a(k, n - 1) + a(k, n + 1) \}. \quad (2.56)$$

As nanofitas *armchair* apresentam comportamento metálico ou semicondutor dependendo da largura da fita (N), como no caso de nanofitas de grafeno (WANG, 2013). Desta forma, quando $N_a = 3p + 2$ sendo p um número inteiro, o sistema é metálico, e quando $N = 3p, N = 3p + 1$ o sistema é semicondutor. No caso das nanofitas *armchair* semicondutoras, quando a largura se torna muito grande, o *gap* tende a zero (DING; NI, 2009). Figura 15 mostra três nanofitas *armchair* com diferentes larguras. O estudo das nanofitas de siliceno, é de intenso interesse devido as semelhanças com as nanofitas de grafeno, poderíamos dizer que o seu estudo tem potenciais aplicações devido à indústria tecnológica atual do silício e a fabricação de dispositivos spintrônicos.

2.4 Efeito de *Strain* na estrutura de banda de siliceno

Como já foi mostrado no siliceno, as bandas π e π^* se tocam no ponto K sendo que a baixas energias sua dispersão eletrônica tornasse linear, um método comumente usado para tentar abrir o *gap* entre as bandas de valência e de condução é aplicando uma tensão na folha de siliceno (*strain*), como mostrado na [Figura 16](#). Este tipo de construção causa deformações na rede do siliceno o que leva a uma renormalização das distâncias entre os primeiros vizinhos, e os vetores que representam os pontos de alta simetria sejam modificados e como consequência a estrutura de banda de siliceno dado por [Figura 11](#) mudaria. Nesta seção aplicaremos *strain* na direção *armchair* e na direção *zigzag*. Ao aplicar *strain* nas distâncias dos primeiros vizinhos dado por equação [2.37](#) só nas componentes $x - y$, de acordo com

$$\vec{\delta}_i^s = (I + \epsilon)\vec{\delta}_i \quad (2.57)$$

onde $\vec{\delta}_i^s$ representa os vetores de primeiros vizinhos com *strain*, I é a matriz unitária 2×2 e ϵ , representa a matriz de *strain*, obtemos os vetores dos primeiros vizinhos modificados, dados por

$$\vec{\delta}_1^s = \left\{ \frac{a}{2}(1 + \epsilon_{11}) + \frac{a}{2\sqrt{3}}\epsilon_{12}, \frac{a}{2}\epsilon_{21} + \frac{a}{2\sqrt{3}}(1 + \epsilon_{22}), \frac{a}{\sqrt{3}} \cot \theta \right\} \quad (2.58)$$

$$\vec{\delta}_2^s = \left\{ -\frac{a}{2}(1 + \epsilon_{11}) + \frac{a}{2\sqrt{3}}\epsilon_{12}, -\frac{a}{2}\epsilon_{21} + \frac{a}{2\sqrt{3}}(1 + \epsilon_{22}), \frac{a}{\sqrt{3}} \cot \theta \right\} \quad (2.59)$$

$$\vec{\delta}_3^s = \left\{ -\frac{a}{\sqrt{3}}\epsilon_{12}, -\frac{a}{\sqrt{3}}(1 + \epsilon_{22}), \frac{a}{\sqrt{3}} \cot \theta \right\} \quad (2.60)$$

de igual forma os cossenos diretores definidos por [2.32](#) são dados por

$$l_i^s = \frac{\hat{i} \cdot \vec{\delta}_i^s}{|\vec{\delta}_i^s|}, \quad m_i^s = \frac{\hat{j} \cdot \vec{\delta}_i^s}{|\vec{\delta}_i^s|}, \quad n_i^s = \frac{\hat{k} \cdot \vec{\delta}_i^s}{|\vec{\delta}_i^s|} \quad (2.61)$$

onde as componentes $\epsilon_{11}, \dots, \epsilon_{22}$ obedecem à matriz de *strain* dada por

$$\epsilon = \nu \begin{pmatrix} \cos^2 \phi - \vartheta \text{sen}^2 \phi & (1 + \vartheta) \cos \phi \text{sen} \phi \\ (1 + \vartheta) \cos \phi \text{sen} \phi & \text{sen}^2 \phi - \vartheta \cos^2 \phi \end{pmatrix} \quad (2.62)$$

onde ν é o parâmetro de *strain*, o que fisicamente representa a magnitude de deformação nas distâncias interatômicas da rede quando considerada sem *strain*, ϕ o ângulo de *strain* e ϑ o coeficiente de Poisson do Silício. Na [Figura 16](#) pode-se ver uma representação da tensão exercida sobre uma folha de siliceno, quando mudamos o plano $x - y$ para $x' - y'$. Vale precisar que a rede do siliceno é elasticamente isotrópico ([L.D.LANDAU](#); [E.M.LIFSHITZ](#),

1980), por tanto o parâmetro de *strain* torna-se uma quantidade ajustável. Seguindo a abordagem de (PEREIRA; NETO; PERES, 2009), os vetores dados por 2.58, 2.59 e 2.60 levam a um renormalização dos parâmetros de *hopping* da equação 2.36, assim uma hipótese mais razoável é um decaimento exponencial (D.A.PAPACONSTANTOPOULOS M.J.MEHL; M.R.PEDERSON, 1998) expresso como

$$V_{m,n}(\delta_i) = V_{mn}e^{-3.37(\delta_i/a_0 - \csc \theta)} \quad (2.63)$$

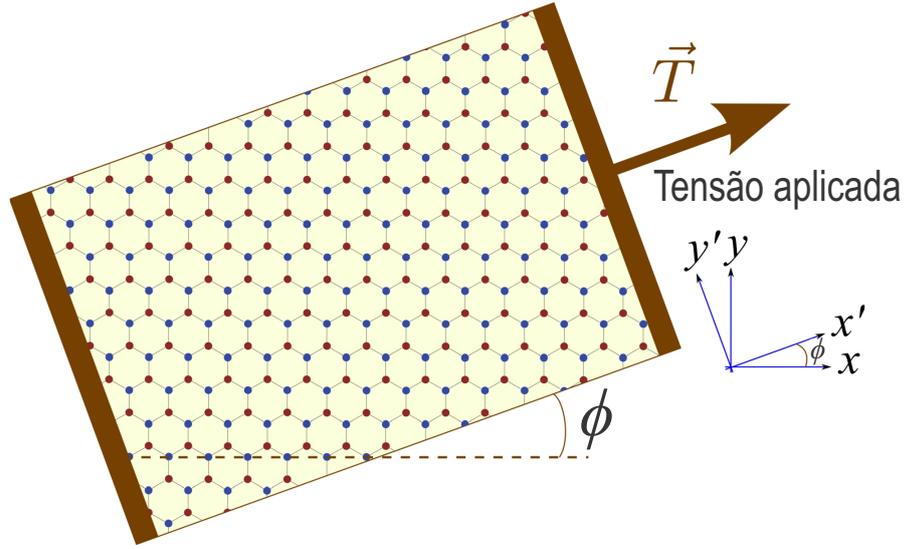


Figura 16 – Esquema de uma tensão aplicada no siliceno em uma direção arbitrária. A rede do siliceno por ser tomada em relação aos eixos $x - y$ ou $x' - y'$, que diferem entre si por uma inclinação de ângulo ϕ . Adaptada de (PEREIRA; NETO; PERES, 2009).

onde $V_{m,n}(\delta_i)$ são os novos valores de *hopping* entre orbitais s e p que dependem das distâncias dos primeiros vizinhos e $V_{m,n}$ é o *hopping* sem *strain*. Se $\theta = 90^\circ$ temos a renormalização dos parâmetros de *hopping* do grafeno. Da mesma forma como foi mostrado em 2.64 os pontos de alta simetria precisam ser modificados como (OLIVA-LEYVA; NAUMIS, 2013)

$$\Gamma^* = (I + \epsilon)\Gamma, \quad M^* = (I + \epsilon)M, \quad K^* = (I + \epsilon)K \quad (2.64)$$

Figura 17 mostra uma representação de como a rede hexagonal no espaço recíproco foi alterada devido ao *strain* de acordo com as equações dada por 2.64. Dessa forma os elementos de matriz do Hamiltoniano dado por 2.39 e os $g_n (n = 1, \dots, 12)$ seriam modificados. Na Figura 18 pode-se ver como no ponto K a banda π abre um *gap* entre as bandas de valência e condução para na direção zigzag ($\phi = 0^\circ$). Na Figura 19 temos aumentado o parâmetro de *strain*, onde pode-se observar que o *gap* aumenta conforme ν aumenta. Na Figura 20 aplicamos *strain* na direção *armchair* ($\phi = 90^\circ$), onde observamos

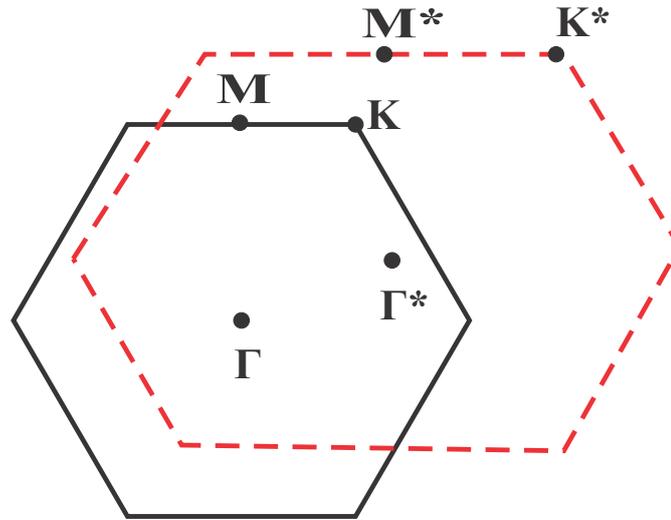


Figura 17 – Representação da aplicação de *strain* uniaxial na rede hexagonal no espaço recíproco. Rede hexagonal antes da deformação (linha contínua) e rede hexagonal com deformação (linha tracejada).

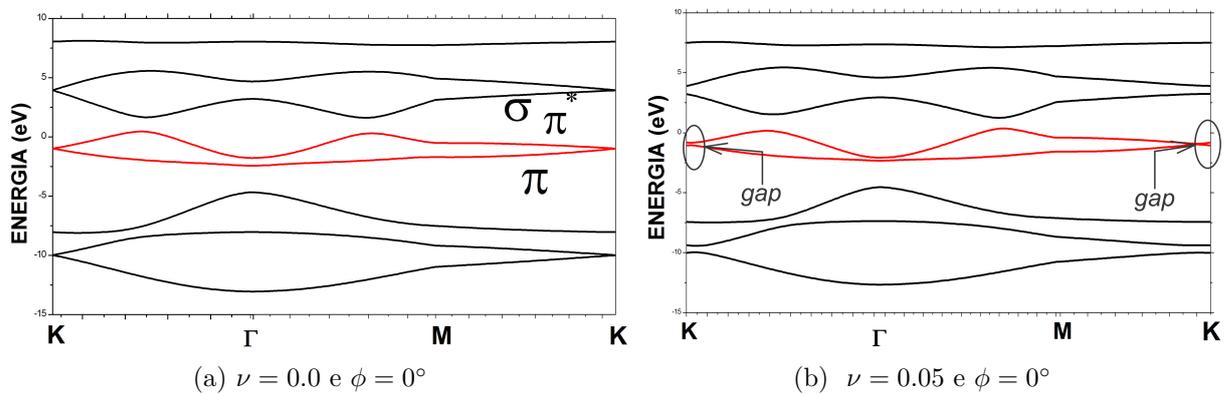


Figura 18 – Estrutura de bandas de siliceno sem *strain* (a) e com *strain* aplicado ao longo da direção *zigzag* ($\phi = 0$). Observe a abertura de um *gap* no ponto K

que a abertura do *gap* no ponto *K*, é mais notória que para o caso em que o *strain* foi aplicado na direção *zigzag*, assim na Figura 21 o tamanho do *gap* é maior. Outra consequência notável que podemos observar é que modulando o ângulo e o parâmetro de *strain*, pode-se observar que a altura entre a banda π^* (vermelha) com a banda σ (preta) varia o que pode levar a fótons provenientes da luz interagirem com os elétrons ocasionando transições intrabanda direta e indireta o que pode ser ótimo para a construção de dispositivos ópticos.

Por outro lado, poderemos esperar que ao aplicar uma tensão compressiva, a rede recíproca seria comprimida, e o *gap* na estrutura de bandas seria reduzido consideravelmente. Devemos ter em conta que nossos resultados, são iniciais e ainda se estão dentro do marco

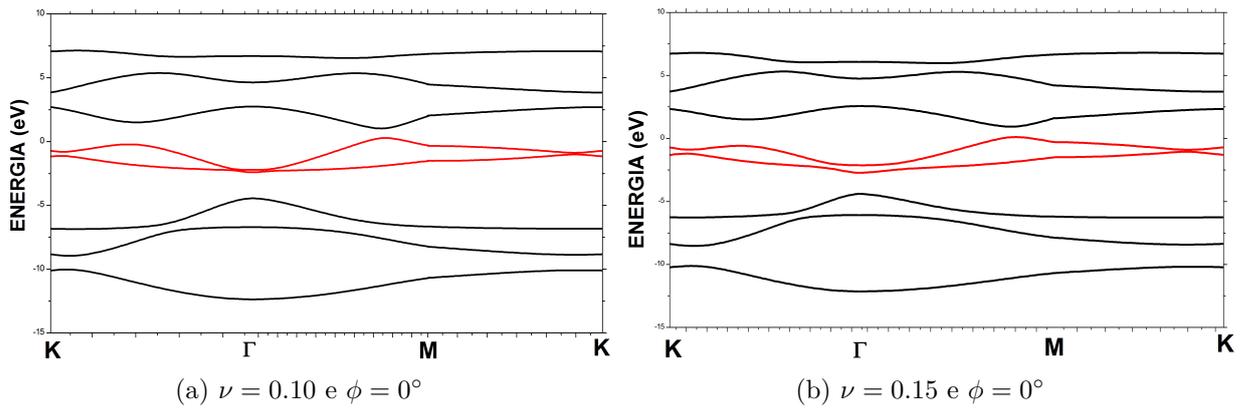


Figura 19 – Estrutura de bandas de siliceno para $\nu = 0.10$ (a) $\nu = 0.15$ e $\phi = 0^\circ$ (b). Observe como o *gap* aumenta conforme se incrementa o parâmetro de *strain*.

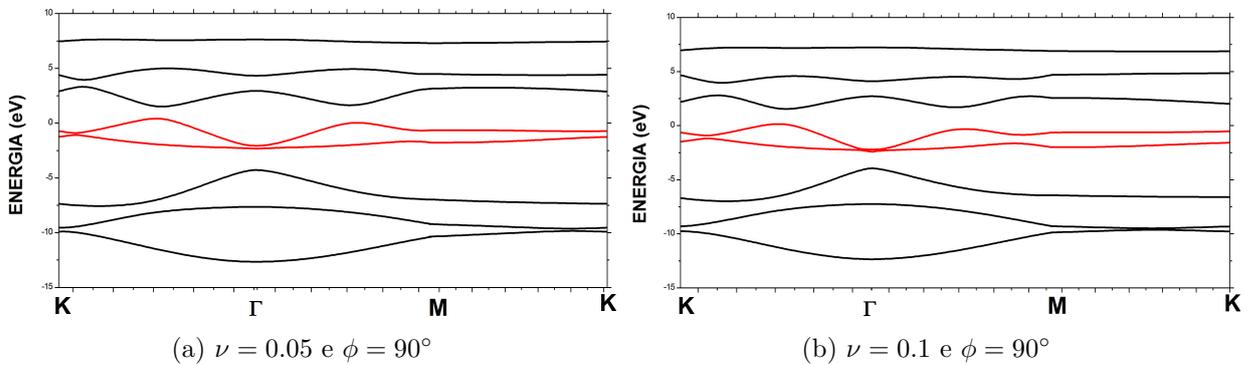


Figura 20 – Estrutura de bandas de siliceno para $\phi = 90^\circ$ (direção *armchair*). Observe como o *gap* aumenta conforme o incremento do parâmetro de *strain*.

teórico, já que ainda o siliceno não se encontra em forma livre como tínhamos falado na seção anterior. Os valores usados para ν , são valores típicos usados para grafeno como pode se encontrar em (MOHIUDDIN et al., 2009), ademais a abertura do *gap* no ponto K , é gerada inclusive para valores pequenos de *strain*, este comportamento é diferente do grafeno, apesar de que sua estrutura de banda é similar, isto acontece basicamente devido a que as ligações $Si - Si$ são mais flexíveis que ligações $C - C$, e como consequência a abertura do *gap* em grafeno ocorre para valores maiores de ν (KALONI; CHENG; SCHWINGENSCHLÖGL, 2013; PEREIRA; NETO; PERES, 2009).

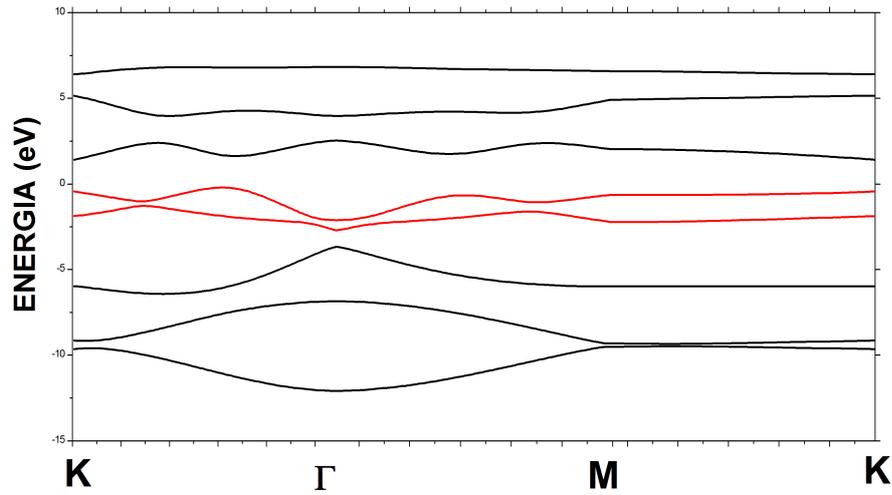


Figura 21 – Estrutura de bandas de siliceno, com $\nu = 0.15$ e $\phi = 90^\circ$.

Figura 22 mostra a variação dos valores do *gap* em função do parâmetro de *strain* no ponto *K*. Os valores do *gap* de siliceno são maior no caso em que o *strain* é aplicado ao longo da borda *armchair* ($\phi = 90^\circ$), do que os valores obtidos ao longo da direção *zigzag* ($\phi = 0^\circ$).

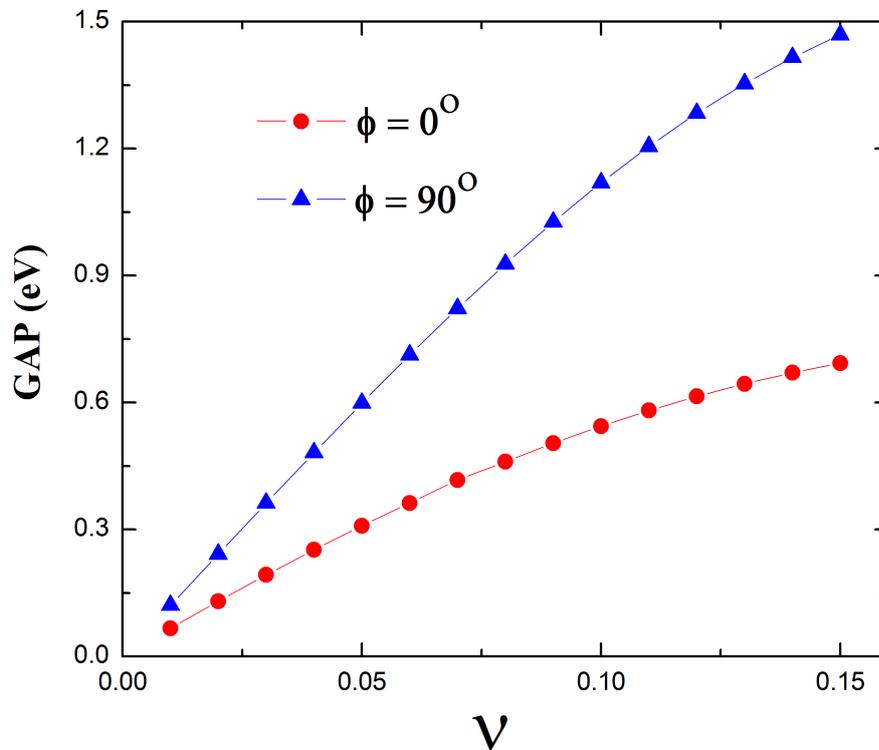


Figura 22 – Variação do *gap* no ponto *K* em função do parâmetro de *strain*. Como pode ser observado, os valores do *gap* para o ângulo $\phi = 90^\circ$ são maiores que o ângulo $\phi = 0^\circ$.

