

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física

Carla Mariana da Silva Pinheiro

**Problema do grafeno com modificações: uma
solução a partir de Tight Binding**

Uberlândia - MG
2019

Carla Mariana da Silva Pinheiro

**Problema do grafeno com modificações: uma
solução a partir de Tight Binding**

Monografia submetida como requisito
para obtenção do grau de bacharel do
curso de Física de Materiais pela Uni-
versidade Federal de Uberlândia.

Orientador: Dr. Roberto Hiroki Miwa

Uberlândia - MG
2019

Agradecimentos

Ao orientador, Prof. Roberto Hiroki Miwa pelo acompanhamento.

Aos professores que colaboraram nessa jornada do conhecimento.

Ao meu namorado Éder, pelo incentivo e apoio recebido.

Resumo

O presente trabalho traz a solução analítica e computacional para as bandas de energia de um sólido pela aproximação *Tight Binding*. Após uma breve introdução com os principais conceitos de estado sólido, são desenvolvidos os cálculos da relação de dispersão para a folha de grafeno infinita. O pacote *PythTB* em linguagem *Python* é utilizado para plotar e discutir as principais características das bandas de energia do grafeno. Em seguida, são apresentadas e discutidas as nanofitas de grafeno de borda zigzag e armchair, cujas propriedades mais relevantes são obtidas a partir do gráfico das bandas de energia. Por fim, é apresentada mais uma modificação de uma superfície de grafeno, uma nanofita com direção arbitrária.

Palavras-chave: Tight Binding. Grafeno. Nanofitas.

Abstract

The present work presents the analytical and computational solution to the energy bands of a solid by the *Tight Binding* approximation. After a brief introduction to the basic solid state concepts, the dispersion relation calculations for the infinite graphene sheet are developed. The *PythTB* package is used to plot and discuss the main characteristics of graphene energy bands. Next, the zigzag and armchair edge graphene nanoribbons are presented and discussed, and their most relevant properties are obtained from the energy band relation. Finally, another modification of a graphene surface is presented: an arbitrary nanoribbon.

Key-words: Tight Binding. Graphene. Nanoribbons.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	2
1.1.1	Gerais	2
1.1.2	Específicos	2
1.2	Metodologia	3
2	Referencial Teórico	4
2.1	A ascensão do Grafeno	4
2.2	O Método Tight Binding	6
3	Aproximação Tight Binding aplicada ao grafeno	8
3.1	O Grafeno	8
3.2	Estrutura cristalina	8
3.3	Relação de Dispersão	13
3.3.1	Relação de dispersão do grafeno com primeiros vizinhos . .	15
3.3.2	Relação de dispersão do grafeno com segundos vizinhos . .	19
3.3.3	Relação de dispersão do grafeno com terceiros vizinhos . .	22
3.4	Python Tight Binding	24
3.5	Estruturas modificadas de grafeno	30
3.5.1	Nanofita Zigzag	31
3.5.2	Nanofita Armchair	33
3.5.3	Nanofitas de borda arbitrária	38
4	Considerações finais	40
	Referências Bibliográficas	41

1 Introdução

Um sistema físico é geralmente descrito a partir de equações diferenciais ordinárias ou parciais. Na mecânica quântica, por exemplo, o princípio de incerteza e a dualidade onda partícula culminaram na descrição probabilística pela Equação de Schrödinger, uma equação diferencial parcial de segunda ordem [1]. Contudo, grande parte das equações de interesse não possuem solução analítica ou são demasiado complicadas. Por isso, desde sempre os físicos buscam aproximações que permitam solucionar casos específicos ou obter propriedades do sistema de interesse. Um exemplo é a aproximação de pequenas oscilações para o estudo do movimento de um pêndulo simples.

Em mecânica quântica, uma aproximação bastante comum é a discretização da hamiltoniana a partir de uma base de funções, tornando um problema de equações diferenciais em um problema de autovalores para as autoenergias. Nessa abordagem, é comum que termos de pouca contribuição sejam tratados como perturbações, de modo que a hamiltoniana do problema ganha a forma $H' = H + \lambda V$, onde λ é um parâmetro pequeno e V um potencial cuja contribuição é suficientemente pequena.

Nesse sentido, o método *Tight Binding* surgiu como ferramenta teórica visando solucionar as bandas de redes de materiais cuja interação entre cada átomo e suas vizinhanças é pequena a ponto de poder ser tratada como perturbação, porém grande demais para ser ignorada. A hamiltoniana é discretizada a partir de uma base de funções (para sólidos, em específico, utiliza-se funções de Bloch) e os parâmetros de interação são adicionados como perturbações para posteriormente resolver o problema de autovalores. [2]

Nos últimos anos, surgiram também várias ferramentas computacionais cujos algoritmos são baseados no método *Tight Binding* e que permitem obter propriedades interessantes de sólidos a partir de códigos simples e rápidos. Uma dessas ferramentas é o PythTB, em linguagem Python, que permite construir e resolver as bandas de energia de sistemas de diferentes dimensões como cristais e fitas. [3]

Um dos sistemas para o qual é possível aplicar o *Tight Binding* obtendo bons resultados é o modelo da folha de grafeno, um filme monocristalino de poucos átomos de espessura e propriedades extraordinárias que renderam o

Prêmio Nobel aos físicos Andre Geim e Konstantin Novoselov em 2010. Com uma estrutura formada por átomos de carbono dispostos nos vértices de hexágonos, o grafeno é um material fino, resistente, bom condutor de eletricidade e de calor, com grande potencial de aplicação tecnológica e de grande interesse científico desde sua descoberta. [4]

Assim, a escolha do grafeno como objeto de estudo no presente trabalho deu-se devido ao seu potencial tecnológico e, claro, à beleza da solução de um problema com tantas propriedades surpreendentes. O desenvolvimento do problema da folha infinita de grafeno e de suas estruturas modificadas, como as nanofitas, visam apresentar os principais conceitos necessários para trabalhar a aproximação *Tight Binding*, assim como as ferramentas computacionais mais básicas do *PythTB*.

O texto foi confeccionado de forma didática, com figuras e exemplos, códigos e cálculos detalhados, de modo que possa ser utilizado como material de consulta pelos próximos alunos a ingressarem nesse grupo de pesquisa. A literatura disponível sobre tais temas em geral pressupõe conhecimentos avançados de física, o que pode se mostrar uma dificuldade a mais para os estudantes iniciantes.

1.1 Objetivos

1.1.1 Gerais

O presente trabalho visa compreender e reproduzir a solução do problema do grafeno com diferentes modificações de sua estrutura a partir da aplicação das técnicas de Tight Binding e a produção de um texto simples e completo a ser utilizado por outros alunos do curso como material de consulta.

1.1.2 Específicos

- Aprender o formalismo da solução das bandas de energia;
- Aprender a programar em Python Tight Binding (PythTB);
- Reproduzir os resultados formais e computacionais do problema do grafeno com aproximação Tight Binding;

- Resolver formal e computacionalmente o problema do grafeno com modificações em sua estrutura, como adição de interações com vizinhos e as nanofitas do tipo zigzag, armchair ou de borda arbitrária;
- Produzir um material acessível aos graduandos;

1.2 Metodologia

A metodologia empregada foi de pesquisa exploratória através de livros, para aprender ferramentas de estado sólido, e de artigos, para aprender sobre o grafeno e a solução dos problemas envolvendo folhas ou recortes de folhas de grafeno. Também foi desenvolvido o estudo e aplicação dos códigos de *PythTB* para casos mais simples e posteriormente para os problemas em estudo.

Dentre os artigos e livros lidos, foram utilizados os que mais se adequavam à proposta do trabalho, quase todos em inglês. Terminada a fase de estudos, foi desenvolvida uma pesquisa descritiva, produzindo um texto que apresenta de forma minuciosa o assunto estudado.

2 Referencial Teórico

2.1 A ascensão do Grafeno

O primeiro alótropo tridimensional de carbono utilizado pelo homem foi o grafite, descoberto no século XVI em uma mina perto de Borrowdale em Cumbria, na Inglaterra. Na época, pouco se sabia sobre a estrutura molecular no material, e acreditavam se tratar de algum tipo de chumbo. Apenas no século XVIII um farmacêutico chamado Carl W. Scheele descobriu que o grafite era formado por átomos de carbono. O nome *grafite* veio com o químico Abraham Gottlob Werner em 1789. Hoje sabe-se que o grafite pode ser visto como um empilhamento de folhas de grafeno unidas pela interação de Van der Waals.

Ainda em 1947, a estrutura das bandas de energia e das zonas de Brillouin para o grafeno foram estudadas teoricamente e computacionalmente por Wallace [5]. Sendo próximo ao grafite, era considerado um semicondutor com energia zero de ativação e a condutividade elétrica foi tratada a partir do conceito de caminho livre.

As tentativas de sintetizar uma folha de grafeno se estenderam por décadas. Na década de 60, por exemplo, filmes cristalinos finos do material foram sintetizados a partir da pirólise do metano em cristais quentes de níquel. Os filmes formados continham grandes regiões capazes de gerar padrões de difração de elétrons similares a cristais puros de grafeno, possibilitando o estudo desse último [6]. Na década de 70, experiências com superfícies de cristal de SiC produziram camadas de grafite por evaporação do silício a partir de tratamento térmico [7].

Parentes próximos do grafeno, os fulerenos foram previstos teoricamente em 1970 por Eiji Ozawa e descobertos experimentalmente em 1985 por Robert Curl, Harold Kroto e Richard Smalley [8]. Fulerenos, como o C^{60} , são formados substituindo alguns hexágonos por pentágonos numa folha de grafeno, resultando no formato esférico. Os nanotubos de carbono, por sua vez, apareceram pela primeira vez em uma publicação de 1952 por cientistas soviéticos [9], mas apenas ganharam destaque com a publicação de 1991 de Sumio Iijima [10].

Por muito tempo os cientistas não acreditaram que um dia se descobriria um cristal bidimensional, em especial devido ao famoso *Teorema de Mermin-*

Wagner, que dizia que devido a flutuações térmicas um cristal 2D derreteria a qualquer temperatura diferente de zero, de modo que o grafeno era visto mais como um exemplo teórico, não como um material que um dia seria de fato sintetizado. [11]

Os trabalhos de Geim em 2004 com grafeno marcaram o início de uma nova fase dos estudos em física da matéria condensada. Pela primeira vez haviam isolado uma folha de grafeno. O artigo no qual a descoberta foi relatada, que lhes renderia muito prestígio, explora ainda a dependência das propriedades de uma camada única de átomos de carbono em disposição hexagonal com a variação do potencial elétrico, tais como a condutividade e a resistividade do material. Dados os bons resultados obtidos e a importância do controle das propriedades eletrônicas a partir do potencial elétrico para a eletrônica, Geim e Novoseloov receberam o prêmio Nobel da Física em 2010. [4]

Desde então, os trabalhos com grafeno se estenderam a várias áreas, em especial à eletrônica, com o estudo de transistores [12] e ultracapacitores baseados em grafeno [13].

Há duas maneiras de se produzir grafeno. A primeira, presente na publicação de Walt de Heer e Claire Berger de 2004, utiliza-se da exposição de um cristal de *SiC* hexagonal crescido epitaxialmente a temperaturas de 1300°C para evaporar o *Si* da superfície, deixando restar uma camada de átomos de carbono que após o resfriamento forma uma ou duas camadas de grafeno. Suas desvantagens são que a primeira camada está ligada fortemente ao substrato, de modo que suas características se misturam com as do *SiC*. [14]

A segunda é por exfoliação mecânica de uma massa de grafite sobre um substrato. A técnica é repetida várias vezes, obtendo, na maioria das vezes, pilhas de folhas de grafeno. Eventualmente, obtém-se uma folha única de grafeno. É um método mais simples e com bons resultados. Esfolia-se um pedaço de cristal de grafite puro em uma superfície adesiva e com o auxílio de outra fita adesiva retira-se parte das camadas mais externas. Por fim, adiciona-se um substrato de *SiO₂* e retira-se a superfície adesiva, restando uma ou algumas folhas de grafeno. [15]

O interesse em desvendar suas propriedades ópticas levou a trabalhos sobre a influência da constante de estrutura fina (o parâmetro que descreve o acoplamento entre os elétrons relativísticos e a luz) sobre a opacidade da folha de grafeno em suspensão [16], e ao estudo e confecção de moduladores ópticos

de alto desempenho compostos por uma dupla camada de grafeno. As dimensões reduzidas e o baixo custo energético foram as vantagens apresentadas pelo grafeno quando comparado à fotônica de silício [17].

Enquanto alguns estudos se debruçavam sobre as propriedades de transporte quântico das folhas de grafeno [14], outros focavam no aproveitamento prático de suas propriedades de condutividade elétrica a partir da incorporação de camadas homogêneas de grafeno sobre matrizes diversas, como polímeros [18].

Ainda hoje o grafeno é um campo rico de pesquisa. Novas propriedades são compreendidas ou aplicadas todos os dias. Alguns exemplos de trabalhos recentes sobre as propriedades do grafeno são o estudo da supercondutividade não convencional intrínseca que aparece em retículos resultantes do empilhamento de duas folhas de grafeno torcidas por um pequeno ângulo [19] e a observação experimental de interferência do tipo Fabry-Pérot nas bordas de uma região de sobreposição de uma bicamada de grafeno. [20]

2.2 O Método Tight Binding

Os primeiros trabalhos tratando de orbitais atômicos datam de 1928 por Robert Mulliken, mesmo ano no qual B. N. Finklestein e G. E. Horowitz propuseram a aproximação LCAO (*linear combination of atomic orbitals* ou combinação linear de orbitais atômicos) para sistemas de moléculas. [21]

Ainda nesse ano, F. Bloch foi responsável pela versão para sólidos da LCAO [2]. Esse é considerado o nascimento do método *tight binding*. Contudo, o desenvolvimento formal do *tight binding* com parâmetros para potenciais periódicos como conhecido atualmente deve-se a John Clarke Slater e George Fred Koster em 1954. [22]

No modelo Tight Binding, considera-se que o cristal é formado por átomos fracamente interagentes e que seus elétrons da última camada estão fortemente ligados ao átomo de origem. Contudo, em cristais reais a pequenez das distâncias interatômicas pode tornar tal abordagem inútil, uma vez que a proximidade dos átomos faz com que os elétrons de um sintam a presença dos elétrons dos demais. [23]

No caso específico do grafeno a interação dos átomos com a vizinhança é pequena o suficiente para que a abordagem Tight Binding possua bons resul-

tados. O equilíbrio entre um fator de sobreposição dos orbitais que é grande o suficiente para permitir correções de vizinhanças próximas mas pequeno em demasio para inviabilizar a suposição de interação fraca permitem obter muitas propriedades do grafeno com cálculos simples. [23]

No presente trabalho, em particular, a ferramenta computacional empregada para o cálculo das bandas por *tight binding* é o pacote *PythTB* ou *Python tight binding* que permite visualizar as bandas de energia apenas inserindo a construção da base do material e seus parâmetros.[3]

Sua principal vantagem é o baixo custo computacional e os bons resultados para vários materiais de grande interesse como os alótropos do grafite e outros materiais baseados em carbono. A desvantagem é que para cristais que descumpram a exigência de fraca interação com a vizinhança, o método pode ser inviável.

3 Aproximação Tight Binding aplicada ao grafeno

3.1 O Grafeno

O carbono é um átomo com 6 prótons, 6 elétrons e N nêutrons, onde N pode ser 6 ou 7 resultando em isótopos estáveis ou 8 resultando no isótopo radioativo C^{14} utilizado para datação histórica. Sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^2$. [24]

Como o orbital $2p$ é mais energético que o orbital $2s$ é energeticamente favorável que na última camada dois elétrons estejam no orbital $2s$ e dois no orbital $2p$. Contudo, no estado excitado (por exemplo, devido a uma ligação covalente) há quatro estados quânticos equivalentes, $|2s\rangle$, $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$ e $|2p_z\rangle$. A sobreposição de $|2s\rangle$ e $n|2p_i\rangle$ leva ao estado de hibridização sp^n . [24]

No caso do grafeno, como se trata de um alótropo do grafite, a hibridização é da forma sp^2 , com a superposição de dois orbitais $2p$ e o $2s$ resultando em três estados quânticos possíveis separados por ângulos de 120° :

$$\begin{aligned} |sp^1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|2s\rangle - \sqrt{2}|2p_y\rangle \right) \\ |sp^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|2s\rangle + \frac{\sqrt{6}}{2}|2p_x\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2}|2p_y\rangle \right) \\ |sp^3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(-|2s\rangle - \frac{\sqrt{6}}{2}|2p_x\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2}|2p_y\rangle \right). \end{aligned} \quad (1)$$

Os átomos de carbono no grafeno possuem ligações σ duplas e simples alternadas no anel benzênico, que deveriam resultar em distâncias atômicas carbono-carbono de $0.135nm$ e $0.147nm$ respectivamente. Contudo, a sobreposição das duas possibilidades resulta em uma medida real da separação carbono-carbono de $0.142nm$. Os três elétrons que formam a estrutura planar a partir de ligações covalentes do tipo σ possuem pouca importância na caracterização eletrônica do material. O quarto elétron, de caráter semi-livre ocupa o orbital $2p_z$ ou orbital π e é o responsável por determinar as propriedades eletrônicas do grafeno. [24]

3.2 Estrutura cristalina

Um cristal é definido como uma estrutura constituída do arranjo periódico de átomos. Assim, as ferramentas matemáticas para estudar um modelo cris-

talino também apresentam propriedades periódicas, a começar pela própria **rede direta** definida como um conjunto de pontos obtidos pela combinação linear de vetores linearmente independentes que compõem a **célula unitária**. A rede mais a unidade periódica define a **estrutura periódica**. [25]

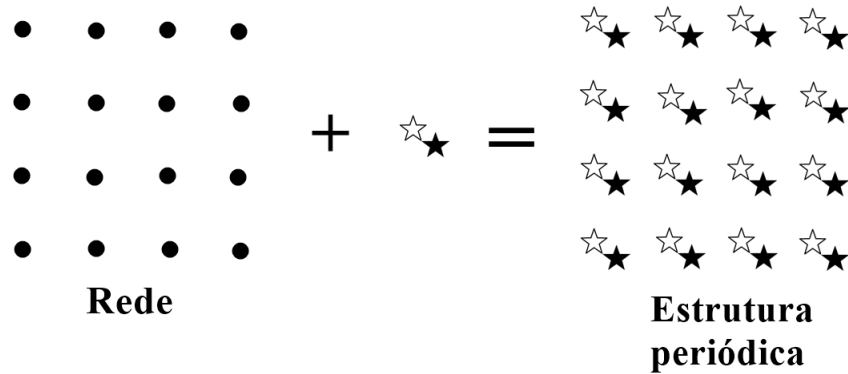


Figura 1: Um exemplo de rede quadrada.