3 Interação Spin-Órbita e Efeito de Potencial Elétrico Externo

A interação spin-órbita (ISO) é um fenômeno relativístico, que entra como um termo de correção das energias na equação de Schrödinger. Esta interação é responsável pela divisão dos níveis de energia levando à observação de *gaps* em moléculas e átomos. A interação spin-órbita acontece devido a que o elétron sente um campo elétrico devido ao núcleo atômico, que conseqüentemente faz que este elétron experimente um campo magnético efetivo, o qual se acopla ao momento magnético do elétron (STRANGE, 1998). A interação spin-órbita atômica é dada por

$$H_{so} = \xi(r)\vec{L}\cdot\vec{S}, \quad (3.1)$$

onde o termo $\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2r} \frac{dV}{dr}$ é o parâmetro de acoplamento spin-órbita, m é a massa do elétron, c a velocidade da luz, \vec{L} é o momento angular do elétron e \vec{S} o momento do spin. Sabemos que o potencial de Coulomb é dado por

$$V = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.2)$$

com Z o número atômico e ϵ_0 a constante dielétrica, de forma que o parâmetro de acoplamento $\xi(r)$, resulta

$$\xi(r) = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \quad (3.3)$$

Uma consequência notável da última equação, é que podemos definir a constante de estrutura fina como

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \sim \frac{1}{137} \quad (3.4)$$

onde α é uma constante que caracteriza a força da interação eletromagnética, ademais é adimensional, é dizer que é independente de qualquer sistema de unidades que se utilize. Combinando a última equação com 3.3 e colocando o resultado em 3.1, obtemos

$$H_{so} = \frac{Z\alpha\hbar}{2m^2cr^3} \vec{L}\cdot\vec{S}. \quad (3.5)$$

Por outro lado, conhecemos da mecânica quântica a relação

$$J^2 = L^2 + 2\vec{L}\cdot\vec{S} + S^2 \quad (3.6)$$

e com um pouco de álgebra, temos

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) \quad (3.7)$$

de modo que podemos escrever H_{so} como

$$H_{so} = Z\alpha \frac{\hbar}{4m^2c} \frac{J^2 - L^2 - S^2}{r^3} \quad (3.8)$$

Calculando o valor esperado na última equação, obtém-se

$$\begin{aligned} \langle H_{so} \rangle &= \int_0^\infty \Psi_{n,l,j,m_j}^* H_{so} \Psi_{n,l,j,m_j} dr^3 \\ &= Z\alpha \frac{\hbar^3}{4m^2c} [j(j+1) - l(l+1) - 3/4] \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.9)$$

onde foi usado $s = 1/2$, que representa o spin do elétron e o fato que

$$J^2\Psi = j(j+1)\hbar^2\Psi, \quad L^2\Psi = l(l+1)\hbar^2\Psi, \quad S^2\Psi = \frac{3}{4}\hbar^2\Psi \quad (3.10)$$

Por outro lado se $l \neq 0$ tem-se que $j = l \pm 1/2$ o que leva a um desdobramento de cada nível de energia em dois outros, assim o valor esperado de $\frac{1}{r^3}$ é dado por

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \left(\frac{Z\alpha mc}{\hbar n} \right)^3 \frac{2}{l(l+1)(2l+1)} \quad (3.11)$$

Substituindo esta expressão em 3.9 e lembrando que para átomos hidrogenoides $E_0 = \frac{\alpha^2 mc^2}{2} = 13,6eV$, temos

$$\langle H_{so} \rangle = \xi_{so} = \frac{Z^4}{n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1)(2l+1)} \alpha^2 E_0 \quad (3.12)$$

desta última equação pode-se observar que a magnitude de ξ_{so} aumenta com o número atômico Z , e ainda pode-se observar que existe uma dependência com o número principal n . Desta forma, temos que para o átomo de silício $Z = 14$, $n = 3$, $l = 1$, de forma que substituindo esses valores em 3.12 encontramos que em átomos de silício $\xi_{so} \approx 196meV$. Por comparação, num sólido cristalino a divisão de energia no ponto Γ é $\xi_{so} = 34meV$.

3.0.1 Interação Spin-Órbita Rashba em Siliceno

Na seção anterior estudamos a interação spin-órbita atômica, a qual pode mostrar efeitos importantes na estrutura dos sólidos. Nesta seção estudaremos a interação SO do tipo Rashba, que surge quando o plano do siliceno encontra-se sobre um substrato ou um campo elétrico perpendicular ao plano. No presente trabalho somente vamos considerar efeitos de campos elétricos, já que essa interação devida a um substrato possui uma maior complexidade de estimar. Usando as regras do produto misto na equação 3.1 e lembrando que $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, a interação spin-órbita de Rashba é dada por

$$H_R = \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{E} \cdot (\vec{\sigma} \times \vec{p}) \quad (3.13)$$

com $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$, onde $\vec{\sigma}$ são as matrizes de Pauli, $\vec{E} = E_0 \vec{Z}$ é o campo elétrico na direção \vec{Z} , e \vec{p} é o momento linear do elétron. Seguindo o procedimento dado por Martino (MARTINO; EGGER, 2005), e usando o formalismo de segunda quantização, podemos expressar a equação anterior como

$$H_R = i \frac{\lambda_R}{a_{Si}} \sum_{\langle i,j \rangle \alpha\beta} c_{i\alpha}^\dagger (\vec{\sigma} \cdot \vec{u}_{ij})_{\alpha\beta} c_{j\beta} + h.c. \quad (3.14)$$

onde definimos o parâmetro Rashba $\lambda_R = \frac{e\hbar E_0}{2m v_f}$, e o vetor $\vec{u}_{i,j} = \vec{\delta}_{i,j} \times \vec{Z}$, onde $\vec{\delta}_{i,j}$ são os vetores de primeiros vizinhos sobre a soma $\langle i, j \rangle$ de um determinado sítio, $c_{i\alpha}^\dagger (c_{j,\beta})$ são os operadores de criação e destruição com spins $\alpha(\beta)$ nos sítios $i(j)$. Agora podemos analisar o efeito dessa interação spin-órbita Rashba nas nanofitas *armchair* e *zigzag*. Fazendo uso do método estudado na seção 2.3 podemos obter a estrutura de bandas, dessa forma, podemos descrever o efeito Rashba em nanofitas *zigzag* mostrado na Figura 13(a), assim para usar a equação 3.14, é necessário conhecer os primeiros vizinhos de um determinado sítio, que pertence a célula unitária m e localizado numa certa linha n , com o qual temos

$$\vec{\delta}_{m,m+1/2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{si} \left(\hat{i} + \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{j} \right), \quad \vec{\delta}_{m,m-1/2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{si} \left(-\hat{i} + \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{j} \right) \quad (3.15)$$

$$\vec{\delta}_{n,n-1} = -a_{si} \hat{j}, \quad (3.16)$$

de forma que os vetores $\vec{u}_{i,j}$ são

$$\vec{u}_{m(m+1/2)} = \lambda_R \left(\frac{1}{2} \sigma_x^{\alpha,\beta} - \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_y^{\alpha,\beta} \right), \quad \vec{u}_{m(m-1/2)} = \lambda_R \left(\frac{1}{2} \sigma_x^{\alpha,\beta} + \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_y^{\alpha,\beta} \right) \quad (3.17)$$

$$\vec{u}_{n,n+1} = -\lambda_R \sigma_x^{\alpha,\beta} \quad (3.18)$$

assim a função 2.51 será escrita como

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{m,n}^{M,N} e^{i\vec{k}\vec{R}_m} \{ a(\vec{k}, n, \uparrow) |a, m, n, \uparrow\rangle + b(\vec{k}, n, \uparrow) |b, m, n, \uparrow\rangle + a(\vec{k}, n, \downarrow) |a, m, n, \downarrow\rangle + b(\vec{k}, n, \downarrow) |b, m, n, \downarrow\rangle \} \quad (3.19)$$

e usando o método dado na seção 2.3 para *spin-up*, temos

$$Ea(\vec{k}, n, \uparrow) = -i\lambda_R \left\{ b(\vec{k}, n, \downarrow) 2 \cos\left(\frac{a_z}{2} - \frac{2\pi}{3}\right) + b(\vec{k}, n-1, \downarrow) \right\} \quad (3.20)$$

$$Eb(\vec{k}, n, \uparrow) = i\lambda_R \left\{ a(\vec{k}, n, \downarrow) 2 \cos\left(\frac{a_z}{2} + \frac{2\pi}{3}\right) + b(\vec{k}, n+1, \downarrow) \right\} \quad (3.21)$$

e para *spin-down* tem-se

$$Ea(\vec{k}, n, \downarrow) = -i\lambda_R \left\{ b(\vec{k}, n, \uparrow) 2 \cos\left(\frac{a_z}{2} + \frac{2\pi}{3}\right) + a(\vec{k}, n-1, \uparrow) \right\} \quad (3.22)$$

$$Eb(\vec{k}, n, \downarrow) = i\lambda_R \left\{ a(\vec{k}, n, \uparrow) 2 \cos\left(\frac{a_z}{2} - \frac{2\pi}{3}\right) + a(\vec{k}, n+1, \uparrow) \right\} \quad (3.23)$$

Seguindo o mesmo procedimento para nanofitas *armchair* Figura 13(b), temos para elétrons com *spin-up*

$$Ea(\vec{k}, n, \uparrow) = i\lambda_R \{ e^{-i\frac{2\pi}{3}} b(\vec{k}, n-1, \downarrow) + e^{i\frac{2\pi}{3}} b(\vec{k}, n+1, \downarrow) \} - \lambda_R b(\vec{k}, n+1, \downarrow) e^{-i\frac{k_x a_a}{2}} \quad (3.24)$$

$$Eb(\vec{k}, n, \uparrow) = i\lambda_R \{ e^{i\frac{2\pi}{3}} a(\vec{k}, n-1, \downarrow) - e^{-i\frac{2\pi}{3}} a(\vec{k}, n+1, \downarrow) \} + \lambda_R a(\vec{k}, n+1, \downarrow) e^{i\frac{k_x a_a}{2}} \quad (3.25)$$

também para elétrons com *spin-down*, temos

$$Ea(\vec{k}, n, \downarrow) = -i\lambda_R \{ e^{-i\frac{2\pi}{3}} b(\vec{k}, n-1, \uparrow) + e^{i\frac{2\pi}{3}} b(\vec{k}, n+1, \uparrow) \} - \lambda_R b(\vec{k}, n+1, \uparrow) e^{-i\frac{k_x a_a}{2}} \quad (3.26)$$

$$Eb(\vec{k}, n, \downarrow) = i\lambda_R \{ e^{i\frac{2\pi}{3}} a(\vec{k}, n-1, \uparrow) - e^{-i\frac{2\pi}{3}} a(\vec{k}, n+1, \uparrow) \} + \lambda_R a(\vec{k}, n+1, \uparrow) e^{i\frac{k_x a_a}{2}} \quad (3.27)$$

na Figura 23 é mostrado o efeito de interação spin-órbita Rashba numa nanofita *zigzag*, esta interação quebra a degenerescência do spin do elétron, mas não abre *gap* entre as bandas de valência e condução, e como consequência a banda plana continua e o caráter metálico não é alterado.

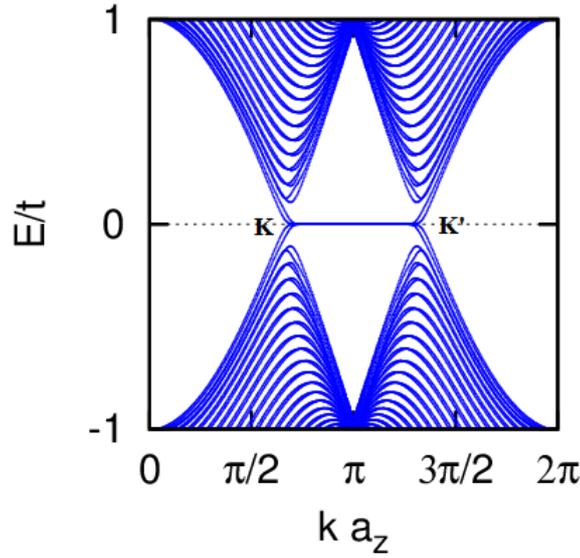


Figura 23 – Estrutura de banda de uma nanofita *zigzag* de siliceno para $N_z = 40$ com interação spin-órbita Rashba, para $\lambda_R = 0.05t$, onde pode-se ver a quebra da degenerescência do spin.

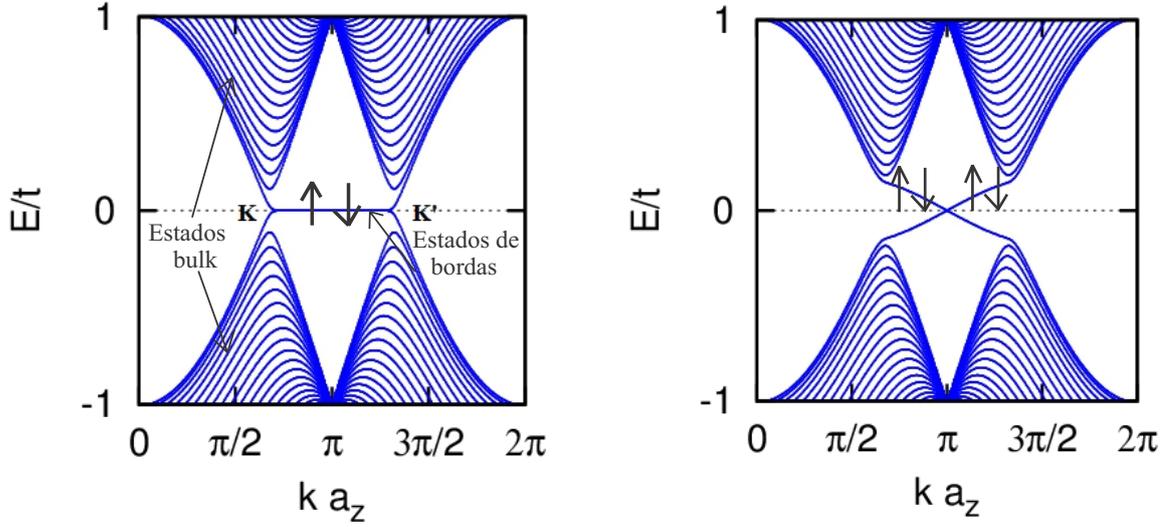
3.0.2 Interação Spin-Órbita Intrínseco em Siliceno

Outra interação importante presente na rede hexagonal é a interação spin-órbita intrínseco, esta interação foi primeiramente estudada por (HALDANE, 1988) e usada para descrever o efeito Hall Quântico de Spin em grafeno (KANE; MELE, 2005b). Esta interação surge da própria interação spin-órbita intra-atômica dos átomos de silício e de carbono no caso do grafeno (KANE; MELE, 2005a; DINIZ; GUASSI; QU, 2013). Esta interação no formalismo de segunda quantização pode ser escrita como

$$H_{so} = i \frac{\lambda_{so}}{3\sqrt{3}} \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle_{\alpha\beta}} \nu_{ij} c_{i\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta}^z c_{j\beta} + h.c. \quad (3.28)$$

onde λ_{so} é a constante de spin-órbita intrínseco, $\nu_{ij} = \frac{\vec{\delta}_i \times \vec{\delta}_j}{|\vec{\delta}_i \times \vec{\delta}_j|} = \pm \hat{k}$, com $\vec{\delta}_i$ e $\vec{\delta}_j$ as duas ligações mais próximas conectando o vizinho seguinte e a soma é tomada sobre os pares $\langle\langle ij \rangle\rangle$ dos segundos vizinhos de um sítio, o vetor unitário $+\hat{k}$ é tomada se o elétron ao ir do sítio j a i vira à esquerda para chegar até a segunda ligação e $-\hat{k}$ se o elétron vira à direita. Da Figura 13(a) podemos obter os ν_{ij} para as nanofitas *zigzag*, assim para elétrons com *spin-up*, temos

$$Ea(\vec{k}, n, \uparrow) = 2\lambda_{so}a_{si}^2 \left\{ \text{sen} \left(\frac{k_x a_z}{2} \right) [a(\vec{k}, n-1, \uparrow) + a(\vec{k}, n+1, \uparrow)] - \text{sen}(k_x a_z) a(\vec{k}, n, \uparrow) \right\} \quad (3.29)$$



(a) Estrutura de banda sem ISO intrínseco

(b) Estrutura de banda com ISO intrínseco

Figura 24 – Estrutura de bandas de uma nanofita *zigzag* de siliceno com $\lambda_{so} = 0.0t$ e $\lambda_R = 0.0t$ (a) $\lambda_{so} = 0.039t$, $\lambda_R = 0.0t$ (b). Observe-se que ISO intrínseco não abre *gap* na parte central, mas abre *gap* nos pontos K e K' .

$$Eb(\vec{k}, n, \uparrow) = -2\lambda_{so}a_{si}^2 \left\{ \text{sen} \left(\frac{k_x a_z}{2} \right) [b(\vec{k}, n-1, \uparrow) + b(\vec{k}, n+1, \uparrow)] - \text{sen}(k_x a_z) b(\vec{k}, n, \uparrow) \right\} \quad (3.30)$$

e para elétrons com *spin-down*, tem-se

$$Ea(\vec{k}, n, \downarrow) = 2\lambda_{so}a_{si}^2 \left\{ \text{sen} \left(\frac{k_x a_z}{2} \right) [a(\vec{k}, n-1, \downarrow) + a(\vec{k}, n+1, \downarrow)] - \text{sen}(k_x a_z) a(\vec{k}, n, \downarrow) \right\} \quad (3.31)$$

$$Eb(\vec{k}, n, \downarrow) = -2\lambda_{so}a_{si}^2 \left\{ \text{sen} \left(\frac{k_x a_z}{2} \right) [b(\vec{k}, n-1, \downarrow) + b(\vec{k}, n+1, \downarrow)] - \text{sen}(k_x a_z) b(\vec{k}, n, \downarrow) \right\} \quad (3.32)$$

Na Figura 24 (a), é mostrada a estrutura de banda de uma nanofita *zigzag* de siliceno, sem ISO intrínseco. Esta figura é gerada ao fazer um *zoom* da Figura 14 (c), esta estrutura esta composta por estados de borda (banda plana que une K com K') e estados *bulk*. Cada estado encontra-se quatro vezes degenerado (duas degenerescências do spin do elétron e duas degenerescências do spin do vale ou comumente chamado de pseudo-spin). Na Figura 24 (b) é mostrada o efeito da ISO intrínseco, esta interação abre

gap nas bordas K e K' quebrando a degenerescência do pseudo-spin, levando que agora cada estado somente fique com uma dupla degenerescência de Kramers devido ao spin do elétron que não foi quebrada. Por outro lado no ponto $Ka_z = \pi$ o comportamento é metálico, esta configuração isolante nas bordas e metálico no centro é uma aplicação a futuros dispositivos conhecidos como isolantes topológicos. Para as nanofitas *armchair* usamos a Figura 13(b), assim temos para elétrons com *spin-up*

$$Ea(\vec{k}, n, \uparrow) = -i\lambda_{so} \left\{ 2 \cos\left(\frac{k_x a_a}{2}\right) [a(\vec{k}, n-1, \uparrow) - a(\vec{k}, n+1, \uparrow)] + a(\vec{k}, n+2, \uparrow) - a(\vec{k}, n-2, \uparrow) \right\} \quad (3.33)$$

$$Eb(\vec{k}, n, \uparrow) = i\lambda_{so} \left\{ 2 \cos\left(\frac{k_x a_a}{2}\right) [b(\vec{k}, n-1, \uparrow) - b(\vec{k}, n+1, \uparrow)] + b(\vec{k}, n+2, \uparrow) - b(\vec{k}, n-2, \uparrow) \right\} \quad (3.34)$$

da mesma forma para elétrons com *spin-down*, temos

$$Ea(\vec{k}, n, \downarrow) = i\lambda_{so} \left\{ 2 \cos\left(\frac{k_x a_a}{2}\right) [a(\vec{k}, n-1, \downarrow) - a(\vec{k}, n+1, \downarrow)] + a(\vec{k}, n+2, \downarrow) - a(\vec{k}, n-2, \downarrow) \right\} \quad (3.35)$$

$$Eb(\vec{k}, n, \downarrow) = -i\lambda_{so} \left\{ 2 \cos\left(\frac{k_x a_a}{2}\right) [b(\vec{k}, n-1, \downarrow) - b(\vec{k}, n+1, \downarrow)] + b(\vec{k}, n+2, \downarrow) - b(\vec{k}, n-2, \downarrow) \right\} \quad (3.36)$$