A célula unitária é a unidade elementar que constitui a estrutura, de modo que sua repetição cobre completamente o espaço, e sua escolha não é única. Uma **célula unitária primitiva** contém exatamente um ponto da rede. Uma célula unitária de *Wigner-Seitz* é construída tomando os planos perpendiculares à bissetriz dos vetores que ligam um determinado ponto da rede aos seus primeiros vizinhos

Às vezes ainda é interessante definir uma **célula unitária convencional**, que não é por definição uma célula unitária, podendo conter mais de um ponto da rede, mas que pode ser mais prática para a resolução do problema. Um exemplo com as três células unitárias descritas pode ser visto na Figura 2.

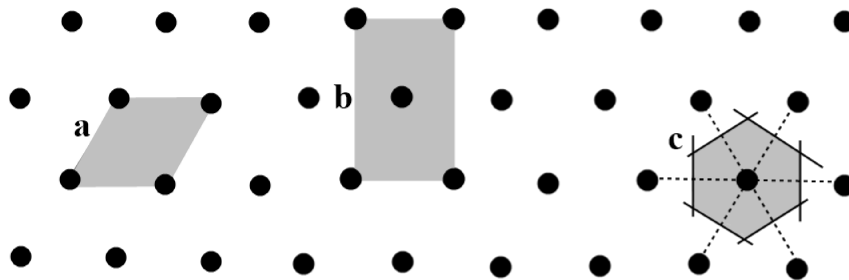


Figura 2: Em *a* tem-se a célula primitiva para a rede triangular; em *b* uma célula convencional e em *c* a célula de Wigner-Seitz.

Escolhida uma célula unitária, a localização dos objetos em relação à célula

é descrita por uma **base**. A base é expressa em termos dos vetores da célula unitária. De posse dos conceitos de rede, célula unitária e base podemos finalmente descrever um cristal.

Um exemplo simples é mostrado na Figura 3.

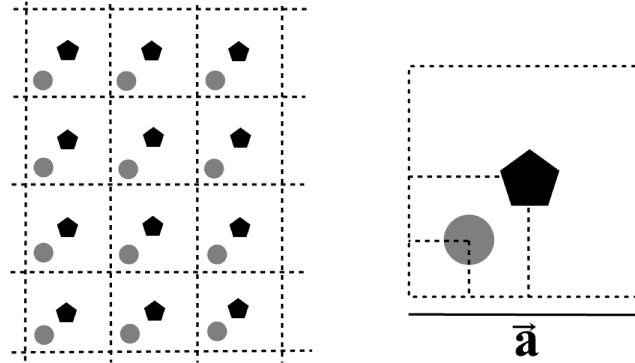


Figura 3: À esquerda tem-se uma estrutura periódica em uma rede quadrada e à direita a célula unitária correspondente.

A base desse exemplo é dada por

$$\begin{aligned} \vec{d}_1 &= \left(\frac{\vec{a}}{4}, \frac{\vec{a}}{4} \right) \\ \vec{d}_2 &= \left(\frac{\vec{a}}{2}, \frac{\vec{a}}{2} \right). \end{aligned} \tag{2}$$

A posição de todos os átomos da estrutura é dada pela base mais a rede. O objeto de interesse desse trabalho, o grafeno, pode ter sua rede descrita como a sobreposição de duas sub-redes triangulares, denominadas geralmente por A e B , como mostra a Figura 4. A sub-rede B é, por convenção, a que possui os primeiros vizinhos nas direções norte, sudeste e sudoeste, ao passo em que os átomos na sub-rede A possuem primeiros vizinhos a sul, nordeste e noroeste.

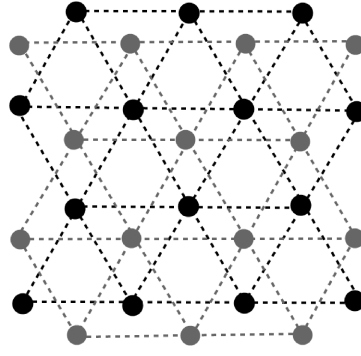


Figura 4: As duas sub-redes triangulares, uma em cinza (sub-rede A) e outra em preto (sub-rede B).

Porém, elas não geram células unitárias interessantes de se trabalhar, de modo que escolhe-se uma célula unitária convencional em formato de paralelogramo que contém dois átomos, um de cada sub-rede.

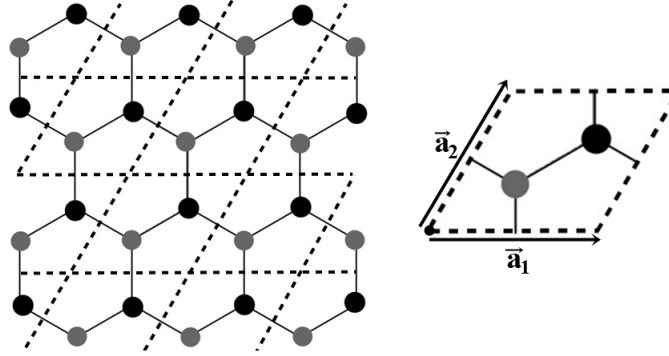


Figura 5: À direita a rede formada por paralelogramos. À esquerda, a célula unitária com dois átomos.

Os vetores dessa célula unitária são dados em coordenadas cartesianas por

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= (a, 0) \\ \vec{a}_2 &= \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}\right).\end{aligned}\tag{3}$$

A base, por sua vez, é formada por dois átomos com posições relativas aos vetores da célula unitária dadas por

$$\begin{aligned}\vec{d}_1 &= \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right) \\ \vec{d}_2 &= \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}\right).\end{aligned}\tag{4}$$

A área do paralelogramo é obtida utilizando que a separação entre os átomos de carbono é de $a_c = 0,142nm$ como sendo $A = 0,052nm^2$, de onde tem-se

que a densidade de átomos por célula unitária é $n = 2/A = 38,2nm^{-2}$.

Alguns resultados importantes em estruturas cristalinas são mais facilmente estudados na **rede recíproca**. Um vetor $\vec{G}$ forma a rede recíproca se e só se para cada ponto k da rede recíproca, $k + \vec{G}$ preserva ondas da forma e^{ikx_n} , isto é, se e só se

$$e^{i(k+\vec{G})x_n} = e^{ikx_n}. \quad (5)$$

Essa condição é equivalente a dizer que o ponto $\vec{G}$ pertence ao espaço recíproco se e só se para todo $\vec{R}$ pertencente à rede direta,

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1.$$

A partir dessa relação tem-se que se $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ e $\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2$, então os $\vec{b}_i$ podem ser determinados usando que

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (6)$$

A relação (6) fornece quatro equações para quatro incógnitas (cada vetor $\vec{b}_i$ possui duas componentes por estar determinado num espaço bidimensional) e, portanto, possui solução única. No caso de um sistema em três dimensões, o processo é análogo e a equação (6) permanece verdadeira.

O correspondente recíproco da célula unitária é a **zona de Brillouin**, importante na descrição do espectro de excitação das ondas. Assim como no caso da célula unitária da rede direta, a zona de Brillouin também pode ser obtida pela construção de Wigner-Seitz. A partir dos primeiros vizinhos, tal construção origina a primeira zona de Brillouin, a partir dos segundos vizinhos a segunda zona e assim sucessivamente. Contudo, a primeira zona de Brillouin já é suficiente para incluir os diferentes valores para o momento do cristal. A passagem da rede direta para a rede recíproca equivale a passar do espaço das posições para o espaço dos momentos.

Para o grafeno, usualmente constrói-se a primeira zona de Brillouin pela técnica de Wigner Seitz. Primeiro, pela relação (6) encontra-se os vetores da rede recíproca $\vec{b}_1 = (x_{b1}, y_{b1})$ e $\vec{b}_2 = (x_{b2}, y_{b2})$.

$$\begin{cases} \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = ax_{b1} = 2\pi \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_1 = \frac{a}{2}x_{b1} + \frac{\sqrt{3}a}{2}y_{b1} = 0 \end{cases} \implies \vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, \frac{-2\pi}{\sqrt{3}a} \right)$$

$$\begin{cases} \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = ax_{b2} = 0 \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2 = \frac{a}{2}x_{b2} + \frac{\sqrt{3}a}{2}y_{b2} = 2\pi \end{cases} \implies \vec{b}_2 = \left(0, \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \right)$$

Posteriormente, toma-se a mediatriz dos vetores que ligam cada átomo aos primeiros vizinhos, formando a célula de Wigner-Seitz na rede recíproca, conforme a Figura 6.

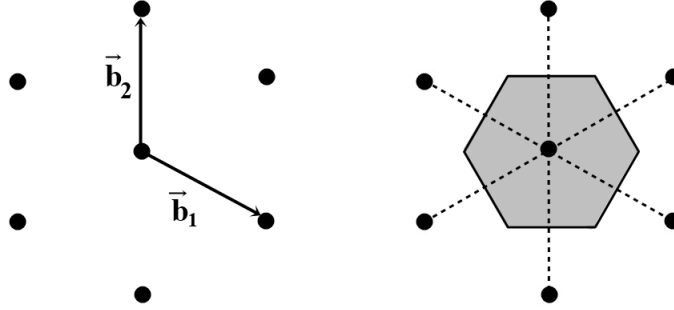


Figura 6: À esquerda, os vetores da rede recíproca. À direita, a primeira zona de Brillouin.

3.3 Relação de Dispersão

Para estudar a relação de dispersão, parte-se da aproximação *Tight Binding*, que possui relação próxima com a abordagem de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). No caso do grafeno os orbitais eletrônicos não se sobrepõem muito aos orbitais dos átomos adjacentes, de modo que os elétrons estão, de certa forma, localizados. Daí vem o termo *Tight Binding*, pois, os elétrons estão "amarrados próximos aos átomos" (*tight bonded to the atoms*). [26]

A propriedade de localidade implica que a probabilidade de encontrar um elétron de um determinado átomo no átomo adjacente é pequena. Fisicamente, isso significa que a interação pode ser tratada como uma perturbação. Matematicamente, significa que é possível descrever a função de onda do elétron (Ψ) como combinação linear de funções de Bloch (Φ) que por sua vez podem ser tratadas como combinação linear de funções de Wannier localizadas (ϕ).

Em outras palavras, cada uma das N funções de Bloch que formam a base pode ser escrita da forma

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \phi_j(\vec{r} - \vec{R}_{i,j}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{i,j}} \quad (7)$$

onde $\vec{R}$ são os vetores da rede no espaço direto, N é o número de células unitárias e $\phi_j(\vec{r} - \vec{R}_{i,j})$ são as funções de Wannier. A função de onda do elétron como combinação linear das funções de Bloch fica

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{l=1}^n c_{j,l}(\vec{k}) \Phi_l(\vec{k}, \vec{r}). \quad (8)$$

Para encontrar as autoenergias, parte-se da equação de Schrödinger aplicada à função de onda (8).

$$H|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle \quad (9)$$

Aplicando $\langle\Psi_k^*|$ à esquerda, obtém-se que

$$\begin{aligned} \langle\Psi_k^*|H|\Psi_k\rangle &= \langle\Psi_k^*|E_k|\Psi_k\rangle \\ \sum_{l=1}^n [\langle c_{j,l}^*(\vec{k}) \Phi_l^*(\vec{k}, \vec{r}) | H | c_{j,l}(\vec{k}) \Phi_l(\vec{k}, \vec{r}) \rangle] &= \sum_{l=1}^n [\langle c_{j,l}^*(\vec{k}) \Phi_l^*(\vec{k}, \vec{r}) | E_k | c_{j,l}(\vec{k}) \Phi_l(\vec{k}, \vec{r}) \rangle] \end{aligned}$$

Como a energia é escalar, pode-se tirá-la do produto interno e isolá-la:

$$E_k = \frac{\sum_{l=1}^n [\langle c_{j,l}^*(\vec{k}) \Phi_l^*(\vec{k}, \vec{r}) | H | c_{j,l}(\vec{k}) \Phi_l(\vec{k}, \vec{r}) \rangle]}{\sum_{l=1}^n [\langle c_{j,l}^*(\vec{k}) \Phi_l^*(\vec{k}, \vec{r}) | c_{j,l}(\vec{k}) \Phi_l(\vec{k}, \vec{r}) \rangle]}.$$

Os elementos da matriz H podem ser escritos na base das funções de Bloch como

$$\begin{aligned} H_{i,j} &= \langle \Phi_i^*(\vec{k}, \vec{r}) | H | \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{R, R'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) H \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}, \end{aligned} \quad (10)$$

e o produto das funções de Bloch, forma a *matriz de sobreposição* (Overlap Matrix) cujos termos são dados por:

$$\begin{aligned} S_{i,j} &= \langle \Phi_i^*(\vec{k}, \vec{r}) | \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{R,R'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}, \end{aligned} \quad (11)$$

de modo que a equação para a energia fica

$$E_k = \frac{\sum_{i,j} [c_i^*(\vec{k}) c_j(\vec{k}) H_{i,j}]}{\sum_{i,j} [c_i^*(\vec{k}) c_j(\vec{k}) S_{i,j}]}. \quad (12)$$

Minimizando a energia em função dos coeficientes conjugados $c_i^*(\vec{k})$, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_k}{\partial c_i^*(\vec{k})} &= 0 \\ \frac{\sum_{i,j} c_j(\vec{k}) H_{i,j} \sum_{i,j} c_i^*(\vec{k}) c_j(\vec{k}) S_{i,j} - \sum_{i,j} c_i^*(\vec{k}) c_j(\vec{k}) H_{i,j} \sum_{i,j} c_j(\vec{k}) S_{i,j}}{\sum_{i,j} c_i^*(\vec{k}) c_j(\vec{k}) S_{i,j} \sum_{i,j} c_i^*(\vec{k}) c_j(\vec{k}) S_{i,j}} &= 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Substituindo a equação (12) na (13), obtém-se a equação secular

$$\sum_j [H_{i,j}(\vec{k}) - E_k S_{i,j}(\vec{k})] c_j(\vec{k}) = 0. \quad (14)$$

A solução de tal equação é obtida resolvendo

$$\det(H - E_k S) = 0. \quad (15)$$

3.3.1 Relação de dispersão do grafeno com primeiros vizinhos

Para o tratamento do grafeno, inicia-se fazendo uma aproximação por um conjunto de funções de onda baseada na superposição de funções de onda para átomos isolados. [26]

No grafeno há dois átomos na célula unitária, de modo que as somas apresentadas até aqui são apenas sobre os índices 1 e 2. Assim, a função de Bloch assume a forma

$$\Psi_k = c_1 \Phi_1(\vec{k}, \vec{r}) + c_2 \Phi_2(\vec{k}, \vec{r}), \quad (16)$$

onde

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \phi_j(\vec{r} - \vec{R}_{i,j}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{i,j}}. \quad (17)$$

A equação para o determinante fica

$$\left| \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} - E_k \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \right| = 0. \quad (18)$$

Resta, então, encontrar os elementos das matrizes H e S . Como os átomos 1 e 2 da célula unitária são equivalentes, é claro que $H_{11} = H_{22} = \epsilon$. Como todo orbital está inteiramente sobre si mesmo, o fator de sobreposição fica $S_{11} = S_{22} = 1$. Como as matrizes são hermitianas, $H_{12} = H_{21}^*$ e $S_{12} = S_{21}^*$. Para os termos fora da diagonal,

$$H_{12} = \frac{1}{N} \sum_{R,R'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) H \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \quad (19)$$

A integral resulta em uma constante chamada *constante de hopping*.

$$\gamma_0 = - \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) H \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}.$$

Assim, obtém-se que

$$H_{12} = -\gamma_0 f(\vec{k}), \quad (20)$$

onde $f(\vec{k})$ é o fator de estrutura dado por

$$f(\vec{k}) = \sum_{R,R'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} = \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_j}. \quad (21)$$

Analogamente, para S_{12} tem-se

$$S_{12} = \frac{1}{N} \sum_{R,R'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}. \quad (22)$$

Novamente a integral resulta em uma constante, a *constante de overlap*,

$$s_0 = \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}$$

e S_{12} é dado por $s_0 f(\vec{k})$.

Substituindo tais expressões na equação (18), obtém-se

$$\begin{vmatrix} \epsilon - E_k & -\gamma_0 f(\vec{k}) - E_k s_0 f(\vec{k}) \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) - E_k s_0 f^*(\vec{k}) & \epsilon - E_k \end{vmatrix} = 0.$$

Denotando $|f(\vec{k})|^2 = g(\vec{k})$, chega-se à solução

$$E_{\pm} = \frac{\epsilon - \gamma_0 g(\vec{k}) s_0 \pm (\gamma_0 - s_0 \epsilon) \sqrt{g(\vec{k})}}{1 - s_0^2 g(\vec{k})}. \quad (23)$$

Mas ainda falta avaliar o fator de estrutura.