Na Figura 25 (a), é mostrada a estrutura de bandas para uma nanofita *armchair* de siliceno, para $N_a = 16$, onde o comportamento é semicondutor, por outro lado na Figura 25 (b,c) pode-se ver o efeito da ISO intrínseco, esta interação tende a reduzir o *gap* quando λ_{so} aumenta, assim na Figura 25 (b) temos $\lambda_{so} = 0.05tV$ e $\lambda_{so} = 0.1t$ para Figura 25 (c)

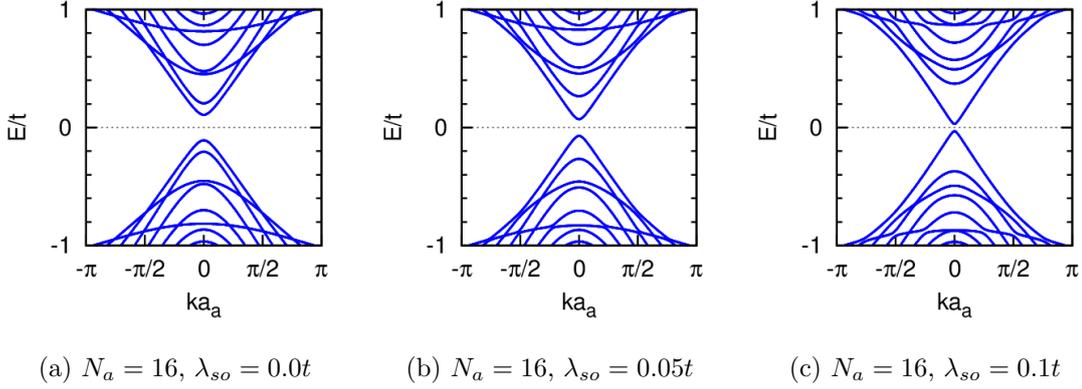


Figura 25 – Efeito de ISO intrínseco sobre a estrutura de bandas de uma nanofita *armchair* de siliceno sem ISO intrínseco (a) e com ISO intrínseco (b,c), ademais $\lambda_R = 0.0tV$. Observe-se que o *gap* diminui com aumento da ISO intrínseco.

3.0.3 Interação Spin-Órbita Rashba Intrínseco em Siliceno

A interação spin-órbita intrínseco de Rashba é devida à própria estrutura *buckled* e gerada por efeitos de campo elétrico aplicado na direção normal ao plano do siliceno, esta interação pode se expressar em termos de segunda quantização como (LIU; JIANG; YAO, 2011; EZAWA, 2012; AN et al., 2013)

$$H_{RI} = -i\frac{2}{3}\lambda_{RI} \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle\alpha\beta} \mu_{ij} c_{i\alpha}^\dagger (\vec{\sigma} \times \vec{\delta}_{ij}^0)_{\alpha\beta}^z c_{j\beta} + h.c. \quad (3.37)$$

onde λ_{RI} é a constante de interação Rashba intrínseco, $\mu_{ij} = \pm 1$, onde $+1$ é para sítios *A* e -1 é para sítios *B*, σ são as matrizes de Pauli e $\vec{\delta}_{ij}^0 = \vec{\delta}_{ij}/|\vec{\delta}_{ij}|$. Ao contrario da interação Rashba extrínseca 3.14, que é produzida ao colocar o siliceno sobre um substrato ou à interação com um campo elétrico, a interação spin-órbita Rashba intrínseco é originada por meio de teoria de perturbações da interação spin-órbita atômica a ordenes mais altos (WRINKLER, 2003), quando consideramos a rede *buckled* do siliceno, é dizer entre planos diferentes. Desta forma, para uma nanofita *zigzag* a relação de dispersão é dada por (uma dedução mais detalhada é dado no apêndice A2)

$$Ea(\vec{k}, n, \uparrow) = -ia_z\lambda_{RI} \left\{ a(\vec{k}, n-1, \downarrow) \left[2 \cos\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) + \frac{2}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) \right] + a(\vec{k}, n+1, \downarrow) \left[-2 \cos\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) + \frac{2}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) \right] + \frac{4}{\sqrt{3}} a(\vec{k}, n, \downarrow) \sin(k_x a_z) \right\} \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned}
Ea(\vec{k}, n, \downarrow) = & -ia_z\lambda_{RI} \left\{ a(\vec{k}, n-1, \uparrow) \left[2\cos\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) - \frac{2}{\sqrt{3}}\sin\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) \right] + \right. \\
& a(\vec{k}, n+1, \uparrow) \left[-2\cos\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) - \frac{2}{\sqrt{3}}\sin\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) \right] - \\
& \left. \frac{4}{\sqrt{3}}a(\vec{k}, n, \uparrow)\sin(k_x a_z) \right\} \quad (3.39)
\end{aligned}$$

as relações para os átomos B são as mesmas, já que as distâncias de segundos vizinhos de B são os mesmos para os átomos A .

$$\begin{aligned}
Eb(\vec{k}, n, \uparrow) = & ia_z\lambda_{RI} \left\{ b(\vec{k}, n-1, \downarrow) \left[2\cos\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) + \frac{2}{\sqrt{3}}\sin\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) \right] + \right. \\
& b(\vec{k}, n+1, \downarrow) \left[-2\cos\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) + \frac{2}{\sqrt{3}}\sin\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) \right] + \\
& \left. \frac{4}{\sqrt{3}}b(\vec{k}, n, \downarrow)\sin(k_x a_z) \right\} \quad (3.40)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Eb(\vec{k}, n, \downarrow) = & ia_z\lambda_{RI} \left\{ b(\vec{k}, n-1, \uparrow) \left[2\cos\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) - \frac{2}{\sqrt{3}}\sin\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) \right] + \right. \\
& b(\vec{k}, n+1, \uparrow) \left[-2\cos\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) - \frac{2}{\sqrt{3}}\sin\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) \right] - \\
& \left. \frac{4}{\sqrt{3}}b(\vec{k}, n, \uparrow)\sin(k_x a_z) \right\} \quad (3.41)
\end{aligned}$$

3.0.4 Potencial Elétrico Externo

Nesta seção, investigamos o efeito de um campo elétrico homogêneo (E_z) aplicado perpendicularmente sobre o plano do siliceno, devido à estrutura *buckled* do siliceno, os dois planos das subredes A e B são separados por uma distância $l = 0.23\text{Å}$, dessa forma este gera um potencial elétrico nas subredes. Na notação de segunda quantização este efeito é dado por

$$H_E = l \sum_{i\alpha} \zeta_i E_z c_{i\alpha}^\dagger c_{i\alpha} \quad (3.42)$$

onde $\zeta_i = +1(-1)$ é para os sítios $A(B)$, e E_z é o campo elétrico aplicado na direção z . o termo E_z quebra a simetria dos vales K e K' , portanto levando à divisão da degenerescência do pseudo-spin. Na ausência de ISO intrínseco, cada estado apresenta uma dupla degenerescência de Kramers (degenerescência *spin-up* e *spin-down*) como mostrado em [Figura 26](#) onde o *gap* aumenta a medida que E_z aumenta. Na presença de ISO intrínseco, as quatro degenerescências seriam completamente divididas como mostrado na [Figura 27](#).

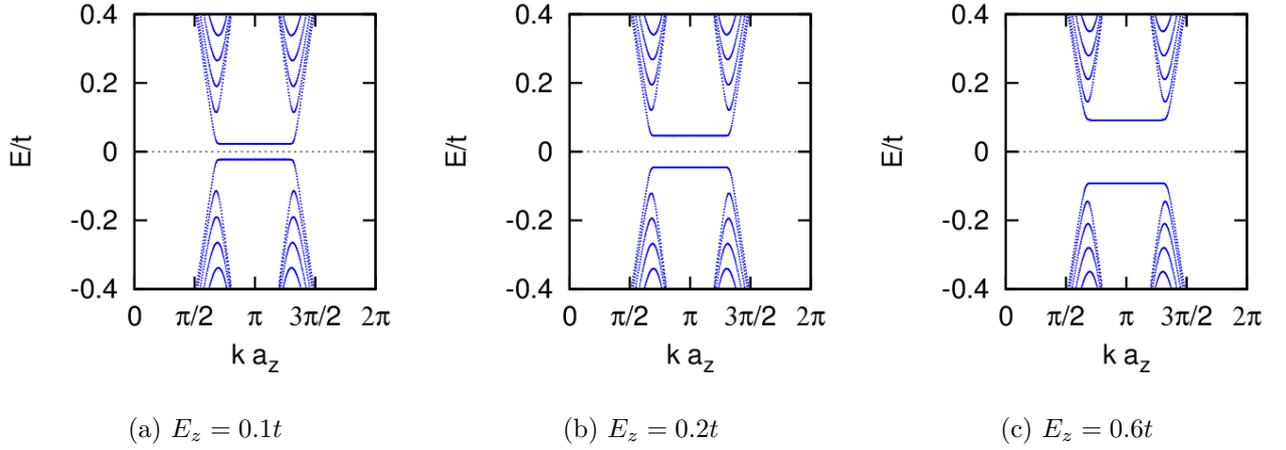


Figura 26 – Efeito de Potencial elétrico externo sobre a estrutura de bandas de uma nanofita *zigzag* de siliceno como $N_z = 40$ com $\lambda_{so} = 0.0t$, $\lambda_R = 0.0t$, a medida que o campo elétrico aumenta, o *gap* também aumenta.

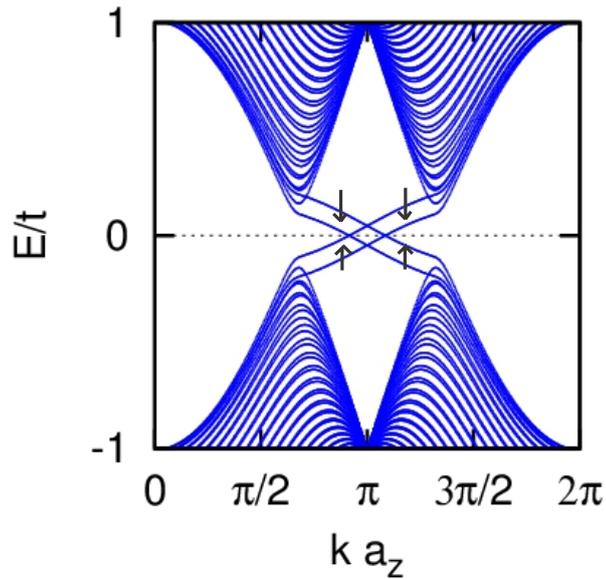


Figura 27 – Estrutura de banda de uma nanofita *zigzag* com $N_z = 40$ e $E_z = 0.45t < E_{cr}$, $\lambda_{so} = 0.039t$, $\lambda_R = 0.0t$. Pode-se ver como o potencial elétrico quebra a degenerescência tanto de pseudo-spin do vale como do spin do elétron e o *gap* entre as bandas de valência e condução ainda se mantém.

Com o aumento do campo elétrico, a quebra de simetria do pseudospin se torna dominante. Finalmente o *gap* é aberto devido ao campo elétrico como mostrado em Figura 28 (b). Na Figura 28 (a) é mostrada a fase metálica para $E_z = 0.6t$, este valor conhecido como campo crítico (E_{cr}) é adequado para este comportamento, acima deste campo crítico, de fato a estrutura se torna isolante como mostrado na Figura 28(b)

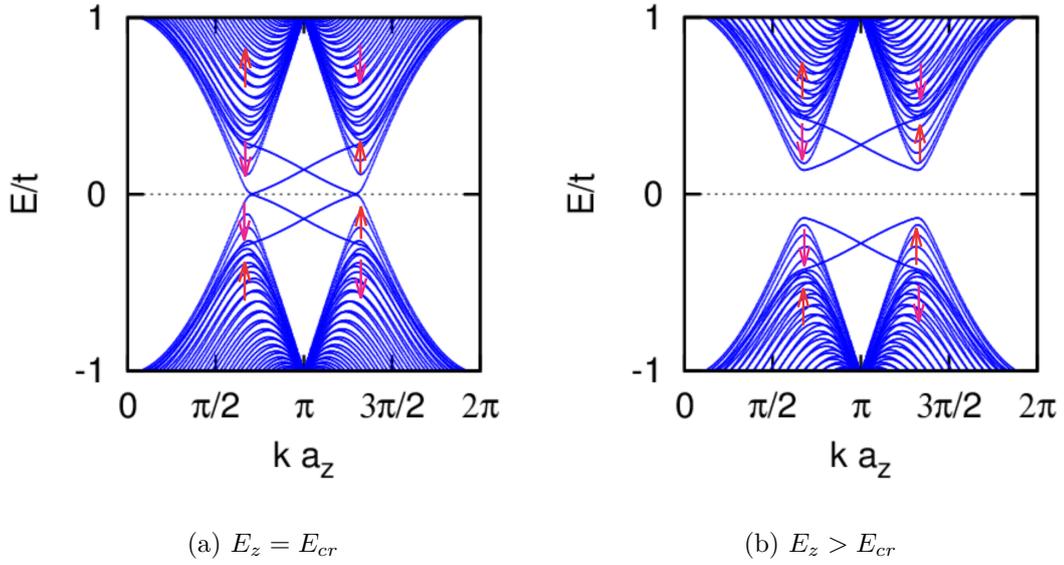


Figura 28 – Estruturas de bandas de uma nanofita *zigzag* de siliceno com $N_z = 40$, mostrando a fase metálica (a), e a fase isolante trivial. Observe que as degenerescências foram levantadas tanto no pseudo-spin do vale como no spin do elétron.

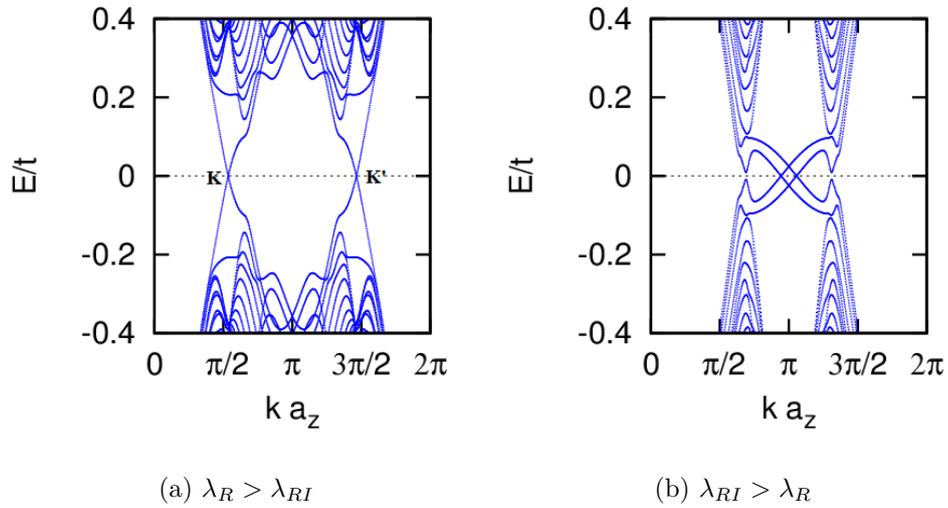


Figura 29 – Estruturas de bandas de uma nanofita *zigzag* para $E_z = 0.6t$. (a) $\lambda_R = 1.0t$ e $\lambda_{RI} = 0.2t$, (b) $\lambda_R = 0.05t$ e $\lambda_{RI} = 0.6t$.

Efeitos combinados de interações Rashba e Rashba intrínseco com potencial elétrico é mostrado na Figura 29. Para estas estruturas fixamos o campo elétrico a um valor de $E_z = 0.6t$. Quando $\lambda_R > \lambda_{RI}$ o sistema encontra-se em uma fase metálica, onde somente foi quebrada a degenerescência do spin do elétron, levando a que cada estado seja duplamente degenerado (degenerescência *spin-up* e *spin-down*) como mostrado na Figura 29 (a), de fato quando $\lambda_R < \lambda_{RI}$ as quatro degenerescências são completamente divididas como mostrado na Figura 29 (b), onde a abertura do *gap* esta presente nos vales K e K' .

4 Transporte Eletrônico em Nanofitas de Siliceno

Transporte Eletrônico é um dos aspectos mais importantes dentro da física dos dispositivos eletrônicos, devido a suas propriedades surpreendentes que fazem com que o desenho desses dispositivos seja mais adequado, hoje em dia sua aplicação é muito ampla, por exemplo numa lâmpada simple, nos chips dos computadores, ou também num cartão de memória dos celulares. A medida que estes dispositivos eletrônicos se tornam mais pequenos novos fenômenos físicos aparecem em transporte eletrônico, que a teoria de transporte clássica não é capaz de explicar e como uma consequência importante a lei de Ohm falharia. Neste ponto é onde intervem a Mecânica quântica como uma ferramenta para tentar explicar fenômenos que aparecem quando as dimensões atômicas são reduzidas. A escolha de um método adequado para descrever propriedades de transporte eletrônico que tenha um custo computacional baixo e que seja de boa precisão numérica é fundamental. O Método das funções de Green no Formalismo de Landauer-Buttiker resulta num marco de trabalho adequado para o calculo da condutância em nanofitas de Siliceno. Neste Capítulo, damos uma explicação do método a usar para o calculo das propriedades de transporte eletrônico, dessa forma, em primer lugar estudamos o formalismo de *Landauer – Büttiker*, depois estudamos o formalismo das funções de Green, que será usado para entender o metodo recursivo das funções de Green na rede do Siliceno.