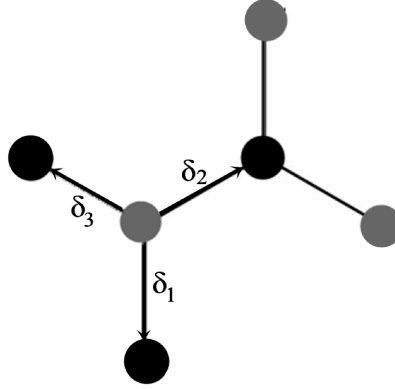


Figura 7: Vetores do átomo 1 até seus primeiros vizinhos.

O vetor δ_j na expressão (21) liga o átomo aos seus primeiros vizinhos. Em coordenadas cartesianas, tomando $|\delta_i| = a$,

$$\begin{aligned} \delta_1 &= (0, a) \\ \delta_2 &= (a \cos(\pi/6), a \sin(\pi/6)) \\ \delta_3 &= (-a \cos(\pi/6), a \sin(\pi/6)). \end{aligned} \quad (24)$$

Denotando $\vec{k} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y}$, tem-se que

$$\begin{aligned} f(\vec{k}) &= e^{i\vec{k} \cdot \delta_1} + e^{i\vec{k} \cdot \delta_2} + e^{i\vec{k} \cdot \delta_3} \\ &= e^{iak_y} + 2e^{iak_y/2} \cos(\sqrt{3}ak_x/2). \end{aligned} \quad (25)$$

Substituindo esse resultado na equação (23), obtém-se

$$E_{\pm} = \frac{\epsilon - \gamma_0 s_0 (1 + 4 \cos^2(\sqrt{3}k_x a/2) + 4 \cos(\sqrt{3}k_x a/2) \cos(k_y a/2))}{1 - s_0^2 (1 + 4 \cos^2(\sqrt{3}k_x a/2) + 4 \cos(\sqrt{3}k_x a/2) \cos(k_y a/2))} \pm \frac{(\gamma_0 - s_0 \epsilon) \sqrt{(1 + 4 \cos^2(\sqrt{3}k_x a/2) + 4 \cos(\sqrt{3}k_x a/2) \cos(k_y a/2))}}{1 - s_0^2 (1 + 4 \cos^2(\sqrt{3}k_x a/2) + 4 \cos(\sqrt{3}k_x a/2) \cos(k_y a/2))}$$

E essa é a relação de dispersão para o grafeno com aproximação de primeiros vizinhos. Inserindo o valor de $a = a_c = 0,142$ nm e os parâmetros tabelados de $\epsilon = 0$, $s_0 = 0,065$ e $\gamma_0 = -2,74$ do artigo [27], obtém-se duas superfícies em função de k_x e k_y que podem ser plotadas em qualquer software de gráfico tridimensional. Utilizando o software *Geogebra*, tem-se a seguinte Figura:

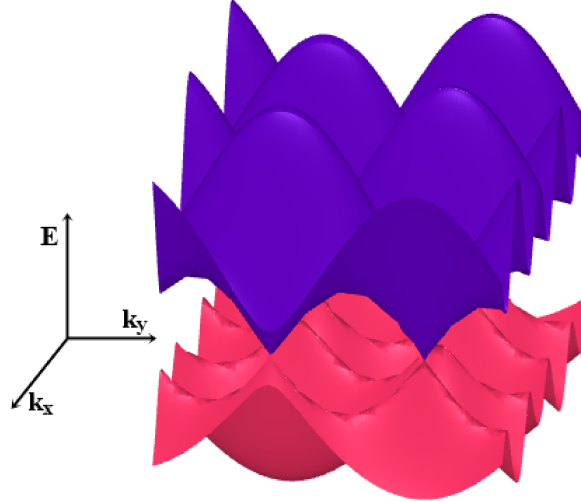


Figura 8: Gráfico da relação de dispersão.

O gráfico da relação de dispersão do grafeno possui uma peculiaridade rara em cristais bidimensionais: o cone de Dirac, isto é, uma região na qual as bandas de condução e valência se encontram nos chamados pontos de Dirac em torno dos quais a relação de dispersão se torna linear e o gráfico se parece com um cone.

Uma forma simples de perceber a relação linear é expandindo em série de Taylor a relação de dispersão em torno do ponto K. Tomando a expressão (23) e substituindo $\epsilon = 0$, e deixando apenas os termos de menor ordem em $f(\vec{k})$, obtém-se:

$$E_{\pm} = \pm \gamma_0 \sqrt{|f(\vec{k})|^2}. \quad (26)$$

A série de Taylor em $\vec{K} + \vec{q}$, para $\vec{q} = (q_x, q_y)$ pequeno, é

$$\begin{aligned} f(\vec{K} + \vec{q}) &= f(\vec{K}) + \vec{q} \cdot \nabla f(\vec{k}) \\ &= (q_x, q_y) \cdot (-\sin(\sqrt{3}ak_x/2)\sqrt{3}ae^{iak_y/2}, iae^{iak_y/2} + 2e^{iak_y/2}\cos(\sqrt{3}ak_x/2)), \end{aligned} \quad (27)$$

de modo que substituindo o valor do vetor tem-se que

$$|E| \approx \frac{3}{2}\gamma_0 a |\vec{q}|. \quad (28)$$

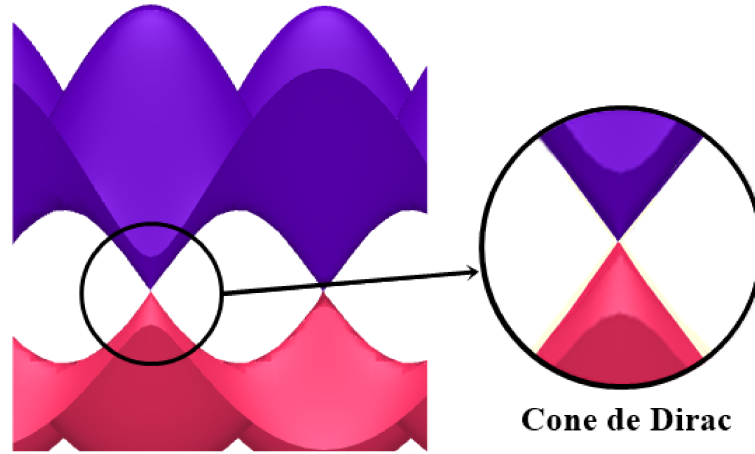


Figura 9: Detalhe do cone de Dirac.

Os níveis de energia de $E(\vec{k}) > 0$ correspondem à banda de condução ao passo em que os níveis de $E(\vec{k}) < 0$ correspondem à banda de valência. A existência de pontos nos quais as duas bandas se encontram faz do grafeno um semi-condutor de *gap* zero.

3.3.2 Relação de dispersão do grafeno com segundos vizinhos

Para a aproximação com segundos vizinhos, o processo é análogo.

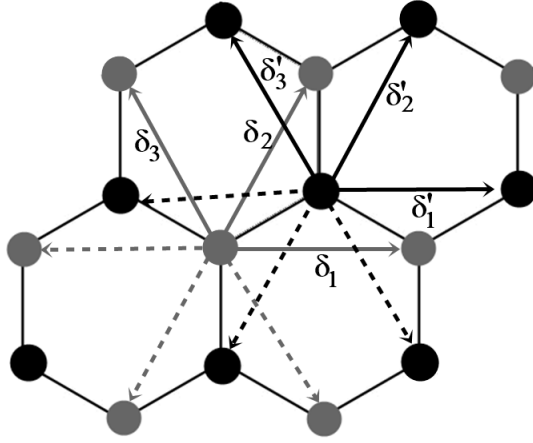


Figura 10: Segundos vizinhos. Perceba que os vetores tracejados correspondem a vizinhos que já foram contados considerando os vetores sólidos.

Como os segundos vizinhos de cada átomo são átomos equivalentes da mesma sub-rede, os termos cruzados H_{12} e S_{12} são os mesmos do caso dos primeiros vizinhos. Assim, basta calcular os termos $H_{11'}$ e $S_{11'}$.

$$H_{11'} = \frac{1}{N} \sum_{R, R''} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}'')} \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) H \phi_{i'}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \quad (29)$$

A integral resulta na segunda *constante de hopping*.

$$\gamma_1 = - \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) H \phi_{i'}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}.$$

Assim,

$$H_{11} = -\gamma_1 h(\vec{k}) \quad (30)$$

onde $h(\vec{k})$ é uma função dada por

$$h(\vec{k}) = \sum_{R, R''} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}'')} = \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_j}. \quad (31)$$

Analogamente, para $S_{11'}$ tem-se

$$S_{11} = \frac{1}{N} \sum_{R, R''} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}'')} \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) \phi_{i'}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}. \quad (32)$$

A integral resulta em outra constante, uma segunda *constante de overlap*,

$$s_1 = \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) \phi_{i'}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}$$

e $S_{11'}$ é dado por $s_1 h(\vec{k})$.

Substituindo tais expressões na equação (18), obtém-se

$$\begin{vmatrix} \epsilon - E_k - \gamma_1 h(\vec{k}) - E_k s_1 h(\vec{k}) & -\gamma_0 f(\vec{k}) - E_k s_0 f(\vec{k}) \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) - E_k s_0 f^*(\vec{k}) & \epsilon - E_k - \gamma_1 h(\vec{k}) - E_k s_1 h(\vec{k}) \end{vmatrix} = 0. \quad (33)$$

Denotando $|f(\vec{k})|^2 = g(k)$ e $|h(\vec{k})|^2 = l(k)$ a solução adquire a forma

$$E_{\pm} = \frac{(\epsilon - \gamma_1 \sqrt{l(k)}) (1 + s_1 \sqrt{l(k)}) + \gamma_0 g(k) s_0}{(1 + s_1 \sqrt{l(k)})^2 - s_0^2 g(k)} \pm \frac{\left[(1 + s_1 \sqrt{l(k)}) \gamma_0 \sqrt{g(k)} + s_0 \sqrt{g(k)} (\epsilon - \gamma_1 \sqrt{l(k)}) \right]}{(1 + s_1 \sqrt{l(k)})^2 - s_0^2 g(k)}.$$

Para simplificar o resultado, separa-se os casos E_+ e E_- , obtendo

$$\begin{aligned} E_+ &= \frac{\epsilon - \gamma_1 \sqrt{l(k)} + \gamma_0 \sqrt{g(k)}}{1 + s_1 \sqrt{l(k)} - s_0 \sqrt{g(k)}} \\ E_- &= \frac{\epsilon - \gamma_1 \sqrt{l(k)} - \gamma_0 \sqrt{g(k)}}{1 + s_1 \sqrt{l(k)} + s_0 \sqrt{g(k)}}. \end{aligned} \quad (34)$$

Resta calcular $h(\vec{k})$. Pela Figura 10, considerando o módulo $|\delta_i| = b$, os vetores ficam

$$\begin{aligned} \delta_1 &= (b, 0) \\ \delta_2 &= (b \cos(\pi/3), b \sin(\pi/3)) \\ \delta_3 &= (-b \cos(\pi/3), b \sin(\pi/3)). \end{aligned} \quad (35)$$

Tomando $\vec{k} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y}$, obtém-se que

$$\begin{aligned} h(\vec{k}) &= e^{i\vec{k} \cdot \delta_1} + e^{i\vec{k} \cdot \delta_2} + e^{i\vec{k} \cdot \delta_3} \\ &= e^{ibk_x} + 2e^{i\sqrt{3}bk_y/2} \cos(bk_x/2), \end{aligned} \quad (36)$$

possibilitando determinar a solução explícita. Plotando a nova relação de dispersão, devido aos parâmetros de correção serem muito pequenos, as superfícies obtidas mantêm uma forma muito semelhante ao caso com correções de primeiros vizinhos, resultando na Figura 11.

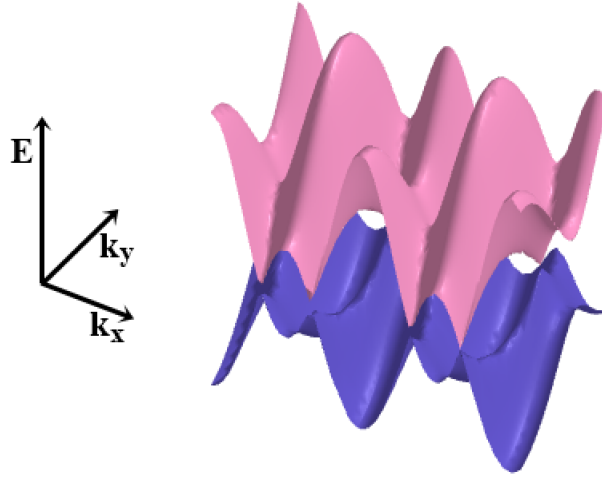


Figura 11: Relação de dispersão com correção de segundos vizinhos.

3.3.3 Relação de dispersão do grafeno com terceiros vizinhos

Os terceiros vizinhos de cada átomo pertencem à outra sub-rede, de modo que os termos H_{11} , $H_{11'}$, S_{11} e $S_{11'}$ permanecem os mesmos, restando calcular as correções $H_{12'}$ e $S_{12'}$.

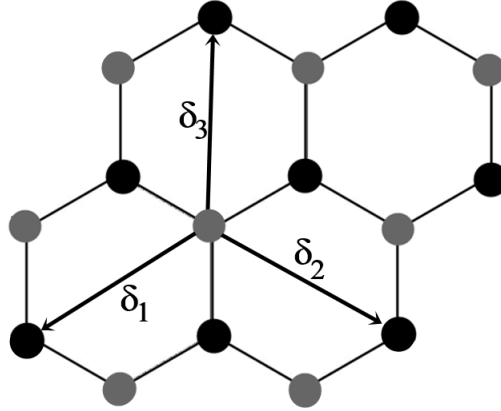


Figura 12: Terceiros vizinhos.

Para o termo $H_{12'}$, tem-se que

$$H_{12'} = \frac{1}{N} \sum_{R, R''} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}'')} \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) H \phi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \quad (37)$$

A integral resulta na terceira *constante de hopping*,

$$\gamma_2 = - \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) H \phi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r},$$

de modo que $H_{12'} = -\gamma_2 p(\vec{k})$, onde $p(\vec{k})$ é uma função dada por

$$p(\vec{k}) = \sum_{R, R''} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}'')} = \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_j}. \quad (38)$$

Para $S_{12'}$ tem-se que

$$S_{12'} = \frac{1}{N} \sum_{R, R''} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}'')} \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) \phi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}. \quad (39)$$

O resultado é novamente da forma $S_{12'} = s_2 p(\vec{k})$, onde s_2 é o valor da integral. Substituindo $S_{12'}$ e $H_{12'}$ na equação (18), obtém-se

$$\begin{vmatrix} \epsilon - E_k - \gamma_1 h(\vec{k}) - E_k s_1 h(\vec{k}) & f(\vec{k})(-\gamma_0 - E_k s_0) - p(\vec{k})(\gamma_2 + E_k s_2) \\ f^*(\vec{k})(-\gamma_0 - E_k s_0) - p^*(\vec{k})(\gamma_2 + E_k s_2) & \epsilon - E_k - \gamma_1 h(\vec{k}) - E_k s_1 h(\vec{k}) \end{vmatrix} = 0.$$

Denotando $|p(\vec{k})|^2 = q(k)$ a solução ganha a forma

$$E_{\pm} = \frac{(\epsilon - \gamma_1 \sqrt{l(k)})(1 + s_1 \sqrt{l(k)}) + (\gamma_0 \sqrt{g(k)} + \gamma_2 \sqrt{q(k)})(s_0 \sqrt{g(k)} + s_2 \sqrt{q(k)})}{(1 + s_1 \sqrt{l(k)})^2 - (s_0 \sqrt{g(k)} + s_2 \sqrt{q(k)})^2} \pm \frac{[(1 + s_1 \sqrt{l(k)})(\gamma_0 \sqrt{g(k)} + \gamma_2 \sqrt{q(k)}) + (s_0 \sqrt{g(k)} + s_2 \sqrt{q(k)})(\epsilon - \gamma_1 \sqrt{l(k)})]}{(1 + s_1 \sqrt{l(k)})^2 - (s_0 \sqrt{g(k)} + s_2 \sqrt{q(k)})^2}.$$

Para calcular $p(\vec{k})$, toma-se por base a Figura 12, considerando o módulo dos vetores $|\delta_i| = c$.

$$\begin{aligned} \delta_1 &= (-c \operatorname{sen}(\pi/6), -c \cos(\pi/6)) \\ \delta_2 &= (-c \operatorname{sen}(\pi/6), c \cos(\pi/6)) \\ \delta_3 &= (0, c). \end{aligned} \quad (40)$$

E como $\vec{k} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y}$, segue que

$$\begin{aligned} p(\vec{k}) &= e^{i\vec{k} \cdot \delta_1} + e^{i\vec{k} \cdot \delta_2} + e^{i\vec{k} \cdot \delta_3} \\ &= e^{ick_y} + 2e^{ick_y/2} \cos(c\sqrt{3}k_x/2), \end{aligned} \quad (41)$$

resultado a partir do qual pode-se obter a solução explícita e um gráfico de dispersão semelhante ao obtido para as aproximações anteriores.

3.4 Python Tight Binding

Para plotar a estrutura de bandas pelo PythTB, inicialmente determina-se uma célula unitária para o cristal como feito na seção 3.2.

Para criar um modelo *Tight Binding*, inicia-se inserindo os pacotes requeridos no cabeçalho, definindo os vetores da rede em função das coordenadas cartesianas e a base dos orbitais em função dos vetores da rede. Considere primeiro um modelo unidimensional com um orbital centralizado na célula unitária.