4.1 Formalismo de *Landauer – Büttiker*

O método comumente usado para descrever propriedades de transporte eletrônico em dispositivos de dimensão atômica, é o formalismo de *Landauer – Büttiker*, que descreve a corrente elétrica através de um condutor em termos da transmitância eletrônica através do condutor. Para entender este método, assumimos que contatos semi-infinitos estão conectados a uma dispositivo central, o qual atua como uma região de espalhamento entre os elétrons ([Figura 30](#)). Os contatos são considerados transparentes, isto é, os elétrons passam dos contatos para o condutor com probabilidade de reflexão mínima. Para calcular a corrente elétrica aplicamos um potencial no condutor que vai do contacto 1 (esquerda) ao contato 2 (direita), assim, quando os elétrons se encontram na interface entre o contato 1 e o condutor, existe uma barreira para passar, levando a uma probabilidade de transmissão que os elétrons têm de ir ao condutor e serem levados ao contato 2 ([S.DATTA, 1995](#)). Assim, vamos definir a corrente total I que flui através do condutor como

$$I = I_{12} + I_{21} \quad (4.1)$$

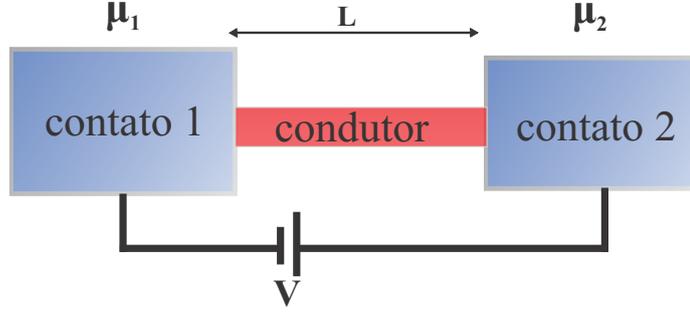


Figura 30 – Esquema de um dispositivo eletrônico conectado a dois contatos, com potenciais químicos μ_1 e μ_2 submetido a um potencial V .

sendo I_{12} é a corrente que flui da esquerda para a direita e I_{21} a corrente da direita para a esquerda. Assim seguindo o método de (S.DATTA, 1995), podemos escrever I_{12} , como

$$I_{12} = \frac{e}{L} \sum_{\vec{k}} \vec{v} T_{12} f_{12}(E) = \frac{e}{L} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} T_{12} f_{12}(E) \quad (4.2)$$

onde e é a carga do elétron, $\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}}$ é a velocidade de grupo do elétron, T_{12} é a probabilidade de transmissão de um elétron ir da esquerda para direita através da barreira, e $f(E)$ é a função de Fermi-Dirac. Fazendo a mudança de uma soma para uma integral, como no caso de um gás de elétrons livres, temos

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow 2 \times \frac{L}{2\pi} \int d\vec{k} \quad (4.3)$$

substituindo na equação anterior, temos

$$I_{12} = \frac{2e}{h} \int_{E_f + \mu_1}^{E_f + \mu_2} T_{12}(E) f_{12}(E) \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} d\vec{k} = \frac{2e}{h} \int T_{12}(E) f_{12}(E) dE \quad (4.4)$$

Uma equação similar pode ser obtida para I_{21}

$$I_{21} = \frac{2e}{h} \int T_{21}(E) f_{21}(E) dE \quad (4.5)$$

para pequenos potenciais e conservação de corrente no condutor-contato, assumimos que as probabilidades de transmissão são iguais, isto quer dizer $T_{12}(E) = T_{21}(E) = T(E)$. Assim, substituindo 4.4 e 4.5 em 4.1, temos

$$I_T = \frac{2e}{h} \int_{E_f+\mu_1}^{E_f+\mu_2} T(E)(f_{12} - f_{21})dE \quad (4.6)$$

como trabalhamos com potenciais pequenos, podemos fazer uma expansão de Taylor para a distribuição de Fermi-Dirac $f_{12} - f_{21} \approx -(\mu_1 - \mu_2) \frac{\partial f}{\partial E}$, assim (3.6), resulta

$$I_T = \frac{2e}{h} (\mu_1 - \mu_2) \int_{E_f+\mu_1}^{E_f+\mu_2} T(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \quad (4.7)$$

e para temperaturas baixas ($T \rightarrow 0$), podemos aproximar $\frac{\partial f}{\partial E} \approx -\delta(E - E_f)$, e fazendo uso da propriedade da função delta de Dirac $\int F(x)\delta(x - a)dx = F(a)$, a condutância será dada por

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_f) \quad (4.8)$$

Esta é a equação de Landauer para a condutância quântica, que descreve propriedades de transporte quântico num regime coerente. Para o caso geral, podemos dizer que T é a soma de probabilidades de transmissão dos contatos nos diferentes canais, isto é

$$T_{pq} = \sum_{m,n} |t_{mn}^{pq}|^2 \quad (4.9)$$

onde $|t_{mn}^{pq}|^2$ é a probabilidade de que um elétron que entrou no dispositivo pelo contato q no canal n e que saia do dispositivo pelo contato p no canal m .

4.2 Formalismo da Funções de Green

A função de Green é uma ferramenta muito importante na física. Esta função é usada para o cálculo de equações diferenciais não homogêneas sujeitas a certas condições de contorno determinadas, ademais, o conceito de funções de Green aparece em muitos contextos físicos como teoria clássica, eletrostática e eletromagnetismo. Neste Capítulo, utilizaremos um método baseado nas funções de Green para calcular os coeficientes de transmissão, necessários para obter as propriedades de transporte de um sistema de dimensões reduzidas. Em primeiro lugar, vamos dar a definição básica das funções de Green, depois daremos a expressão para os coeficientes de transmissão em termos das funções de Green, e com isso podemos desenvolver o método das funções de Green na rede.

A função de Green é definida como a solução da equação diferencial não-homogênea (ECONOMOU, 2006)

$$[E - H]G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \delta(\vec{r}, \vec{r}') \quad (4.10)$$

onde H é o operador Hamiltoniano do sistema, $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ é a função de Green e o operador do lado direito é a delta de Dirac. A equação anterior também pode ser expressa como

$$[E - H]G(E) = 1 \quad (4.11)$$

Dessa forma, a função de Green é relacionada a $G(E)$, como $G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \langle \vec{r} | G(E) | \vec{r}' \rangle$. A solução da equação anterior é dada por $G(E) = [E - H]^{-1}$, que está definida para todos os valores de energia exceto para as auto-energias do Hamiltoniano H . Para superar esse inconveniente a função de Green é definida como o limite

$$G^\pm = \lim_{\eta \rightarrow 0} [E \pm i\eta - H]^{-1} \quad (4.12)$$

onde a parte imaginária $\pm i\eta$ define duas condições de contorno necessárias para que a inversa da equação diferencial seja definida unicamente, estas duas condições são conhecidas como a função de Green avançada (G^+) que fisicamente representa ondas que decaem no ponto de excitação e a função de Green retardada (G^-) descrevendo ondas que saem desde o ponto de excitação (S.DATTA, 1995). A função de Green é um conceito fundamental em física quântica, como neste trabalho onde a condutância é expressa em termos dos coeficientes de transmissão do condutor e esses coeficientes podem ser expressos em termos da função de Green através da relação de Fisher-Lee (FISHER; LEE, 1981)

$$G_{pq} = G_0 Tr[\Gamma_p G_{pq}^r \Gamma_q G_{qp}^a] \quad (4.13)$$

onde $G_0 = 2e^2/\hbar$ é a condutância quântica, $G_{pq}^{r(a)}$ é a função de Green retardada (avançada) entre os contatos $p(q)$ e $q(p)$, $\Gamma_p = i[\sum_{p(q)} - \sum_{q(p)}^\dagger]$, \sum_{pq} é a autoenergia do contato $p(q)$, a qual pode-se ver com uma interação efetiva entre o contato e o condutor. As funções de Green retardada e avançada podem se relacionar como $G^a = [G^r]^\dagger$. Uma vez que já descrevemos o formalismo das funções de Green e como calcular a condutância, o problema se resume em como calcular as funções de Green no condutor. Quando fazemos o cálculo numérico o sistema sempre tem que ser discretizado, essa discretização pode ser feita usando o método *tight-binding* apresentado no Capítulo 2 e a função de Green do dispositivo tem que ser calculada de 4.12. Este enfoque chamado de método de funções de Green da rede, é uma técnica numérica adequada, que permite incluir interações spin-órbita e interações com campos externos. Infelizmente, um grande problema ao usar este método é que o sistema é descrito em espaço real, e por tanto o Hamiltoniano se torna muito grande o que faz com que inverter a matriz seja computacionalmente custosa. Para abordar este problema temos que recorrer a métodos recursivos, que serão tratados nas seções seguintes

4.3 Descrição das auto-energias dos contatos

Como descrevemos na seção anterior, as auto-energias podem ser vistas como um Hamiltoniano efectivo descrevendo a interação entre o condutor e os contactos. Uma vez conhecida a descrição do Hamiltoniano *tight-binding* no espaço real, podemos subdividir o sistema completo como

$$H = H_C + H_L + V_{RC} + V_{CR} + H_R + V_{CL} + V_{LC} \quad (4.14)$$

onde H_C é o Hamiltoniano do condutor, H_L é o Hamiltoniano do contato da esquerda, H_R é o Hamiltoniano da direita, V_{RC} é o acoplamento entre o contato da direita e o condutor e V_{CR} o seu conjugado hermítico, V_{CL} é o acoplamento entre o condutor e o contato da esquerda e V_{LC} o seu conjugado hermítico. Dessa forma podemos substituir o Hamiltoniano na equação 4.12 para obter (NARDELLI, 1999)

$$\begin{pmatrix} \epsilon - H_L & -V_{LC} & 0 \\ -V_{CL} & \epsilon - H_C & -V_{DR} \\ 0 & -V_{RC} & \epsilon - H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_L & G_{LC} & G_{LR} \\ G_{CL} & G_C & G_{CR} \\ G_{RL} & G_{RC} & G_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

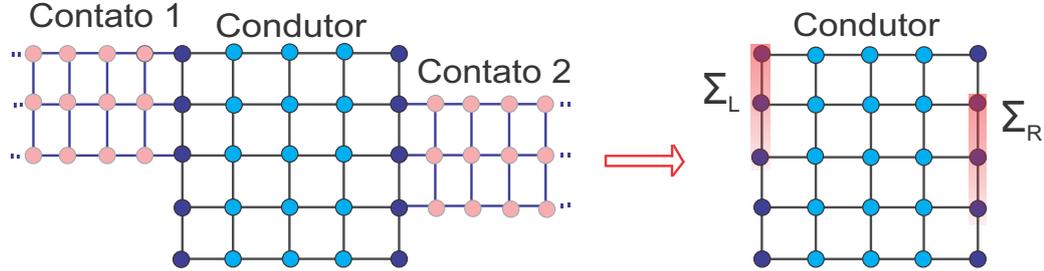


Figura 31 – O acoplamento dos contatos semi-infinitos ao condutor pode ser reduzido equivalentemente ao cálculo das auto-energias $\Sigma_{L,R}$.

onde $\epsilon = E + i\eta$. Para obter a função de Green descrevendo o dispositivo, podemos solucionar o sistema de equações lineares acima, o qual amostra as equações

$$(\epsilon - H_L)G_{LC} - V_{LC}G_D = 0 \quad (4.16)$$

$$-V_{DL}G_{LD} - (\epsilon - H_C)G_C - V_{CR}G_{RC} = I \quad (4.17)$$

$$-V_{RC}G_C + (\epsilon - H_R)G_{RC} = 0 \quad (4.18)$$

dessa forma, depois de um algebra simples, podemos obter a função de Green do dispositivo dado por

$$G_C = (\epsilon - H_C - V_{CL}G_LV_{LC} - V_{CR}G_RV_{RC})^{-1} \quad (4.19)$$

Uma forma simplificada da equação anterior é dada como

$$G_C = (\epsilon - H_C - \Sigma_L - \Sigma_R)^{-1} \quad (4.20)$$

onde foi definido

$$\Sigma_L = V_{CL}G_LV_{LC}, \quad \Sigma_R = V_{CR}G_RV_{RC} \quad (4.21)$$

onde Σ_L é a auto energia do contato da esquerda e Σ_R é a auto energia do contato da direita. As auto energias podem ser vistas como Hamiltonianos efetivos que surgem do acoplamento do dispositivo com os contatos. Na [Figura 31](#) é mostrada uma representação das auto-energias acopladas ao dispositivo para o caso de uma rede quadrada. Se soubéssemos G_L e G_R poderíamos calcular as auto-energias e a função de Green do condutor, poderia ser encontrada usando [4.20](#) para obter a condutância de [4.13](#). Por outro lado, para inverter uma matriz requiere um cálculo numérico custoso. Para reduzir o custo computacional, apelamos ao método recursivo das funções de Green que será estudado a seguinte seção, de forma que se temos um sistema como mostrado na [Figura 32](#) a condutância pode ser calculada dividindo o condutor em forma de fatias rotuladas de $n = 0$ até $n = N + 1$ obtendo-se $G = G_0 Tr[\Gamma_p G_{0,N+1}^r \Gamma_q G_{N+1,0}^a]$ de modo que só precisaríamos de $G_{0,N+1}^r$ que é um bloco da função de Green total ([LEWENKOPF; MUCCIOLO, 2013](#))

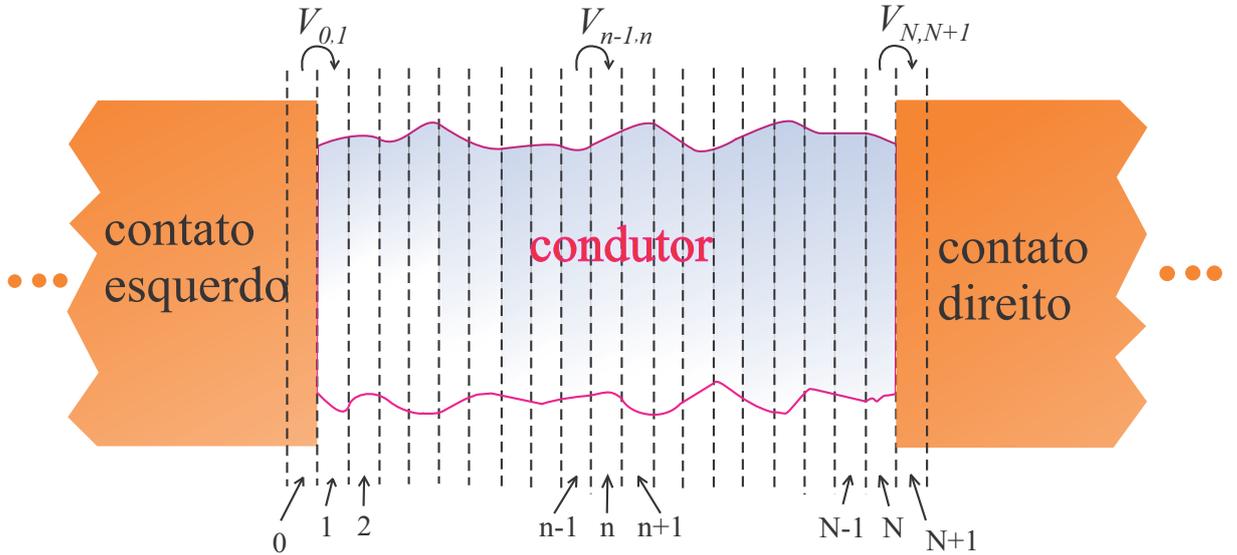


Figura 32 – Esquema do condutor conectado a dois contatos, o condutor é quebrado em n fatias e numeradas de $n = 1, \dots, N$ e acoplado aos contatos esquerdo e direito por $n = 0$ e $n = N + 1$ respectivamente.

4.4 Método Recursivo das Funções de Green

O Método recursivo das funções de Green, tornasse um marco de trabalho adequado para calcular a função de Green de sistemas grandes. Este método foi inicialmente desenvolvido para calcular a condutância eletrônica em cadeias atômicas lineais (THOULESS; KIRKPATRICK, 1981), e posteriormente implementado a um sistema bidimensional na formulação de fatias, no qual é a forma mais usada na atualidade (G.METALIDIS, Jan 2007; P.DIETL, Jan 2009; D.A.BAHAMON, Julho 2011). A ideia básica neste método é quebrar o sistema dentro de partes independentes (contatos e fatias), onde assumimos que a função g da fatia desconectada é conhecida, dessa forma a função de Green total pode ser obtida recursivamente mediante a equação de Dyson (J.J.SAKURAI, 2011)

$$G = g + gVG \quad (4.22)$$

onde G representa a função de Green exata, g é a função de Green não perturbada que corresponde a uma fatia só, e V é a matrix de acoplamento entre fatias vizinhas. De acordo com a Figura 33, o sistema é quebrado em N fatias, dessa forma as fatias com números menores a 1 representam o contato da esquerda e as fatias com números maiores a N representam o contato da direita. Para nossos cálculos usaremos funções de Green retardadas, assim podemos definir

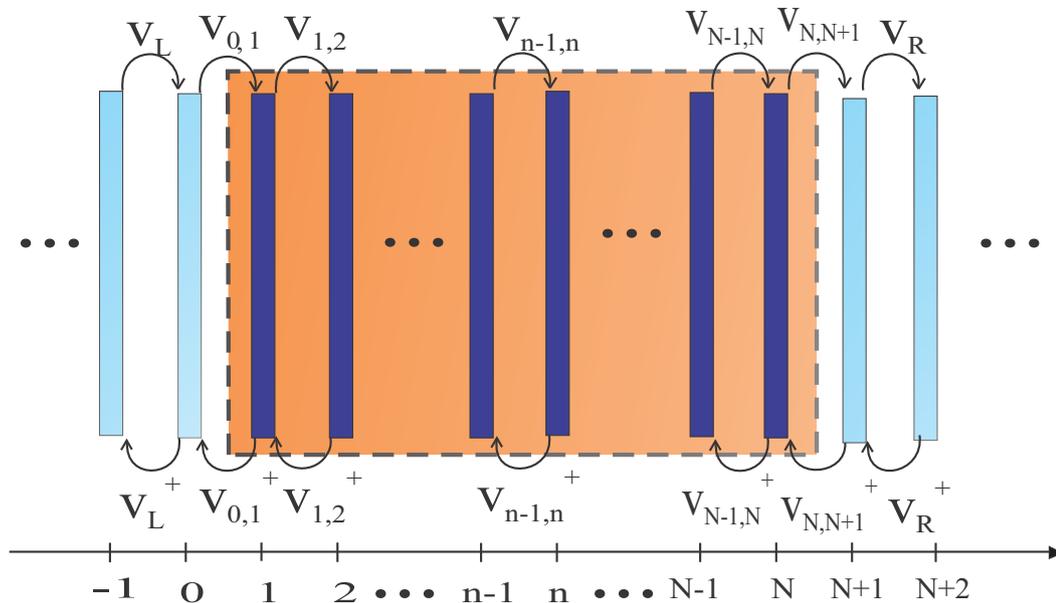


Figura 33 – Esquema de fatias, onde o retângulo central (laranja) contém as fatias que representam o condutor. As fatias com números menores a 1 representam o contato da esquerda e as fatias com números maiores a N representam o contato da direita

$$g_n(E) = (E + i\eta - h_n)^{-1} \quad (4.23)$$

como a função de Green da n -ésima fatia no sistema, onde h_n denota o Hamiltoniano da n -ésima fatia isolada. Com isto em mente, vamos aplicar a equação de Dyson para construir uma família de funções de Green que acopla o condutor ao contato esquerdo L e da mesma forma construir uma família de funções de Green que acopla o condutor ao contato direito R , finalizamos nosso cálculo juntando essas duas famílias para obter a função de Green total $G_{0,N+1}^r$ que é nosso objetivo.