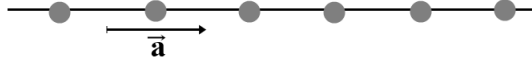


Figura 13: Rede cristalina unidimensional.

Então, os vetores da rede e a base dos orbitais seriam dados respectivamente por

$$\begin{aligned} \text{lat} &= [[a]] \\ \text{orb} &= [[a/2]]. \end{aligned}$$

Com os vetores definidos, cria-se o modelo a partir do comando

```
modelo = tb_model ( $\alpha$ ,  $\beta$ , lat, orb, per =  $\gamma$ )
```

onde α é o número de direções periódicas, β é o número de vetores da rede direta, *lat* chama a rede definida anteriormente, *orb* chama a base dos orbitais e γ é o conjunto de vetores da rede que serão tomados como periódicos. Com o modelo criado, adiciona-se parâmetros e um caminho para calcular a estrutura de bandas.

Um dos parâmetros mais comuns é a *energia de hopping*, ou seja, a energia necessária para a partícula pular de um lugar para o outro na rede. É também conhecida como energia de interação entre primeiros, segundos ou terceiros vizinhos, e é adicionada pelo comando

```
modelo.set_hop (t, i, j, R),
```

onde t é o valor da energia de hopping entre o i -ésimo orbital da célula unitária localizada na origem o j -ésimo orbital da célula que está na posição R em

relação à célula da origem.

Quando tal energia é definida dentro de um mesmo orbital, passa a se chamar *energia on-site* e a ser definida pelo comando

```
modelo.set_onsite (E1, E2, ..., En)
```

onde E_i é o valor da energia para o i -ésimo orbital. Para definir um caminho é possível escolher manualmente os pontos que serão utilizados em função das coordenadas da rede a partir do comando

```
path=[p1, p2, ..., pn, p1]  
(k_vec, k_dist, k_node) = modelo.k_path (path, nk)
```

onde p_i é a posição do i -ésimo ponto e nk é o número de pontos a serem tomados ao longo desse caminho, ou pode-se substituir *path* pelos comandos *full* ou *fullc*, no caso unidimensional, que definem um caminho simétrico percorrendo toda a zona de Brillouin automaticamente. Feito isso, calcula-se as bandas pelo comando

```
evals = modelo.solve_all (k_vec).
```

Por fim, basta definir os parâmetros da imagem e gerar as bandas. Para esse primeiro exemplo, utilizando $a = 1$ o código final fica

Chamando os pacotes necessários:

```
from pythtb import *  
import matplotlib.pyplot as plt  
import numpy as np
```

Definindo $a=1$ nos vetores da rede:

```
lat = [[1.0]]  
orb = [[0.5]]
```

Criando o modelo:

```
modelo = tb_model(1, 1, lat, orb)
```

Adicionando energia de hopping:

```
modelo.set_hop(1.0, 0, 0, [1])
```

Criando o caminho:

```
(k_vec, k_dist, k_node) = modelo.k_path("fullc", 100)
```

Resolvendo para as bandas de energia:

```
evals = modelo.solve_all(k_vec)
```

Gerando a imagem:

```
fig, ax = plt.subplots()
ax.plot(k_dist, evals[0])
ax.set_title("Exemplo unidimensional")
ax.set_xlabel("k")
ax.set_ylabel("Banda de energia")
ax.set_xticks(k_node)
ax.set_xlim(k_node[0], k_node[-1])
fig.tight_layout()
fig.savefig("modelo.pdf")
```

A estrutura de bandas obtida pode ser vista na Figura 14.

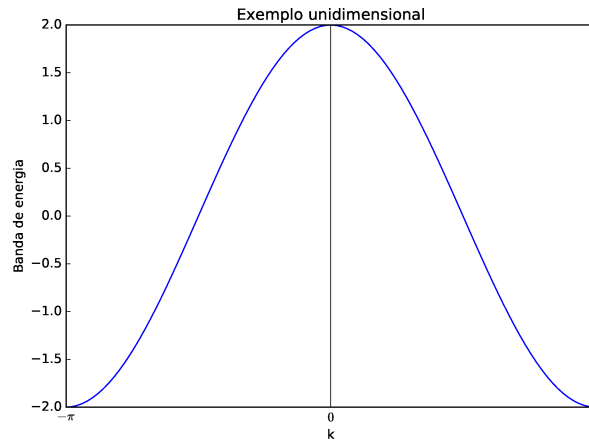


Figura 14: Estrutura de bandas para o exemplo unidimensional.

Para o grafeno, utiliza-se a mesma estrutura definida ao final da seção 3.2. Assim, os vetores de rede e da base são dados por

$$\text{lat} = [[1.0, 0.0], [0.5, \text{np.sqrt}(3.0)/2.0]]$$
$$\text{orb} = [[1./3., 1./3.], [2./3., 2./3.]].$$

Os parâmetros de hopping a serem utilizados são $\gamma_0 = -2.74$, $\gamma_1 = -0.07$ e $\gamma_2 = -0.015$, conforme os dados do artigo [27]. A relação de primeiros, segundos e terceiros vizinhos é a mesma da seção 3.3.

O caminho altamente simétrico geralmente escolhido para o caso do grafeno é o da Figura 15 que engloba um dos orbitais da célula unitária e passa

pela mediatriz do vetor que liga os dois átomos. Tal caminho contém 3 pontos importantes do espaço recíproco, nomeados de Γ , K e M .

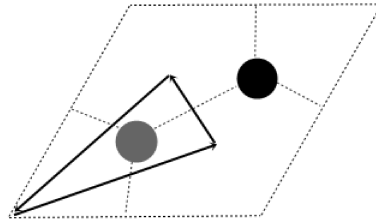


Figura 15: Escolha de caminho para o grafeno.

Assim, o caminho é definido como

```
path=[[0.,0.],[2./3.,1./3.],[.5,.5],[0.,0.]]
label=(r'Γ',r'K', r'M', r'Γ')
(k_vec,k_dist,k_node)=my_model.k_path(path,121).
```

Os pontos nomeados encontram-se destacados na Figura 16, assim como a região englobada pelo caminho escolhido. Os pontos K e K' são particularmente importantes por se tratarem dos **pontos de Dirac**, isto é, dos pontos nos quais a banda de condução e a banda de valência se encontram. Na folha infinita de grafeno há infinitos desses pontos, como visto no gráfico de dispersão 8, os quais são obtidos a partir de K e K' com os deslocamentos possíveis pelos vetores da rede recíproca.

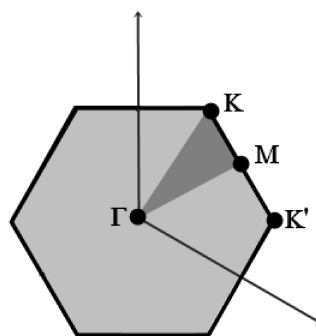


Figura 16: Pontos de destaque na rede recíproca.

O código final para a folha de grafeno com até terceiros vizinhos tem a forma a seguir.

Chamando os pacotes necessários:

```
from _future_ import print_function
```

```

from pythtb import *
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

```

Definindo os vetores da rede:

```

lat=[[1.0,0.0],[0.5,np.sqrt(3.0)/2.0]]
orb=[[1./3.,1./3.],[2./3.,2./3.]]

```

Criando o modelo (perceba que o modelo apresentado é para uma folha infinita, portanto, 2 direções periódicas em 2 dimensões) :

```

grafeno=tb_model(2,2,lat,orb)

```

Como tem-se mais que uma energia de hopping, é melhor adicioná-las como parâmetros e posteriormente chamá-las após definir a posição dos primeiros, segundos e terceiros vizinhos:

```

delta=0.0
t1=-2.74
t2=-0.07
t3=-0.015

grafeno.set_onsite([-delta,delta])
grafeno.set_hop(-t1, 0, 1, [ 0, 0])
grafeno.set_hop(-t1, 1, 0, [ 1, 0])
grafeno.set_hop(-t1, 1, 0, [ 0, 1])
grafeno.set_hop(-t2, 0, 0, [1, -1])
grafeno.set_hop(-t2, 0, 0, [1, 0])
grafeno.set_hop(-t2, 0, 0, [0, 1])
grafeno.set_hop(-t2, 1, 1, [1, -1])
grafeno.set_hop(-t2, 1, 1, [1, 0])
grafeno.set_hop(-t2, 1, 1, [0, 1])
grafeno.set_hop(-t3, 0, 1, [1, -1])
grafeno.set_hop(-t3, 1, 0, [1, -1])
grafeno.set_hop(-t3, 1, 0, [1, 1])

```

Adicionando o caminho definido anteriormente:

```

path=[[0.,0.],[2./3.,1./3.],[.5,.5],[0.,0.]]
label=(r' $\Gamma'$ ',r' $K'$ ', r' $M'$ ', r' $\Gamma'$ ')
(k_vec,k_dist,k_node)=grafeno.k_path(path,121)

```

Resolvendo para as bandas de energia:

```

evals = modelo.solve_all(k_vec)

```

E, por fim, gerando a imagem (perceba que como há duas bandas de energia de interesse é preciso pedir para plotar cada uma pelo comando "ax.plot(k_dist,evals['banda'])":

```
fig, ax = plt.subplots()
ax.plot(k_dist,evals[0])
ax.plot(k_dist,evals[1])
ax.set_xticks(k_node)
ax.set_xlim(k_node[0],k_node[-1])
ax.set_title("Estrutura de bandas do grafeno")
ax.set_xlabel("k")
ax.set_ylabel("Bandas de energia")
fig.tight_layout()
fig.savefig("grafeno.pdf")
```

As bandas de energia obtidas para a aproximação de primeiros, segundos e terceiros vizinhos é apresentada nas Figuras 17, 18 e 19.