4.4.1 Funções de Green da esquerda

Para percorrer o condutor pela esquerda, precisamos encontrar a função de Green G^L , para isso o primeiro passo é incorporar a fatia $n = 1$ à função de Green do contato esquerdo g_L . Este tipo de operação é repetido durante todo o método e por tanto apresentamos isto em detalhe (LEWENKOPF; MUCCIOLO, 2013). Para nosso objetivo, introduzimos os *kets* $|0\rangle$ e $|1\rangle$ o qual representa os estados onde os elétrons são encontrados em fatias $n = 0$ e $n = 1$, respectivamente. Dessa forma

$$G_{1,1}^L = \langle 1|G^L|1\rangle \quad (4.24)$$

$$= \langle 1|g|1\rangle + \sum_{m,m'} \langle 1|g|m\rangle \langle m|V|m'\rangle \langle m'|G^L|1\rangle \quad (4.25)$$

$$= \langle 1|g|1\rangle + \langle 1|g|1\rangle \langle 1|V|0\rangle \langle 0|G^L|1\rangle \quad (4.26)$$

$$G_{1,1}^L = g_1 + g_1 V_{1,0} G_{0,1}^L \quad (4.27)$$

Na equação 4.25, foi usada a relação de completeza ou de fechamento. Para encontrar a função de Green $G_{1,1}^L$, precisamos da função $G_{0,1}^L$, a qual pode ser encontrada aplicando o procedimento anterior, assim, temos

$$G_{0,1}^L = \langle 0|G^L|1\rangle \quad (4.28)$$

$$= \langle 0|g|1\rangle + \sum_{m,m'} \langle 0|g|m\rangle \langle m|V|m'\rangle \langle m'|G^L|1\rangle \quad (4.29)$$

$$= \langle 0|g|0\rangle \langle 0|V|1\rangle \langle 1|G^L|1\rangle \quad (4.30)$$

$$G_{0,1}^L = g_L V_{0,1} G_{1,1}^L \quad (4.31)$$

onde é claro que $\langle 0|g|1\rangle = 0$, já que as funções g são definidas para fatias isoladas, ademais temos definido $g_L = \langle 0|g|0\rangle$. Colocando 4.31 em 4.27, temos

$$G_{1,1}^L = (E + i\eta - h_1 - V_{1,0} g_L V_{0,1})^{-1} \quad (4.32)$$

Assim a função $G_{1,1}^L$ é a função de Green que toma em conta o acoplamento da primeira fatia com o contato da esquerda. Com $G_{1,1}^L$ dado por 4.32 podemos avaliar a

seguinte função de Green sucessiva, assim para a fatia $n = 2$, a função $G_{2,2}^L$ é dado por

$$G_{2,2}^L = \langle 2|G^L|2 \rangle \quad (4.33)$$

$$= \langle 2|g|2 \rangle + \sum_{m,m'} \langle 1|g|m \rangle \langle m|V|m' \rangle \langle m'|G^L|2 \rangle \quad (4.34)$$

$$= \langle 2|g|2 \rangle + \langle 2|g|2 \rangle \langle 2|V|1 \rangle \langle 1|G^L|2 \rangle \quad (4.35)$$

$$G_{2,2}^L = g_2 + g_2 V_{2,1} G_{1,2}^L \quad (4.36)$$

a função de Green $G_{1,2}^L$, pode ser facilmente encontrada mediante a equação de Dyson, a qual resulta

$$G_{1,2}^L = G_{1,1}^L V_{1,2} G_{2,2}^L \quad (4.37)$$

Substituindo 4.37 em 4.36, temos

$$G_{2,2}^L = (E + i\eta - h_2 - V_{2,1} G_{1,1}^L V_{1,2})^{-1} \quad (4.38)$$

de forma que generalizando, podemos obter a seguinte relação de recorrência

$$G_{n,n}^L = (E + i\eta - h_n - V_{n,n-1} G_{n-1,n-1}^L V_{n-1,n})^{-1} \quad (4.39)$$

com $n = 2, \dots, N$. Para fatias dentro do condutor podemos escolher a função não perturbada $g = G_{n-1,n-1}^L$, de forma que a relação de recorrência geral de 4.31 é dada por

$$G_{0,n}^L = G_{0,n-1}^L V_{n-1,n} G_{n,n}^L \quad (4.40)$$

4.4.2 Funções de Green da direita

Para encontrar a família de funções de Green da direita, o condutor é percorrido da direita para esquerda, fazendo um calculo semelhante da seção anterior para a última fatia conectada ao contato da direita, temos

$$G_{N,N}^R = g_N + g_N V_{N,N+1} G_{N+1,N}^R \quad (4.41)$$

da mesma forma como foi feito em 4.31 a função de Green $G_{N+1,N}^R$ é dada por

$$G_{N+1,N}^R = g_R V_{N+1,N} G_{N,N}^R \quad (4.42)$$

colocando a última equação em 4.41, obtemos a função de Green da última fatia conectada ao contato da direita, expressado como

$$G_{N,N}^R = (E + i\eta - h_N - V_{N,N+1} g_R V_{N+1,N})^{-1} \quad (4.43)$$

de forma semelhante como foi mostrado na equação 4.39, podemos encontrar uma relação de recorrência para as funções de Green da direita, o qual pode ser expressa como

$$G_{n,n}^R = (I - g_n V_{n,n+1} G_{n+1,n+1}^R V_{n+1,n})^{-1} g_n, \quad (4.44)$$

com $n = N - 1, \dots, 1$. Substituindo a função $g_n = (E + i\eta - h_n)^{-1}$ na equação anterior, temos

$$G_{n,n}^R = (E + i\eta - h_n - V_{n,n+1}G_{n+1,n+1}^R V_{n+1,n})^{-1} \quad (4.45)$$

ademais, seguindo o método da equação 4.40 temos

$$G_{N+1,n}^R = G_{N+1,n+1}^R V_{n+1,n} G_{n,n}^R \quad (4.46)$$

4.4.3 Função de Green Total

Já seja que o condutor se percorra pela esquerda ou pela direita (ver Figura 33, vamos obter a função de Green $G_{0,N+1}^r$. A função de Green total do sistema é calculada usando novamente a equação de Dyson 4.22 e a Figura 33

$$G_{n,n} = g_n + g_n (V_{n,n+1}G_{n-1,n} + V_{n,n+1}G_{n+1,n}) \quad (4.47)$$

$$G_{n-1,n} = G_{n-1,n-1}^L V_{n-1,n} G_{n,n} \quad (4.48)$$

$$G_{n+1,n} = G_{n+1,n+1}^R V_{n+1,n} G_{n,n} \quad (4.49)$$

de modo que depois de um algebra elemental, podemos obter $G_{n,n}$ como

$$G_{n,n} = (E + i\eta - h_n - V_{n,n-1}G_{n-1,n-1}^L V_{n-1,n} - V_{n,n+1}G_{n+1,n+1}^R V_{n+1,n})^{-1} \quad (4.50)$$

da mesma forma como foi feito em 4.40 e 4.46, podemos ter duas relações de recorrência importantes, dadas por

$$G_{0,n} = G_{0,n-1}^L V_{n-1,n} G_{n,n} \quad (4.51)$$

$$G_{N+1,n} = G_{N+1,n+1}^R V_{n+1,n} G_{n,n} \quad (4.52)$$

Uma vez que estas relações são encontradas, já podemos encontrar a função de Green de nosso condutor $G_{0,N+1}$, de forma que se percorremos o condutor desde a esquerda e usando a equação 4.51, obtém-se

$$G_{0,N+1} = G_{0,N}^L V_{N,N+1} G_{N+1,N+1} \quad (4.53)$$

onde $G_{N+1,N+1}$ é encontrada usando a equação 4.50 e dada por

$$G_{N+1,N+1} = (E + i\eta - h_R - V_{N+1,N}G_{N,N}^L V_{N+1,N+1})^{-1} \quad (4.54)$$

Dessa maneira podemos encontrar a condutância. Conhecer a função de Green total é importante no caso que se quer calcular a densidade de estados:

$$DOS = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [\text{Tr}[G_C(E)]] \quad (4.55)$$

4.5 Resultados

Com o método recursivo das funções de Green estudadas neste último capítulo, vamos analisar a densidade de estados e condutância das nanofitas *armchair* e *zigzag* de siliceno para uma correspondente largura. Para exemplificar as nanofitas *armchair* estudadas no Capítulo 2, tomamos uma nanofita de largura $N_a = 12$, sabemos que esta estrutura apresenta caráter semiconductor, representado como a ausência de estados no nível de Fermi (E_f) como esta mostrado na Figura 34 (a).

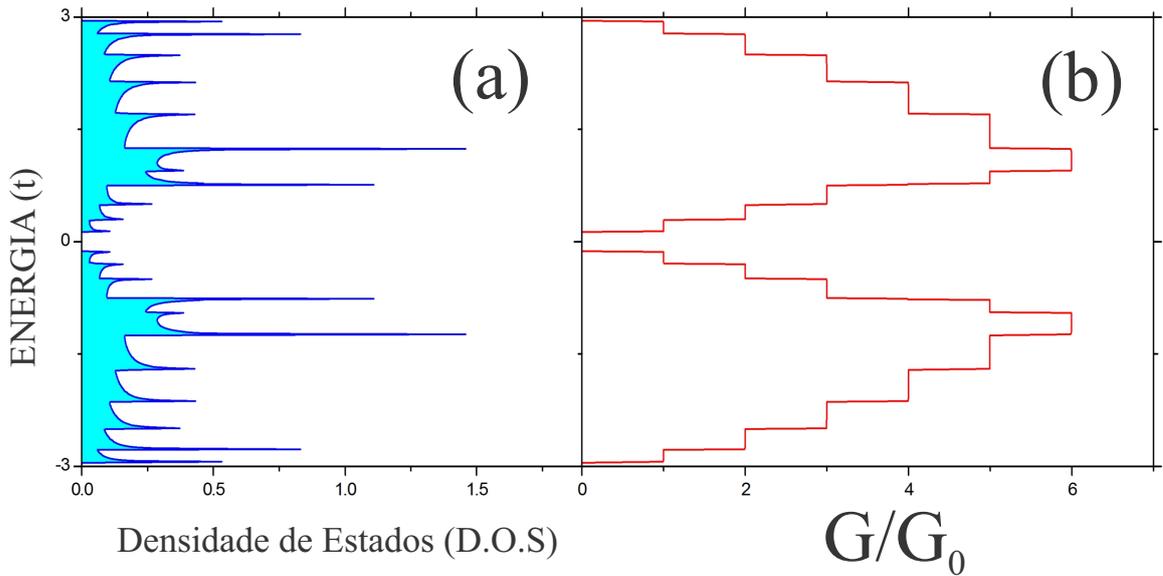


Figura 34 – Densidade de estados de uma nanofita *armchair* de siliceno com $N_a = 12$ (a) e Condutância (b).

Para o caso das nanofitas *zigzag*, a dispersão eletrônica amostra bandas planas no nível de Fermi, o que contribui com um pico bem pronunciado na densidade de estados em $E_f = 0$, como mostrado na Figura 35 (a) onde escolhemos uma largura de $N_z = 17$. Ao diminuir ou aumentar a energia a partir do nível de Fermi, diferentes subbandas passam a contribuir para o transporte quântico, de forma que a condutância aumenta proporcionalmente com o número de canais disponíveis como podemos observar na Figura 34 (b) e Figura 35 (b), assim também cabe realçar que os picos na densidade de estados (DOS) correspondem a singularidades de Van Hove, este comportamento é próprio de sistemas unidimensionais como no caso de fios quânticos, com isto em mente, poderemos dizer que as nanofitas de grafeno e de siliceno comportam-se como sistemas quase unidimensionais, ademais quando a largura da fita é muito grande, a densidade de estados retorna ao grafeno ou siliceno *bulk* (NAKADA et al., 1996)

Figura 36(a), mostra a condutância para uma nanofita *armchair* de largura $N_a = 8$, submetida ao efeito de ISO intrínseco, esta interação faz com que a condutância na região

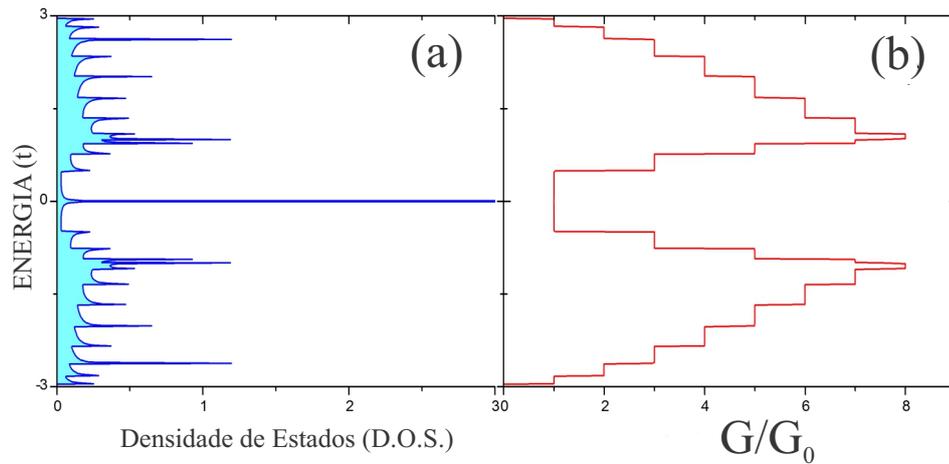


Figura 35 – Densidade de estados de uma nanofita *zigzag* de siliceno com uma $N_z = 8$ (a) e Condutância (b).

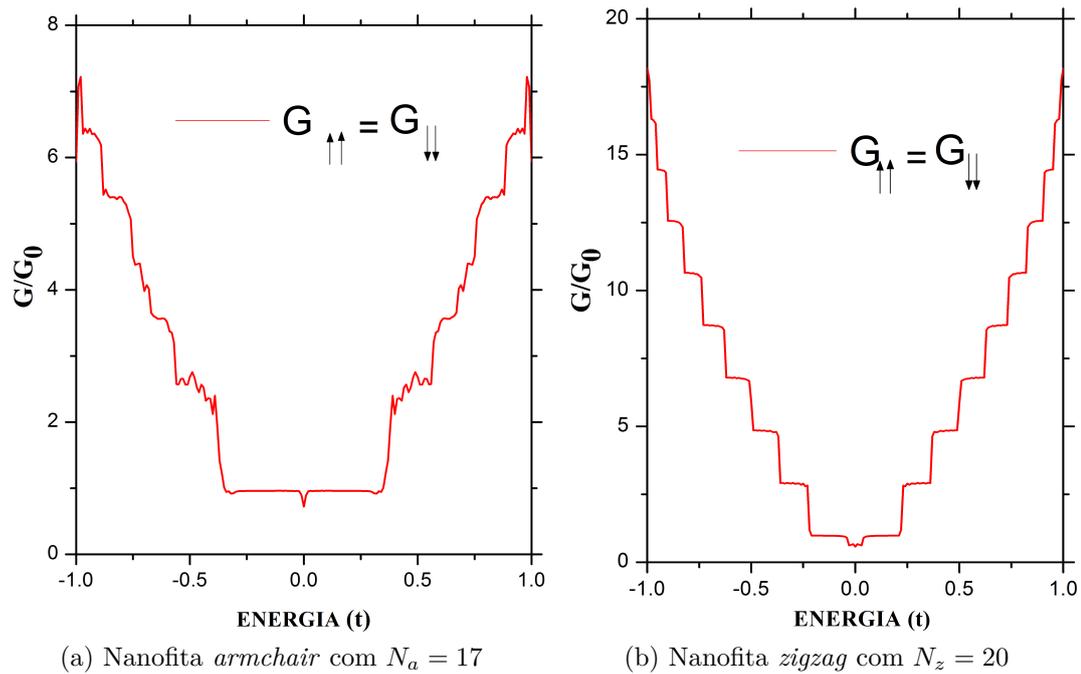


Figura 36 – Condutância de uma nanofita *armchair* de siliceno para uma largura de $N_a = 17$, com ISO intrínseco (a). Condutância para uma nanofita *zigzag* de largura $N_z = 20$ com ISO intrínseco. Em ambos casos $\lambda_{so} = 0.039t$.

de espalhamento (condutor), mostre pequenas oscilações. Este fenômeno pode ser entendido como o fato que o elétron ao passar dos contatos ao condutor interage com uma barreira de potencial justamente gerada pelo condutor, fazendo com que a condutância G/G_0 seja menor, devido ao coeficiente de transmissão diminuir. O mesmo conceito físico pode ser usado no caso da nanofita *zigzag* de largura $N_z = 20$ como mostrado na [Figura 36\(b\)](#)

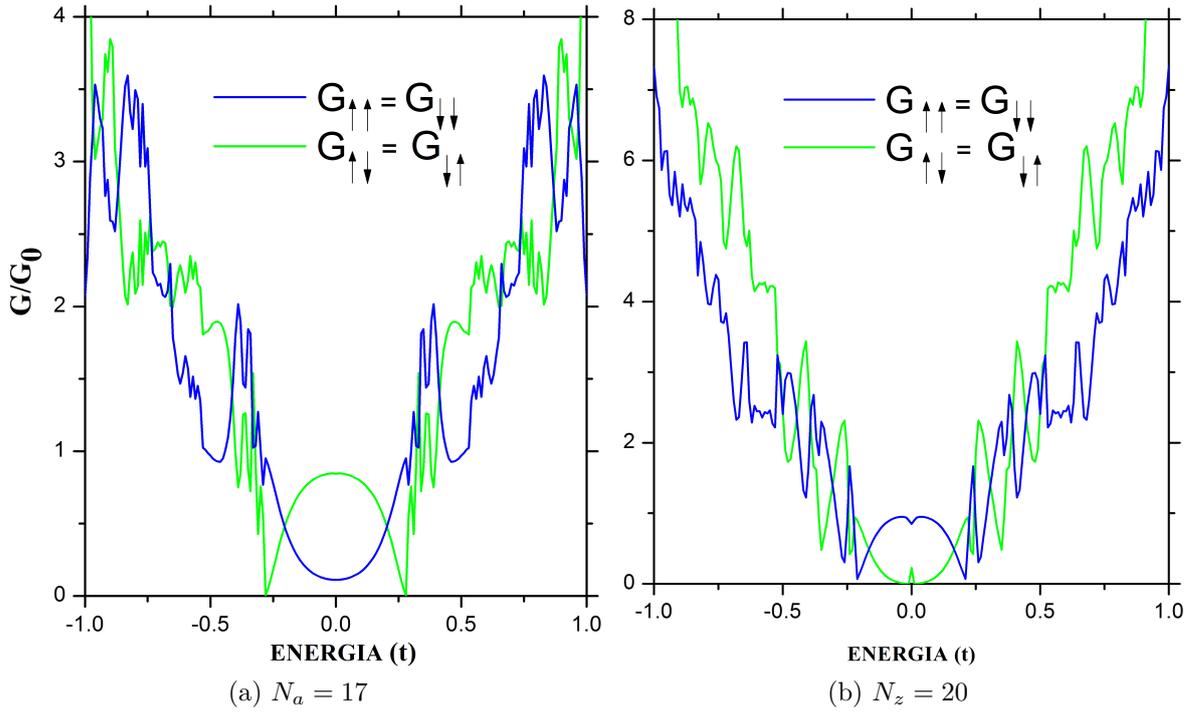


Figura 37 – Condutância para uma nanofita *armchair* com largura $N_a=17$ com ISO Rashba (a). Condutância para uma nanofita *zigzag* com largura $N_z=20$ com ISO Rashba (b). Em ambos casos o parâmetro Rashba é $\lambda_R = 0.05t$ e $\lambda_{iso} = 0.0t$.

Na Figura 37 é mostrada a condutância de uma nanofita *armchair* de largura $N_a = 17$ e de uma nanofita *zigzag* com uma largura de $N_z = 20$, ambas com ISO Rashba, pode-se observar que a simetria elétron-buraco com respeito ao nível de Fermi é preservada. Esta interação faz com que o elétron ao atravessar a barreira de potencial do dispositivo sofra um *flip*, isto significa que se o elétron sai dos contatos com *spin-up* (*spin-down*), ele passa ao condutor com *spin-down* (*spin-up*). Ademais, como pode-se observar na Figura 37 (a) a condutância para os elétrons com *spin-up* (*spin-down*) com respeito ao nível de Fermi é máxima, o que corresponde a um mínimo de condutância depois que o spin do elétron mudou de orientação. Para o caso da nanofita *zigzag*, a situação é diferente, onde um máximo de condutância do elétron com *spin-up* (*spin-down*) corresponde a um mínimo de condutância quando o spin do elétron mudou de orientação com respeito ao nível de Fermi ($E_f = 0$). Esta diferença basicamente é devida a que na nanofita *armchair* não temos estados de borda, o que leva a que nos processos *spin-flip* a condutância seja máxima no nível de Fermi (ver Figura 15), enquanto que nas nanofitas *zigzag*, os estados de borda levam a que a condutância para esses processos apresentem um mínimo (ver Figura 14).

O efeito combinado da ISO intrínseco e da ISO Rashba, é mostrado em Figura 38, para uma nanofita *armchair* de largura $N_a = 17$ e uma nanofita *zigzag* de largura $N_z = 20$. Como pode-se observar, a simetria elétron-buraco com respeito ao nível de Fermi tem sido quebrada para ambas nanofitas. Esta assimetria acontece basicamente devido que a

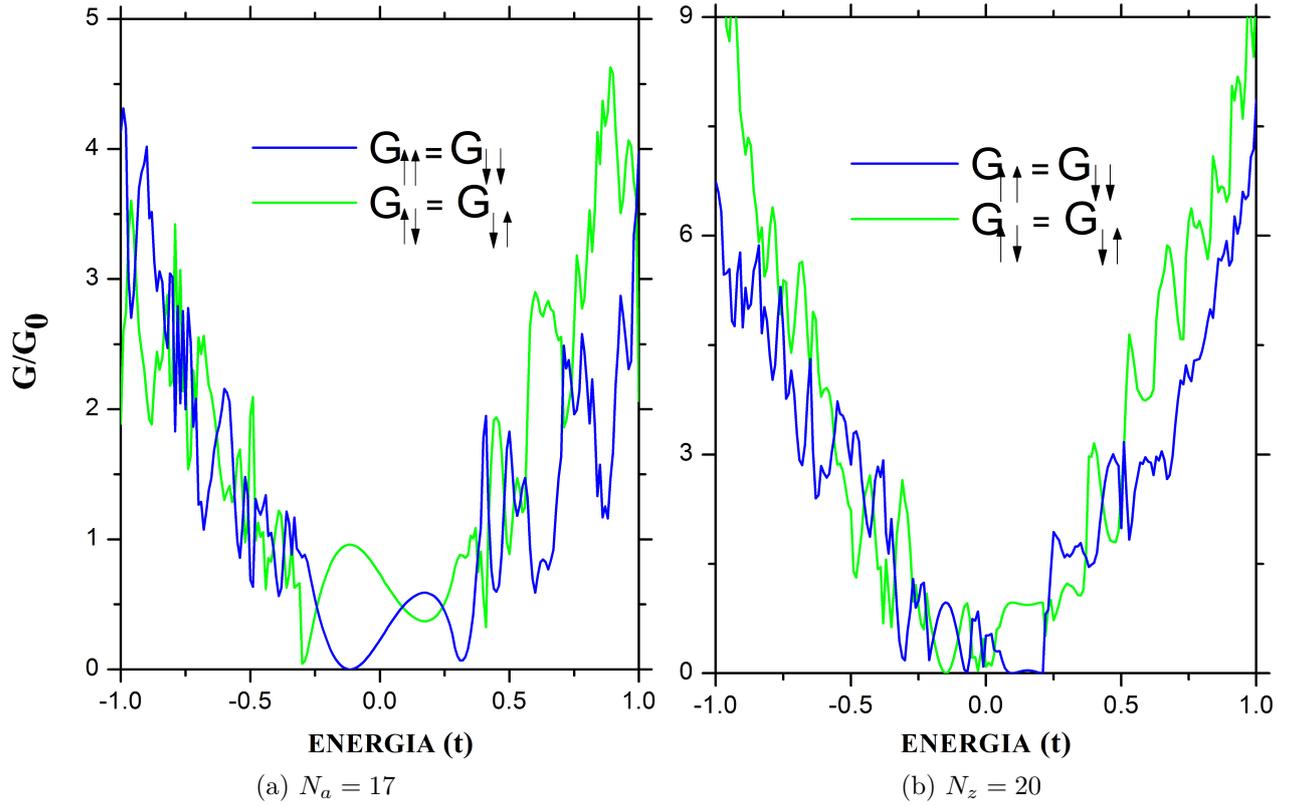


Figura 38 – Condutância para uma nanofita *armchair* com largura $N_a = 17$ com efeito combinado de ISO intrínseco e ISO Rashba (a). Condutância para uma nanofita *zigzag* com largura $N_z = 20$ com efeito combinado de ISO intrínseco e ISO Rashba (b). Em ambos casos $\lambda_{iso} = 0.039t$ e $\lambda_R = 0.05t$.

interação Rashba quebra a simetria de inversão, mas esta quebra não é totalmente feita devido à interação spin-órbita intrínseca, isto em concordância com os valores escolhidos, para o nosso propósito $\lambda_R > \lambda_{iso}$. Um fato interessante é que perto do nível de Fermi na nanofita *armchair*, a condutância *up-up*(*down-down*) apresenta um mínimo, o que é correspondido com um máximo da condutância *up-down* (*down-up*), o que pode ser observado na Figura 38 (a). O mesmo fenômeno físico acontece para uma nanofita *zigzag* como mostrada na Figura 38(b), ademais de que em esta estrutura é observado que a condutância *up-up*(*down-down*) perto do nível de Fermi se torna quase constante até certo ponto, após do qual ela começa a subir (cor azul), similarmente a condutância *up-down*(*down-up*) é quase constante até certo ponto, depois do qual começa a descer (cor verde).

5 Conclusões

Nesta dissertação estudamos a nanoestrutura formada por átomos de silício em monocamadas que possui uma estrutura geométrica semelhante a do grafeno, um material que possui uma forma planar ou *buckled*. A baixas energias sua dispersão eletrônica torna-se linear, demonstrando que os elétrons se comportam como partículas fermiônicas sem massa, esta propriedade não somente é própria destes materiais, mas também de outros materiais bidimensionais tal como o germaneno. Tais materiais bidimensionais apresentarão as novas oportunidades de criar novos aparatos eletrônicos com maior eficiência e melhor rendimento. Em nossos cálculos, mostramos que efeitos de *strain* aplicado somente no plano $x - y$ do siliceno resulta na abertura do *gap*, no deslocamento dos pontos K e K' , na alteração da estrutura de bandas como as distâncias entre as bandas π e σ mudam de acordo com o ângulo de *strain*. Este último fenômeno pode estar estritamente ligado a transições intrabanda direta e indireta o que seria um bom indício para a criação de dispositivos opto-eletrônicos.

As nanofitas de siliceno crescidas em uma superfície de prata mostram comportamento semelhante a sua contraparte de grafeno, estas estruturas poderiam entrar como um possível substituto de fios condutores, com a vantagem de ser facilmente integrado na tecnologia atual do silício. Com um futuro bastante promissor, especialmente devido ao controle do efeito spin-Hall, que é uma das chaves para o desenvolvimento da denominada spintrônica.

Estudamos os efeitos de ISO intrínseco e Rashba de primeiros e segundos vizinhos, sobre as estruturas eletrônicas das nanofitas *armchair* e *zigzag*, assim como o efeito de potencial elétrico aplicado perpendicularmente ao plano do siliceno. Observou-se que nas nanofitas do tipo *zigzag*, a ISO intrínseco quebra a degenerescência do pseudo-spin do vale, abrindo o *gap* nos pontos K e K' . Portanto esta estrutura apresenta um efeito spin-Hall quântico. Por outro lado a interação Rashba de primeiros vizinhos quebra a degenerescência do spin do elétron, mas não abre *gap* nos pontos K e K' . Também foi analisado o comportamento do *gap* para uma nanofita *armchair* semicondutora submetida ao efeito de ISO intrínseco mostrando que o *gap* diminui à medida que a interação aumenta.

Efeitos de potencial elétrico sobre os estados de borda de uma nanofita *zigzag* foram analisados, mostrando que este efeito produz a abertura do *gap*, o qual aumenta à medida que o campo elétrico aumenta. Observamos também que a variação do potencial elétrico junto com ISO resultará na transição de fase topológica.

Foi analisado o comportamento da estrutura de uma nanofita *zigzag* submetida ao

efeito combinado das interações Rashba de primeiros e segundos vizinhos juntamente com o potencial elétrico, mostrando que esta combinação produz novas estruturas topológicas, à medida que comparamos os parâmetros Rashba, para um potencial elétrico fixo.

Propriedades de transporte eletrônico em nanofitas *armchair* e *zigzag* de siliceno, foram estudadas modelando um dispositivo unido a dois contatos. Para o cálculo da condutância do dispositivo ou região central (condutor) dentro do formalismo de *Landauer – Büttiker*, usamos a fórmula de Fisher-Lee e o método recursivo das funções de Green na aproximação *tight-binding* em espaço real. Ademais foi adoptada a técnica de dizimação (apêndice A.3) para o cálculo das funções de Green dos contatos. Interações ISO intrínseco e Rashba sobre as nanofitas, muda notavelmente o comportamento da condutância, mostrando que os efeitos simultâneos de estas interações quebra a simetria elétron-buraco.

Finalmente podemos prever que o descobrimento de novos materiais bidimensionais tal como o siliceno estudado nesta dissertação, com características semelhantes a do grafeno poderia no futuro gerar uma segunda revolução industrial depois do transistor. O estudo realizado aqui ainda é inicial, e pode ter ainda um avanço mais profundo. Nossas perspectivas a futuro se centrariam em saber que aconteceria se aplicássemos a ISO Rashba intrínseco de siliceno, e aplicar efeitos de magnetização para ver o efeito diretamente na condutância quântica.

Referências

- AN, X.-T. et al. Quantum spin hall effect induced by electric field in silicene. *Applied Physics Letters*, v. 102, n. 4, p. –, 2013. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/102/4/10.1063/1.4790147>>. Citado na página 50.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. 1. ed. New York: Brooks Cole, 1976. Citado na página 19.
- AUFRAY, B. et al. Graphene-like silicon nanoribbons on ag(110): A possible formation of silicene. *Applied Physics Letters*, v. 96, n. 18, p. –, 2010. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/96/18/10.1063/1.3419932>>. Citado na página 34.
- BRUMFIEL, G. Sticky problem snares wonder material. *Nature*, n. 495, p. 152–153, 2013. Disponível em: <http://www.nature.com/polopoly_fs/1.12586!/menu/main/topColumns/topLeftColumn/pdf/495152a.pdf>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 35.
- D.A.BAHAMON. *Acoplamento entre estados de borda e suas assinaturas em anéis quânticos e nanofitas de grafeno*. Phd. Campinas-Brasil: Universidade Estadual de Campinas, Julho 2011. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 60.
- D.A.PAPACONSTANTOPOULOS M.J.MEHL, S.; M.R.PEDERSON. *in Tight-Binding Approach to Computational Materials Science*. P.turchi, a. gonis, and l. colombo. Pittsburgh: Materials Research Society, 1998. Citado na página 39.
- DING, Y.; NI, J. Electronic structures of silicon nanoribbons. *Applied Physics Letters*, v. 95, n. 8, p. –, 2009. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/95/8/10.1063/1.3211968>>. Citado na página 37.
- DINIZ, G. S.; GUASSI, M. R.; QU, F. Engineering the quantum anomalous hall effect in graphene with uniaxial strains. *Journal of Applied Physics*, v. 114, n. 24, p. –, 2013. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/114/24/10.1063/1.4854415>>. Citado na página 47.
- ECONOMOU, E. N. *Greens Functions in Quantum Physics*. 3. ed. Berlin: Springer-Verlag, 2006. Citado na página 56.
- EZAWA, M. Quantum hall effects in silicene. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 81, n. 6, p. 064705, 2012. Disponível em: <<http://journals.jps.jp/doi/abs/10.1143/JPSJ.81.064705>>. Citado na página 50.
- EZAWA, M. Quantized conductance and field-effect topological quantum transistor in silicene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, v. 102, n. 17, p. –, 2013. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/102/17/10.1063/1.4803010>>. Citado na página 90.
- FAGAN, S. B. et al. *ab initio* calculations for a hypothetical material: Silicon nanotubes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 61, p. 9994–9996, Apr 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.9994>>. Citado na página 27.

FISHER, D. S.; LEE, P. A. Relation between conductivity and transmission matrix. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 6851–6854, Jun 1981. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.6851>>. Citado na página 57.

G.METALIDIS. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems. Phd.* Germany: Max-Planck-Institute of Microstructure Physics, Jan 2007. Citado na página 60.

GUZMÁN-VERRI, G. G.; VOON, L. C. L. Y. Electronic structure of silicon-based nanostructures. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 76, p. 075131, Aug 2007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.075131>>. Citado na página 27.

HALDANE, F. D. M. Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the "parity anomaly". *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 61, p. 2015–2018, Oct 1988. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.2015>>. Citado na página 47.

HOUSSA, M. et al. Can silicon behave like graphene? a first-principles study. *Applied Physics Letters*, v. 97, n. 11, p. –, 2010. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/97/11/10.1063/1.3489937>>. Citado na página 29.

HUANG, B.-L.; CHANG, M.-C.; MOU, C.-Y. Persistent currents in a graphene ring with armchair edges. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 24, n. 24, p. 245304, 2012. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=24/a=245304>>. Citado na página 19.

J.J.SAKURAI, J. N. *Modern Quantum Mechanics*. 2. ed. Boston: Addison-Wesley, 2011. Citado na página 60.

KALONI, T. P.; CHENG, Y. C.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Hole doped dirac states in silicene by biaxial tensile strain. *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 10, p. –, 2013. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/113/10/10.1063/1.4794812>>. Citado na página 41.

KANE, C. L.; MELE, E. J. Quantum spin hall effect in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 226801, Nov 2005. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.226801>>. Citado na página 47.

KANE, C. L.; MELE, E. J. z_2 topological order and the quantum spin hall effect. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 146802, Sep 2005. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.146802>>. Citado na página 47.

KARA, A. et al. A review on silicene — new candidate for electronics. *Surface Science Reports*, v. 67, n. 1, p. 1 – 18, 2012. ISSN 0167-5729. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572911000483>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 34.

KARA, A. et al. Physics of silicene stripes. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Springer US, v. 22, n. 3, p. 259–263, 2009. ISSN 1557-1939. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10948-008-0427-8>>. Citado na página 15.

L.D.LANDAU; E.M.LIFSHITZ. *Theory of Elasticity*. 1. ed. Oxford: Pergamon, 1980. Citado na página 39.

LEBÈGUE, S.; ERIKSSON, O. Electronic structure of two-dimensional crystals from *ab initio* theory. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 115409, Mar 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.115409>>. Citado na página 29.

LEWENKOPF, C.; MUCCILOLO, E. The recursive green's function method for graphene. *Journal of Computational Electronics*, Springer US, v. 12, n. 2, p. 203–231, 2013. ISSN 1569-8025. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10825-013-0458-7>>. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 61.

LIU, C.-C.; FENG, W.; YAO, Y. Quantum spin hall effect in silicene and two-dimensional germanium. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 107, p. 076802, Aug 2011. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.076802>>. Citado na página 29.

LIU, C.-C.; JIANG, H.; YAO, Y. Low-energy effective hamiltonian involving spin-orbit coupling in silicene and two-dimensional germanium and tin. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 84, p. 195430, Nov 2011. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.195430>>. Citado 3 vezes nas páginas 28, 31 e 50.

MARTINO, A. D.; EGGGER, R. Rashba spin-orbit coupling and spin precession in carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 17, n. 36, p. 5523, 2005. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=36/a=008>>. Citado na página 45.

MOHIUDDIN, T. M. G. et al. Uniaxial strain in graphene by raman spectroscopy: σ_g peak splitting, gröneisen parameters, and sample orientation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 205433, May 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.205433>>. Citado na página 41.

NAKADA, K. et al. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. 17954–17961, Dec 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.17954>>. Citado na página 64.

NARDELLI, M. B. Electronic transport in extended systems: Application to carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 60, p. 7828–7833, Sep 1999. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.7828>>. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 90.

NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 81, p. 109–162, Jan 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>>. Citado 3 vezes nas páginas 9, 19 e 23.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/306/5696/666.abstract>>. Citado na página 14.

OLIVA-LEYVA, M.; NAUMIS, G. G. Understanding electron behavior in strained graphene as a reciprocal space distortion. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 085430,

Aug 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.085430>>. Citado na página 39.

PADOVA, P. D. et al. 1d graphene-like silicon systems: silicene nano-ribbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 24, n. 22, p. 223001, 2012. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=22/a=223001>>. Citado na página 34.

PADOVA, P. D. et al. Evidence of graphene-like electronic signature in silicene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, v. 96, n. 26, p. –, 2010. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/96/26/10.1063/1.3459143>>. Citado na página 34.

P.DIETL. *Numerical Studies of Electronic Transport through Graphene Nanoribbons with Disorder*. Phd. Germany: University at Karlsruhe, Jan 2009. Citado na página 60.

PEREIRA, V. M.; NETO, A. H. C.; PERES, N. M. R. Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 80, p. 045401, Jul 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.045401>>. Citado 3 vezes nas páginas 10, 39 e 41.

R.E.PIERLS. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann.I.H.Poincare*, v. 5, p. 177–222, 1935. Citado na página 14.

SAITO, G. D. R.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. 1. ed. London: Imperial College Press, 1998. Citado 3 vezes nas páginas 12, 19 e 26.

SANCHO, M. P. L.; SANCHO, J. M. L.; RUBIO, J. Quick iterative scheme for the calculation of transfer matrices: application to mo (100). *Journal of Physics F: Metal Physics*, v. 14, n. 5, p. 1205, 1984. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0305-4608/14/i=5/a=016>>. Citado na página 90.

SANCHO, M. P. L. et al. Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface green functions. *Journal of Physics F: Metal Physics*, v. 15, n. 4, p. 851, 1985. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0305-4608/15/i=4/a=009>>. Citado na página 90.

S.DATTA. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. 1. ed. Cambridge: Imperial College Press, 1995. Citado 3 vezes nas páginas 54, 55 e 57.

SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 94, p. 1498–1524, Jun 1954. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.94.1498>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.

STRANGE, P. *Relativistic Quantum Mechanics*. 1. ed. USA: Cambridge University Press, 1998. Citado na página 43.

TAHIR, M.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Magnetocapacitance of an electrically tunable silicene device. *Applied Physics Letters*, v. 101, n. 13, p. –, 2012. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/101/13/10.1063/1.4754711>>. Citado na página 28.

TAKEDA, K.; SHIRAISHI, K. Theoretical possibility of stage corrugation in si and ge analogs of graphite. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 50, p. 14916–14922, Nov 1994. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.14916>>. Citado na página 15.

THOULESS, D. J.; KIRKPATRICK, S. Conductivity of the disordered linear chain. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 14, n. 3, p. 235, 1981. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3719/14/i=3/a=007>>. Citado na página 60.

VOGT, P. et al. Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 155501, Apr 2012. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.155501>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 28 e 34.

WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 71, p. 622–634, May 1947. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.622>>. Citado na página 14.

WANG, G. Do silicene nanoribbons have high carrier mobilities? *EPL (Europhysics Letters)*, v. 101, n. 2, p. 27005, 2013. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0295-5075/101/i=2/a=27005>>. Citado na página 37.

WRINKLER, R. *Spin-Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems*. 1. ed. Berlin: Springer-Verlag, 2003. Citado na página 50.

Apêndices

APÊNDICE A – Derivação do Hamiltoniano de baixa energia para Siliceno

Os orbitais da camada externa do silício, $3s$, $3p_x$, $3p_y$, e $3p_z$ são considerados em nosso cálculo analítico. Como mostramos, há dois sítios distintos A e B na rede planar da célula unitária de siliceno. Portanto, na base $|p_z^A\rangle, |p_z^B\rangle, |p_y^A\rangle, |p_x^A\rangle, |s^A\rangle, |p_y^B\rangle, |p_x^B\rangle, |s^B\rangle$ no ponto K , o Hamiltoniano na parametrização de Slater-Koster será dado por

$$H_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V'_3 & -iV'_3 & 0 \\ 0 & 0 & V'_3 & iV'_3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V'_3 & 0 & 0 & 0 & -V'_1 & -iV'_1 & V'_2 \\ 0 & -iV'_3 & 0 & 0 & 0 & -iV'_1 & V'_1 & -iV'_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta & -V'_2 & -iV'_2 & 0 \\ V'_3 & 0 & -V'_1 & iV'_1 & -V'_2 & 0 & 0 & 0 \\ iV'_3 & 0 & iV'_1 & V'_1 & -iV'_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V'_2 & iV'_2 & 0 & 0 & 0 & \Delta \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

onde V'_1, V'_2, V'_3 são relacionados com os parâmetros de *hopping*: $V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}, V_{pp\pi}$. Na continuação das derivações da matriz A.1, o Hamiltoniano total na representação $\{|p_z^A, p_z^B, p_y^A, p_x^A, s^A, p_y^B, p_x^B, s^B\rangle$, fica

$$H_0 = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_\pi & \mathbf{H}_n \\ \mathbf{H}_n^+ & \mathbf{H}_\sigma \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

ainda, \mathbf{H}_σ , pode ser dividido como,

$$\mathbf{H}_\sigma = \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T}^+ & \mathbf{E} \end{pmatrix},$$

onde \mathbf{H}_π e \mathbf{H}_σ são matrizes 2×2 e 6×6 respectivamente. O bloco fora da diagonal \mathbf{H}_n acoplando \mathbf{H}_π e \mathbf{H}_σ é uma matriz 2×6 , e ainda estabelecemos o nível de energia do orbital $3p$ como a energia de referência. A matriz descrevendo a energia sobre os sítios de diferentes orbitais atômicos pode ser escrita como

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

onde Δ é a diferença de energia entre os orbitais $3s$ e $3p$. Para simplificar, vamos assumir que estas bases são ortogonais quando se encontram a diferentes sítios. O ponto de Dirac é escolhido é $\vec{K} = \frac{1}{3}(\vec{b}_1 - \vec{b}_2) = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)$ e $K^* = -K$. A matriz \mathbf{T} descreve o *hopping* entre dois sub-redes

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \langle p_y^A | T | p_y^B \rangle & \langle p_y^A | T | p_x^B \rangle & \langle p_y^A | T | p_s^B \rangle \\ \langle p_x^A | T | p_y^B \rangle & \langle p_x^A | T | p_x^B \rangle & \langle p_x^A | T | p_s^B \rangle \\ \langle s^A | T | p_y^B \rangle & \langle s^A | T | p_x^B \rangle & \langle s^A | T | p_s^B \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t^{yy}(k) & t^{yx}(k) & t^{ys}(k) \\ t^{xy}(k) & t^{xx}(k) & t^{xs}(k) \\ t^{sy}(k) & t^{sx}(k) & t^{ss}(k) \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

onde os elementos de matriz de *hopping* no espaço do momentos é

$$t(k) = \sum_{i=1}^3 t(\vec{d}_i) e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} \quad (\text{A.5})$$

Com as equações 2.37, 2.38 e 2.39, usaremos para formar a matriz \mathbf{T} , e no ponto K fica

$$t^{yy}(k) = \sum_{i=1}^3 \left(m_i^2 V_{pp\sigma} + (1 - m_i^2) V_{pp\pi} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma}) = -V'_1$$

onde

$$V'_1 = \frac{3}{4} \sin^2 \theta (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma}) \quad (\text{A.6})$$

de forma similar, fazemos para os demais termos

$$t^{yx}(k) = \sum_{i=1}^3 m_i l_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) = i \frac{3}{4} \sin^2 \theta (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) = -iV'_1$$

$$t^{ys}(k) = \sum_{i=1}^3 -m_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} V_{sp\sigma} = \frac{3}{2} \sin \theta V_{sp\sigma} = V'_2$$

onde

$$V'_2 = \frac{3}{2} \sin \theta V_{sp\sigma} \quad (\text{A.7})$$

$$t^{xs}(k) = \sum_{i=1}^3 -l_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} V_{sp\sigma} = -i \frac{3}{2} \sin \theta V_{sp\sigma} = -iV'_2$$

$$t^{ss}(k) = \sum_{i=1}^3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} V_{ss\sigma} = (e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3}) V_{ss\sigma} = 0$$

$$t^{xx}(k) = \sum_{i=1}^3 \left(l_i^2 V_{pp\sigma} + (1 - l_i^2) V_{pp\pi} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} = \frac{3}{4} \sin^2 \theta (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma}) = V'_1$$

os respectivos os complexos conjugados são

$$t^{sx}(k) = -t^{xs}(k) = iV'_2 \quad (\text{A.8})$$

$$t^{sy}(k) = -t^{ys}(k) = -V'_2 \quad (\text{A.9})$$

então A.4 fica da seguinte forma

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} -V'_1 & -iV'_1 & V'_2 \\ -iV'_1 & V'_1 & -iV'_2 \\ -V'_2 & iV'_2 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

Agora, teremos que calcular a matriz \mathbf{H}_n que é uma matriz 2×6

$$\mathbf{H}_n = \begin{pmatrix} \langle p_z^A | H_n | p_y^A \rangle & \langle p_z^A | H_n | p_x^A \rangle & \langle p_z^A | H_n | s^A \rangle & \langle p_z^A | H_n | p_y^B \rangle & \langle p_z^A | H_n | p_x^B \rangle & \langle p_z^A | H_n | s^B \rangle \\ \langle p_z^B | H_n | p_y^A \rangle & \langle p_z^B | H_n | p_x^A \rangle & \langle p_z^B | H_n | s^A \rangle & \langle p_z^B | H_n | p_y^B \rangle & \langle p_z^B | H_n | p_x^B \rangle & \langle p_z^B | H_n | s^B \rangle \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

somente temos que calcular os *hoppings* entre os sítios A e B , já que orbitais no mesmo sítio são ortogonais

$$t^{zy}(k) = \sum_{i=1}^3 n_i m_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) = \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma}) = V'_3$$

onde

$$V'_3 = \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma}) \quad (\text{A.12})$$

$$t^{zx}(k) = \sum_{i=1}^3 n_i l_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) = -i \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma}) = -iV'_3$$

$$t^{zs}(k) = \sum_{i=1}^3 (-n_i) e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} V_{pp\sigma} = 0$$

então A.11, toma a forma

$$\mathbf{H}_n = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & V'_3 & -iV'_3 & 0 \\ V'_3 & iV'_3 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

Analogamente, a matriz \mathbf{H}_π será

$$\mathbf{H}_\pi = \begin{pmatrix} \langle p_z^A | H_\pi | p_z^A \rangle & \langle p_z^A | H_\pi | p_z^B \rangle \\ \langle p_z^B | H_\pi | p_z^A \rangle & \langle p_z^B | H_\pi | p_z^B \rangle \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

$$t^{zz}(k) = \sum_{i=1}^3 \left(n_i^2 V_{pp\sigma} + (1 - n_i^2) V_{pp\pi} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} = 0$$

então A.14 fica

$$\mathbf{H}_\pi = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.15})$$

Juntando A.10, A.11 e A.15, comprovamos a forma de A.1. Agora para diagonalizar a matriz A.1 temos que fazer uma mudança de base, para isso fazemos a seguintes transformações

$$\begin{aligned} \varphi_1^A &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^A + ip_y^A) = |p_+\rangle \\ \varphi_2^B &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^B + ip_y^B) = |p_-\rangle \\ \varphi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^A - ip_y^A) - \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^B + ip_y^B) \right] \\ \varphi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^A - ip_y^A) - \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^B + ip_y^B) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

reescrevemos o Hamiltoniano numa nova base $\{p_z^A, s^A, \varphi_2^B, p_z^B, s^B, \varphi_1^A, \varphi_3, \varphi_4\}$

$$H_0 \longrightarrow H_1 = U_1^\dagger H_0 U_1$$

fazendo a mudança de base, obtemos a matriz U_1 , dada por

$$U_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{2} & -\frac{i}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{2} & -\frac{i}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.17})$$

então a matriz H_1 , é dada por

$$H_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -iV_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta & iV_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ iV_3 & -iV_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -iV_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta & -iV_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & iV_3 & iV_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -V_1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.18})$$

onde, $V_1 = 2V'_1$, $V_2 = \sqrt{2}V'_2$, $V_3 = \sqrt{2}V'_3$. Para diagonalizar H_1 , para facilitar vamos a dividir em três sub-matrizes, é dizer

$$H_A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -iV_3 \\ 0 & \Delta & iV_2 \\ iV_3 & -iV_2 & 0 \end{pmatrix}, H_B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -iV_3 \\ 0 & \Delta & -iV_2 \\ iV_3 & iV_2 & 0 \end{pmatrix}, H_c = \begin{pmatrix} V_1 & 0 \\ 0 & -V_1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.19})$$

Encontrando os autovalores e autovetores de H_A , na base p_z^A, s^A, φ_2^B

$$H_A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -iV_3 \\ 0 & \Delta & iV_2 \\ iV_3 & -iV_2 & 0 \end{pmatrix} \implies \det \begin{vmatrix} -\lambda & 0 & -iV_3 \\ 0 & \Delta - \lambda & iV_2 \\ iV_3 & -iV_2 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

com a qual chegamos a equação característica de autovalores $\lambda = \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$

$$\lambda^3 - \Delta\lambda^2 - \lambda(V_2^2 + V_3^2) + \Delta V_3^2 = 0 \quad (\text{A.20})$$

assim os autovetores serão dados por

$$|\varepsilon_1\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{\alpha_1} \\ \frac{V_2\varepsilon_1}{\alpha_1(\Delta-\varepsilon_1)V_3} \\ \frac{i\varepsilon_1}{\alpha_1 V_3} \end{pmatrix}, \quad \alpha_i = \sqrt{1 + \left[\frac{V_2\varepsilon_i}{(\Delta-\varepsilon_i)V_3} \right]^2 + \left(\frac{\varepsilon_i}{V_3} \right)^2} \quad (\text{A.21})$$

Para diagonalizar H_A realizamos uma transformação unitária que vai ser formada pelos autovetores encontrados em A.20 e A.21, em uma nova base $\phi_1, \phi_2, \phi_3 \equiv \{p_z^A, s^A, \varphi_2^B\}U_A$, onde

$$U_A = \begin{pmatrix} \frac{1}{\alpha_1} & \frac{1}{\alpha_2} & \frac{1}{\alpha_3} \\ \frac{V_2\varepsilon_1}{\alpha_1(\Delta-\varepsilon_1)V_3} & \frac{V_2\varepsilon_2}{\alpha_2(\Delta-\varepsilon_2)V_3} & \frac{V_2\varepsilon_3}{\alpha_3(\Delta-\varepsilon_3)V_3} \\ \frac{i\varepsilon_1}{\alpha_1 V_3} & \frac{i\varepsilon_2}{\alpha_2 V_3} & \frac{i\varepsilon_3}{\alpha_3 V_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{A.22})$$

$$U_A^\dagger = \begin{pmatrix} \frac{1}{\alpha_1} & \frac{V_2\varepsilon_1}{\alpha_1(\Delta-\varepsilon_1)V_3} & -\frac{i\varepsilon_1}{\alpha_1 V_3} \\ \frac{1}{\alpha_2} & \frac{V_2\varepsilon_2}{\alpha_2(\Delta-\varepsilon_2)V_3} & -\frac{i\varepsilon_2}{\alpha_2 V_3} \\ \frac{1}{\alpha_3} & \frac{V_2\varepsilon_3}{\alpha_3(\Delta-\varepsilon_3)V_3} & -\frac{i\varepsilon_3}{\alpha_3 V_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{21} & u_{31}^* \\ u_{12} & u_{22} & u_{32}^* \\ u_{13} & u_{23} & u_{33}^* \end{pmatrix} \quad (\text{A.23})$$

então de A.18 e A.27, temos

$$H_1 \rightarrow H'_1 = U_2^\dagger H_1 U_2 \quad (\text{A.28})$$

$$H'_1 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -V_1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.29})$$

Finalmente podemos encontrar uma transformação unitária que diagonaliza o Hamiltoniano original H_0 e lembrando que $H_1 = U_1^\dagger H_0 U_1$, temos

$$H'_1 = U_2^\dagger H_1 U_2 = U_2^\dagger U_1^\dagger H_0 U_1 U_2 = U^\dagger H_0 U \quad (\text{A.30})$$

onde definimos $U = U_1 U_2$, como a matriz que diagonaliza H_0

$$U = \begin{pmatrix} u_{11} & 0 & u_{12} & 0 & u_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & u_{11} & 0 & u_{12} & 0 & u_{13} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{i u_{31}}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i u_{32}}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i u_{33}}{\sqrt{2}} & \frac{i}{2} & -\frac{i}{2} \\ 0 & -\frac{u_{31}}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{u_{32}}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{u_{33}}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ u_{21} & 0 & u_{22} & 0 & u_{23} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{i u_{31}}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i u_{32}}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i u_{33}}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i}{2} & -\frac{i}{2} \\ \frac{u_{31}}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{u_{32}}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{u_{33}}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & -u_{21} & 0 & -u_{22} & 0 & -u_{23} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.31})$$

de A.22 e A.25 observamos que os estados de energia mais baixos são ϕ_1 e ϕ_4 , os quais tem a forma explícita

$$\begin{aligned} |\phi_1\rangle &= u_{11}|p_z^A\rangle + u_{21}|s^A\rangle + u_{31} \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|p_x^B\rangle - i|p_y^B\rangle) \right] \\ |\phi_4\rangle &= u_{11}|p_z^A\rangle - u_{21}|s^B\rangle + u_{31} \left[-\frac{1}{\sqrt{2}}(|p_x^A\rangle + i|p_y^A\rangle) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

então, formando o Hamiltoniano

$$H_K = \begin{pmatrix} \langle \phi_1 | H_K | \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | H_K | \phi_4 \rangle \\ \langle \phi_4 | H_K | \phi_1 \rangle & \langle \phi_4 | H_K | \phi_4 \rangle \end{pmatrix} \quad (\text{A.33})$$

Para estudar a física de baixa energia perto do ponto de Dirac k , realizamos uma pequena expansão \vec{q} em torno de k via $\vec{k} \rightarrow K + \vec{q}$, assim calculando os *hoppings*

$$\langle p_z^A | H_K | p_z^B \rangle = -\frac{\sqrt{3}a}{2} q_+ (V_{pp\pi} \sin^2 \theta + V_{pp\sigma} \cos^2 \theta) \quad (\text{A.34})$$

$$\langle s^A | H_K | s^B \rangle = i \left\{ \frac{\sqrt{3}a}{2} q_x - \frac{a}{2\sqrt{3}} q_y - \frac{a}{\sqrt{3}} q_y \right\} V_{ss\sigma} = -\frac{\sqrt{3}a}{2} q_+ V_{ss\sigma} \quad (\text{A.35})$$

$$\langle s^A | H_K | p_z^B \rangle = -\frac{\sqrt{3}a}{2} q_+ \cos \theta V_{sp\sigma} \quad (\text{A.36})$$

$$\langle p_x^A | H_K | p_x^B \rangle = V_1' - a \frac{\sqrt{3}}{2} V_{pp\pi} q_+ + (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma}) \left(\frac{3\sqrt{3}}{8} a q_x \sin^2 \theta + i \frac{\sqrt{3}}{8} a q_y \sin^2 \theta \right) \quad (\text{A.37})$$

$$\langle p_y^A | H_K | p_x^B \rangle = -iV_1' - i \frac{\sqrt{3}}{8} a q_- \sin^2 \theta (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \quad (\text{A.38})$$

$$\langle p_x^A | H_K | p_y^B \rangle = -iV_1' - i \frac{\sqrt{3}}{8} a q_- \sin^2 \theta (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \quad (\text{A.39})$$

$$\langle p_y^A | H_K | p_y^B \rangle = -V_1' - \frac{\sqrt{3}}{2} a q_+ V_{pp\pi} + (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma}) \left(\frac{\sqrt{3}}{8} a q_x \sin^2 \theta + i \frac{3\sqrt{3}}{8} a q_y \sin^2 \theta \right) \quad (\text{A.40})$$

$$\langle s^A | H_K | p_x^B \rangle = iV_2' - i \frac{\sqrt{3}}{4} a q_- \sin \theta V_{sp\sigma} \quad (\text{A.41})$$

$$\langle s^A | H_K | p_y^B \rangle = -V_2' - \frac{\sqrt{3}}{4} a q_- \sin \theta V_{sp\sigma} \quad (\text{A.42})$$

$$\langle p_z^A | H_K | p_y^B \rangle = V_3' + \frac{\sqrt{3}}{4} a q_+ \cos \theta \sin \theta (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma}) \quad (\text{A.43})$$

tendo as equações encontradas, temos também as conjugadas complexas

$$\langle p_x^B | H_K | p_y^A \rangle = iV_3' - i \frac{\sqrt{3}}{4} a q_- \sin \theta \cos \theta \quad (\text{A.44})$$

$$\langle p_y^B | H_K | p_z^A \rangle = V_3' + \frac{\sqrt{3}}{4} a q_+ \sin \theta \cos \theta (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma}) \quad (\text{A.45})$$

$$\langle p_x^B | H_K | s^A \rangle = -iV_2' + i \frac{\sqrt{3}}{4} a q_- \sin \theta \quad (\text{A.46})$$

$$\langle p_y^B | H_K | s^A \rangle = -V_2' - \frac{\sqrt{3}}{4} a q_+ \sin \theta \quad (\text{A.47})$$

$$\langle p_z^B | H_K | s^A \rangle = -\frac{\sqrt{3}a}{2} q_- \cos \theta V_{sp\sigma} \quad (\text{A.48})$$

Colocando as equações encontradas em A.33, tem-se que o Hamiltoniano efetivo a baixas energias toma a seguinte forma

$$H_K = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & v_f q_+ \\ v_f q_- & 0 \end{pmatrix}$$

$$H_K = \varepsilon_1 I_2 + \begin{pmatrix} 0 & v_f q_+ \\ v_f q_- & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.49})$$

com a velocidade de fermi v_f dada por

$$v_f = -\frac{\sqrt{3}a}{2} \left[u_{11}^2 (V_{pp\pi} \sin^2 \theta + V_{pp\sigma} \cos^2 \theta) - u_{21}^2 + 2u_{11}u_{21} \cos \theta V_{sp\sigma} - \frac{1}{2} |u_{31}|^2 \sin^2 \theta (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \right]$$

com $q_+ = q_x + iq_y$, $q_- = q_x - iq_y$, quando $\theta = \frac{\pi}{2}$ recuperamos a velocidade de Fermi do grafeno ($v_f = -\frac{\sqrt{3}}{2} V_{pp\pi} a$).

APÊNDICE B – Acoplamento Spín-Orbita Rashba intrínseco em nanofitas de Siliceno

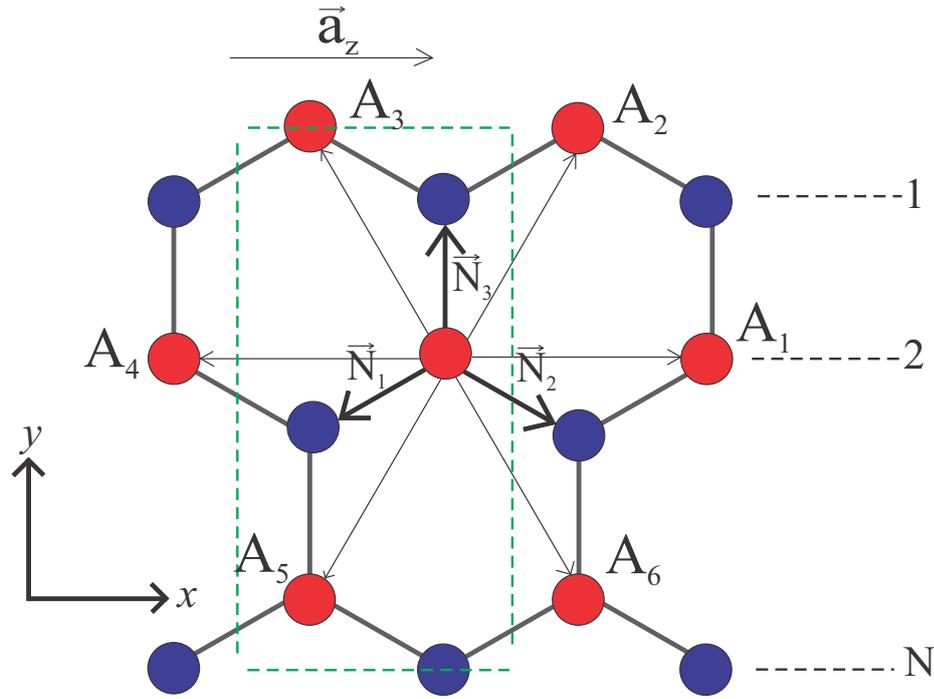


Figura 39 – Nanofita *zigzag* de siliceno, onde os vetores de primeiros vizinhos são dados por : $\vec{N}_1 = \left(-\frac{\sqrt{3}a_z}{2}, -\frac{a_z}{2}, a_z \cot \theta\right)$, $\vec{N}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a_z}{2}, -\frac{a_z}{2}, a_z \cot \theta\right)$, $\vec{N}_3 = (0, a_z, a_z \cot \theta)$, ademais os segundos vizinhos do átomo A central são enumerados como A_i ($i = 1, \dots, 6$)

Agora vamos calcular o acoplamento spin-órbita intrínseco de Rashba,

$$\begin{aligned}
 H_{RI} = & -i\frac{2}{3}\lambda_{RI} \sum_{m,n} \sum_{\gamma,\gamma'} |A, m, n, \gamma\rangle (\vec{u}_{m,(m+1)} \cdot \vec{\sigma}_{\gamma\gamma'}) \langle A, m+1, n, \gamma'| \\
 & + |A, m, n, \gamma\rangle (\vec{u}_{m,(m+1/2),n(n+1)} \cdot \vec{\sigma}_{\gamma\gamma'}) \langle A, m+1/2, n+1, \gamma'| \\
 & + |A, m, n, \gamma\rangle (\vec{u}_{m,(m+1/2),n(n-1)} \cdot \vec{\sigma}_{\gamma\gamma'}) \langle A, m+1/2, n-1, \gamma'| \\
 & + |A, m, n, \gamma\rangle (\vec{u}_{m,(m-1)} \cdot \vec{\sigma}_{\gamma\gamma'}) \langle A, m-1, n, \gamma'| \\
 & + |A, m, n, \gamma\rangle (\vec{u}_{m,(m-1/2),n(n-1)} \cdot \vec{\sigma}_{\gamma\gamma'}) \langle A, m-1/2, n-1, \gamma'| \\
 & + |A, m, n, \gamma\rangle (\vec{u}_{m,(m-1/2),n(n+1)} \cdot \vec{\sigma}_{\gamma\gamma'}) \langle A, m-1/2, n+1, \gamma'| \quad (B.1)
 \end{aligned}$$

Usamos o vetor de onda

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{m,n} e^{i\vec{k}\vec{R}_m} \{a(\vec{k}, n, \uparrow)|A, m, n, \uparrow\rangle + b(\vec{k}, n, \uparrow)|B, m, n, \uparrow\rangle + a(\vec{k}, n, \downarrow)|A, m, n, \downarrow\rangle + b(\vec{k}, n, \downarrow)|B, m, n, \downarrow\rangle\} \quad (\text{B.2})$$

Por outro lado $|\gamma\rangle$ representa a parte de *spin* e

$$\begin{aligned} \vec{u}_{m(m+1/2),n(n-1)} &= \hat{z} \times \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a_z \hat{x} - \frac{3}{2} a_z \hat{y} \right) = \frac{\sqrt{3}}{2} a_z \hat{y} + \frac{3}{2} a_z \hat{x}, & \vec{u}_{m(m+1)} &= \hat{z} \times (\sqrt{3} a_z \hat{x}) = \sqrt{3} a_z \hat{y} \\ \vec{u}_{m(m+1/2),n(n+1)} &= \hat{z} \times \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a_z \hat{x} + \frac{3}{2} a_z \hat{y} \right) = \frac{\sqrt{3}}{2} a_z \hat{y} - \frac{3}{2} a_z \hat{x}, & \vec{u}_{m(m-1)} &= \hat{z} \times (-\sqrt{3} a_z \hat{y}) = -\sqrt{3} a_z \hat{y} \\ \vec{u}_{m(m-1/2),n(n+1)} &= \hat{z} \times \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} a_z \hat{x} + \frac{3}{2} a_z \hat{y} \right) = -\frac{\sqrt{3}}{2} a_z \hat{x} - \frac{3}{2} a_z \hat{y} \\ \vec{u}_{m(m-1/2),n(n-1)} &= \hat{z} \times \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} a_z \hat{x} - \frac{3}{2} a_z \hat{y} \right) = -\frac{\sqrt{3}}{2} a_z \hat{y} + \frac{3}{2} a_z \hat{x} \end{aligned}$$

Agora fazendo o produto com o $\vec{\sigma}$, temos

$$\begin{aligned} \vec{u}_{m(m+1/2),n(n-1)} \cdot \vec{\sigma} &= \frac{\sqrt{3} a_z}{2} \sigma_y + \frac{3a}{2} \sigma_x, & \vec{u}_{m(m+1)} \cdot \vec{\sigma} &= \sqrt{3} a_z \sigma_y, \\ \vec{u}_{m(m+1/2),n(n+1)} \cdot \vec{\sigma} &= \frac{\sqrt{3} a_z}{2} \sigma_y - \frac{3a_z}{2} \sigma_x, & \vec{u}_{m(m-1/2),n(n+1)} \cdot \vec{\sigma} &= -\frac{\sqrt{3} a}{2} \sigma_y - \frac{3a_z}{2} \sigma_x, \\ \vec{u}_{m(m-1)} \cdot \vec{\sigma} &= -\sqrt{3} a_z \sigma_y, & \vec{u}_{m(m-1/2),n(n-1)} \cdot \vec{\sigma} &= -\frac{\sqrt{3} a_z}{2} \sigma_y + \frac{3a_z}{2} \sigma_x \end{aligned}$$

Colocando estes resultados e aplicando $\langle A, m'', n'' \uparrow | H_{RI} | \Psi \rangle$ para *spin-up* na equação B.1, obtemos

$$\begin{aligned} \langle A, m'', n'' \uparrow | H_{RI} | \Psi \rangle &= -i \frac{2}{3} \lambda_{RI} \sum_{m,n} \sum_{m',n'} \sum_{\gamma,\gamma'} e^{i\vec{k}(\vec{R}_{m'} - \vec{R}_{m''})} \{a(\vec{k}, n', \uparrow) \langle A, m'', n'', \uparrow | A, m, n, \gamma \rangle \times \\ &\quad \left(\frac{\sqrt{3} a_z}{2} \sigma_y + \frac{3a_z}{2} \sigma_x \right) \langle A, m+1/2, n-1, \gamma' | A, m', n', \uparrow \rangle + \\ &\quad a(\vec{k}, n', \uparrow) \langle A, m'', n'', \uparrow | A, m, n, \gamma \rangle \left(\sqrt{3} a_z \sigma_y \right) \langle A, m+1, n, \gamma' | A, m', n', \uparrow \rangle + \\ &\quad a(\vec{k}, n', \uparrow) \langle A, m'', n'', \uparrow | A, m, n, \gamma \rangle \left(\frac{\sqrt{3} a_z}{2} \sigma_y - \frac{3a_z}{2} \sigma_x \right) \times \\ &\quad \langle A, m-1, n, \gamma' | A, m', n', \uparrow \rangle + a(\vec{k}, n') \langle A, m'', n'', \uparrow | A, m, n, \gamma \rangle \times \\ &\quad \left(\frac{-\sqrt{3} a_z}{2} \sigma_y - \frac{3a_z}{2} \sigma_x \right) \langle A, m-1/2, n+1, \gamma' | A, m', n', \uparrow \rangle + \\ &\quad a(\vec{k}, n', \uparrow) \langle A, m'', n'', \uparrow | A, m, n, \gamma \rangle \left(-\sqrt{3} a_z \sigma_y \right) \langle A, m-1, n, \gamma' | A, m', n', \uparrow \rangle + \\ &\quad a(\vec{k}, n', \uparrow) \langle A, m'', n'', \uparrow | A, m, n, \gamma \rangle \left(-\frac{\sqrt{3} a}{2} \sigma_y + \frac{3a_z}{2} \sigma_x^{\gamma\gamma'} \right) \times \\ &\quad \langle A, m-1/2, n-1, \gamma' | A, m', n', \uparrow \rangle \} \quad (\text{B.3}) \end{aligned}$$

onde usamos o fato que

$$\sum_{\gamma'} \langle \uparrow | \gamma \rangle (\pm \sigma_x) \langle \gamma' | \uparrow \rangle = 0 \quad (\text{B.4})$$

$$\sum_{\gamma'} \langle \uparrow | \gamma \rangle \left(\pm \frac{1}{2} \sigma_x \pm \sqrt{3} \sigma_y \right) \langle \gamma' | \uparrow \rangle = 0, \quad (\text{B.5})$$

agora fazemos os somatórios

$$\sum_{\gamma'} \langle \uparrow | \gamma \rangle (\pm \sqrt{3} a \sigma_y) \langle \gamma' | \downarrow \rangle = \mp i \sqrt{3} a \quad (\text{B.6})$$

$$\sum_{\gamma'} \langle \uparrow | \gamma \rangle \left(\frac{\sqrt{3} a}{2} \sigma_y + \frac{3a}{2} \sigma_x \right) \langle \gamma' | \downarrow \rangle = \frac{3a_z}{2} - i \frac{\sqrt{3} a_z}{2} \quad (\text{B.7})$$

$$\sum_{\gamma'} \langle \uparrow | \gamma \rangle \left(\frac{\sqrt{3} a}{2} \sigma_y - \frac{3a}{2} \sigma_x \right) \langle \gamma' | \downarrow \rangle = -\frac{3a_z}{2} - i \frac{\sqrt{3} a_z}{2} \quad (\text{B.8})$$

$$\sum_{\gamma'} \langle \uparrow | \gamma \rangle \left(-\frac{\sqrt{3} a}{2} \sigma_y - \frac{3a}{2} \sigma_x \right) \langle \gamma' | \downarrow \rangle = -\frac{3a_z}{2} + i \frac{\sqrt{3} a_z}{2} \quad (\text{B.9})$$

$$\sum_{\gamma'} \langle \uparrow | \gamma \rangle \left(-\frac{\sqrt{3} a}{2} \sigma_y + \frac{3a}{2} \sigma_x \right) \langle \gamma' | \downarrow \rangle = \frac{3a_z}{2} + i \frac{\sqrt{3} a_z}{2} \quad (\text{B.10})$$

e usando as funções delta, temos

$$\begin{aligned} \langle A, m'', n'' \uparrow | H_{RI} | \Psi \rangle = & -i \frac{2}{3} \frac{3a_z}{2} \lambda_{RI} \sum_{m,n} \sum_{m',n'} \sum_{\gamma,\gamma'} e^{i\vec{k}(\vec{R}_{m'} - \vec{R}_{m''})} \left\{ a(\vec{k}, n', \downarrow) \delta_{m'',m} \delta_{n'',n} \times \right. \\ & \left(1 - \frac{i}{\sqrt{3}} \right) \delta_{(m+1/2)m'} \delta_{(n-1)n'} + \\ & a(\vec{k}, n', \downarrow) \delta_{m'',m} \delta_{n'',n} \left(-\frac{2i}{\sqrt{3}} \right) \delta_{(m+1)m'} \delta_{n'n} + \\ & a(\vec{k}, n', \downarrow) \delta_{m'',m} \delta_{n'',n} \left(-1 - \frac{i}{\sqrt{3}} \right) \delta_{(m+1/2)m'} \delta_{(n+1)n'} + \\ & a(\vec{k}, n', \downarrow) \delta_{m'',m} \delta_{n'',n} \left(-1 + \frac{i}{\sqrt{3}} \right) \delta_{(m-1/2)m'} \delta_{(n+1)n'} + \\ & a(\vec{k}, n', \downarrow) \delta_{m'',m} \delta_{n'',n} \left(\frac{2i}{\sqrt{3}} \right) \delta_{(m-1)m'} \delta_{nn'} + \\ & \left. a(\vec{k}, n', \downarrow) \delta_{m'',m} \delta_{n'',n} \left(1 + \frac{i}{\sqrt{3}} \right) \delta_{m-1/2,m'} \delta_{n-1,n'} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Com a condição, $\delta_{m''m}\delta_{n''n} = 1$ para $m'' = m, n'' = n$, e lembrando que $\vec{R}_{m'} = ma_z\hat{x}$, então temos

$$(\vec{R}_{m'} - \vec{R}_{m''})\delta_{(m+1/2),m'} = (m + 1/2 - m)a_z\hat{x} = \frac{1}{2}a_z\hat{x} \quad (\text{B.12})$$

$$(\vec{R}_{m'} - \vec{R}_{m''})\delta_{(m-1/2),m'} = (m - 1/2 - m)a_z\hat{x} = -\frac{1}{2}a_z\hat{x} \quad (\text{B.13})$$

$$(\vec{R}_{m'} - \vec{R}_{m''})\delta_{(m\pm 1),m'} = (m \pm 1 - m)a_z\hat{x} = \pm a_z\hat{x} \quad (\text{B.14})$$

$$\begin{aligned} \langle A, m'', n'' \uparrow | H_{RI} | \Psi \rangle = & -ia_z\lambda_{RI} \frac{1}{M} \sum_{m,n} \left\{ a(\vec{k}, n-1, \downarrow) \left(1 - \frac{i}{\sqrt{3}} \right) e^{i\frac{k_x a_z}{2}} + \right. \\ & a(\vec{k}, n, \downarrow) \left(-\frac{2i}{\sqrt{3}} \right) e^{ik_x a_z} + a(\vec{k}, n+1, \downarrow) \left(-1 - \frac{i}{\sqrt{3}} \right) e^{i\frac{k_x a_z}{2}} + \\ & a(\vec{k}, n+1, \downarrow) \left(-1 + \frac{i}{\sqrt{3}} \right) e^{-i\frac{k_x a_z}{2}} + a(\vec{k}, n, \downarrow) \left(\frac{2i}{\sqrt{3}} \right) e^{-ik_x a_z} + \\ & \left. a(\vec{k}, n-1, \downarrow) \left(1 + \frac{i}{\sqrt{3}} \right) e^{-i\frac{k_x a_z}{2}} \right\} \quad (\text{B.15}) \end{aligned}$$

Agora precisamos calcular o termo $E\langle A, m, n | \Psi \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle A, m, n | \Psi \rangle = & \frac{1}{M} \sum_{m',n'} e^{i\vec{k}(\vec{R}_{m'} - \vec{R}_m)} \left\{ a(\vec{k}, n') \langle A, m, n | A, m', n' \rangle \right. \\ & \left. + b(\vec{k}, n') \langle A, m, n | B, m', n' \rangle \right\} \quad (\text{B.16}) \end{aligned}$$

O segundo termo é zero, desta forma temos

$$\langle A, m, n | \Psi \rangle = \frac{1}{M} \sum_{m',n'} e^{i\vec{k}(\vec{R}_{m'} - \vec{R}_m)} \left\{ a(\vec{k}, n') \delta_{mm'} \delta_{nn'} \right\} \quad (\text{B.17})$$

mas sabemos que $(\vec{R}_{m'} - \vec{R}_m)\delta_{mm'} = (m - m)a_z\hat{x} = 0$

$$E\langle A, m, n | \Psi \rangle = Ea(\vec{k}, n) \frac{1}{M}$$

então, obtemos

$$\begin{aligned} Ea(\vec{k}, n, \uparrow) = & -ia_z\lambda_{RI} \left\{ a(\vec{k}, n-1, \downarrow) \left[2 \cos\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) + \frac{2}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) \right] + \right. \\ & a(\vec{k}, n+1, \downarrow) \left[-2 \cos\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) + \frac{2}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) \right] + \\ & \left. \frac{4}{\sqrt{3}} a(\vec{k}, n, \downarrow) \sin(k_x a_z) \right\} \quad (\text{B.18}) \end{aligned}$$

da mesma forma para *spin-down*, temos

$$\begin{aligned}
 Ea(\vec{k}, n, \uparrow) = -ia_z\lambda_{RI} & \left\{ a(\vec{k}, n-1, \downarrow) \left[2 \cos\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) - \frac{2}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) \right] + \right. \\
 & a(\vec{k}, n+1, \downarrow) \left[-2 \cos\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) - \frac{2}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{k_x a_z}{2}\right) \right] - \\
 & \left. \frac{4}{\sqrt{3}} a(\vec{k}, n, \downarrow) \sin(k_x a_z) \right\} \tag{B.19}
 \end{aligned}$$

estas duas relações, são as equações 3.40 e 3.41

APÊNDICE C – Técnica de dizimação para o Cálculo das funções de Green dos contatos semi-infinitos

No Capítulo 4, os contatos conectados ao condutor são semi-infinitos. Desta forma, a solução analítica não é tão fácil de encontrar, como o caso de nanofitas de Siliceno, nanotubos de Carbono, etc, devido a impossibilidade de se inverter uma matriz de tamanho infinito. Para estes casos, uma técnica numérica foi implementada. Um método altamente eficiente para tratar tais sistemas é a técnica de decimação desenvolvida primeiramente por Lopez-Sancho (SANCHO; SANCHO; RUBIO, 1984; SANCHO et al., 1985), a qual mostra ser muito útil para estruturas de silício e carbono. Uma aplicação desta técnica foi feita em nanotubos de carbono por Nardelli (NARDELLI, 1999) e por Ezawa (EZAWA, 2013). Seguindo a discussão dada por Nardelli, os contatos podem ser separados em camadas e cada camada conectada pela interação de primeiros vizinhos. A ideia é transformar o sistema infinito inicial dentro de uma cadeia linear de fatias. Começando a partir dos elementos de matriz das funções de Green dada pela equação 4.12 escrita como $(E \pm i\eta - H)G = I$, e projetando em fatias pela direita e pela esquerda com a notação do ket $|0\rangle$ o qual representa o estado onde os elétrons são encontrados na fatia $n = 0$, temos

$$\langle 0 | (E \pm i\eta - H)G | 0 \rangle = \langle 0 | I | 0 \rangle \quad (\text{C.1})$$

assim, com um pouco de algebra, conseguimos

$$(E \pm i\eta - H_{00})G_{00} = I + H_{01}G_{10} \quad (\text{C.2})$$

da mesma forma projetando em fatias diferentes, temos

$$\begin{aligned} (E \pm i\eta - H_{00})G_{10} &= H_{01}^\dagger G_{00} + H_{01}G_{20} \\ (E \pm i\eta - H_{00})G_{20} &= H_{01}G_{10} + H_{01}G_{30} \\ &\vdots \\ (E \pm i\eta - H_{00})G_{n0} &= H_{01}^\dagger G_{n-1,0} + H_{01}G_{n+1,0} \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

onde E é a energia do elétron, H_{nm} e G_{nm} são os elementos de matriz do Hamiltoniano *tight-binding* e a função de Green, respectivamente. Para os contatos sem desordem atômica, é assumido que $H_{00} = H_{11} = H_{22}, \dots$ e de forma similar para os elementos de matriz conectando as camadas $H_{01} = H_{12} = H_{23}, \dots$, com a matriz de transferência T e \bar{T} , então é possível para a cadeia de fatias relacionar a função de Green de uma fatia só em termos

das fatias seguintes, de modo que $G_{00} = \bar{T}G_{10}$ e $G_{10} = TG_{00}$. A técnica de decimação é aplicada para encontrar as matrizes de transferência T e \bar{T} que simplesmente indicamos os resultados,

$$T = t_0 + \tilde{t}_0 t_1 + \tilde{t}_0 \tilde{t}_1 t_2 + \dots + \tilde{t}_0 \tilde{t}_1 \tilde{t}_2 \dots t_n \quad (\text{C.4})$$

$$\bar{T} = \tilde{t}_0 + t_0 \tilde{t}_1 + t_0 t_1 \tilde{t}_2 + \dots + t_0 t_1 t_2 \dots \tilde{t}_n, \quad (\text{C.5})$$

onde t_i e \bar{t}_i são definidas pela seguinte relação de recursão

$$t_i = (I - t_{i-1} \bar{t}_{i-1} - \bar{t}_{i-1} t_{i-1})^{-1} t_{i-1}^2 \quad (\text{C.6})$$

$$\bar{t}_i = (I - t_{i-1} \bar{t}_{i-1} - \bar{t}_{i-1} t_{i-1})^{-1} \bar{t}_{i-1}^2, \quad (\text{C.7})$$

com o procedimento de partida da fatia principal,

$$t_0 = (E \pm i\eta - H_{00})^{-1} H_{01}^\dagger \quad (\text{C.8})$$

$$\bar{t}_0 = (E \pm i\eta - H_{00})^{-1} H_{01}. \quad (\text{C.9})$$

Para obter T e \bar{T} a iteração é repetida até que a convergência é obtida, ou seja, $t_n, \bar{t}_n \leq \varepsilon$ para ε um número arbitrariamente pequeno. Usualmente até 12 iterações são necessárias para uma boa convergência. Após este cálculo ser realizado para os contatos que são unidos, é possível encontrar a função de Green para o contato esquerdo g_L e o contato direito g_R . Portanto, as autoenergias podem ser calculadas e incluídas no cálculo para a função de Green do sistema total.