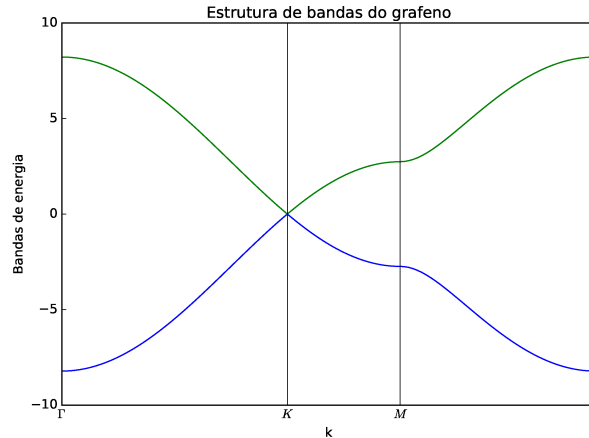


Figura 17: Bandas de energia do grafeno com aproximação de primeiros vizinhos.

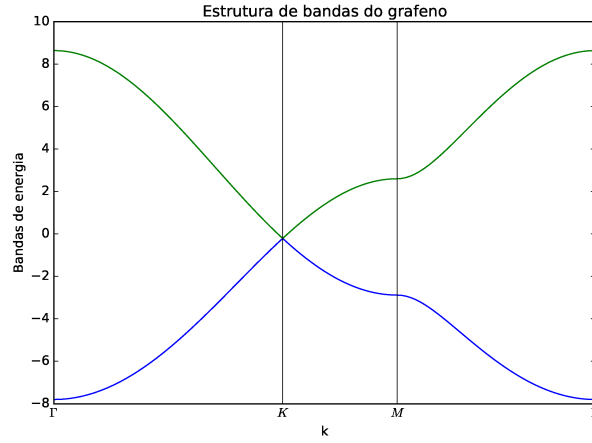


Figura 18: Bandas de energia do grafeno com aproximação de primeiros e segundos vizinhos.

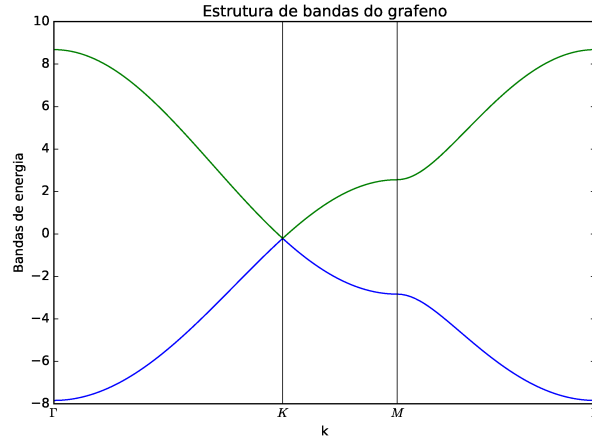


Figura 19: Bandas de energia do grafeno com aproximação de primeiros, segundos e terceiros vizinhos.

Os gráficos das bandas de energia mostram o cruzamento das bandas de valência e condução, situação característica de materiais metálicos, como já havia sido observado no gráfico da relação de dispersão da seção 3.3.

3.5 Estruturas modificadas de grafeno

A principal aplicação da programação em *PythTB* é para as estruturas de grafeno modificadas, para as quais um cálculo analítico das bandas de energia como o realizado para a folha infinita de grafeno na seção 3.3 nem sempre é possível.

Um grupo de estruturas nas quais a aproximação *Tight Binding* funci-

ona bem é o conjunto das estruturas derivadas do grafeno. Nesse sentido, destacam-se as nanofitas de grafeno, especialmente importantes para entender as propriedades de nanotubos de grafeno, por exemplo.

O nome nanofitas de grafeno é dado a faixas de uma folha de grafeno com largura finita e comprimento infinito.

Contrastando com o comportamento natural do grafeno semimetálico, os efeitos de borda são responsáveis pela presença de gaps em nanofitas mais estreitas do que $10nm$. As duas nanofitas mais comumente estudadas são as chamadas *Zigzag* e as denominadas *Armchair*, ou, braço de cadeira. Faixas do tipo *Zigzag* possuem estados de borda localizados, o que não ocorre com as faixas do tipo *Armchair*. [28]

3.5.1 Nanofita Zigzag

Para construir uma nanofita do tipo *Zigzag*, basta cortar o plano infinito de grafeno na direção de algum dos vetores da rede direta. Obtém-se, assim, uma borda como a da Figura 20.

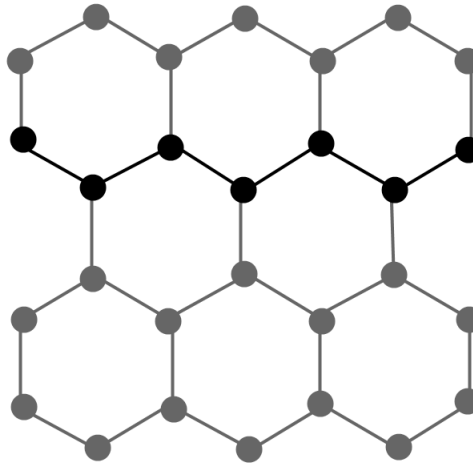


Figura 20: Em destaque, uma direção com borda zigzag.

Para cortar a folha infinita, utiliza-se o comando

```
 corte=modelo.cut_piece(N, v, glue_edgs=False),
```

onde N é relativo à largura da faixa (mais precisamente quantas linhas zigzag serão deixadas no corte final) e v é a direção de qual dos vetores da base será a direção do corte (se for o primeiro vetor da base, $v = 0$, e se for o segundo vetor, $v = 1$).

Para computar a estrutura de bandas após o corte, o novo comando para o caminho no espaço recíproco e para a solução das bandas é

```
(k_vec,k_dist,k_node)=corte.k_path('fullc',100)
evals=corte.solve_all(k_vec).
```

Cortando na direção do primeiro vetor e plotando o gráfico das bandas de energia para diferentes valores de N obtém-se as figuras a seguir.

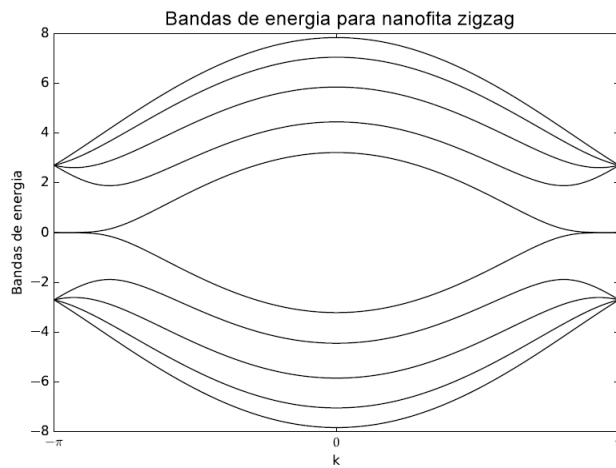


Figura 21: Aproximação com primeiros vizinhos para nanofita zigzag com $N = 5$.

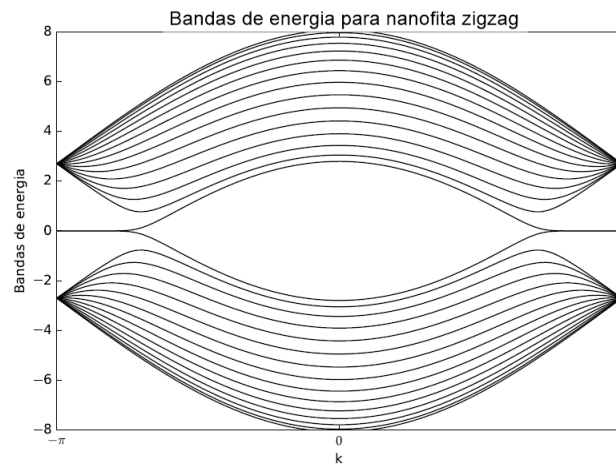


Figura 22: Aproximação com primeiros vizinhos para nanofita zigzag com $N = 10$.

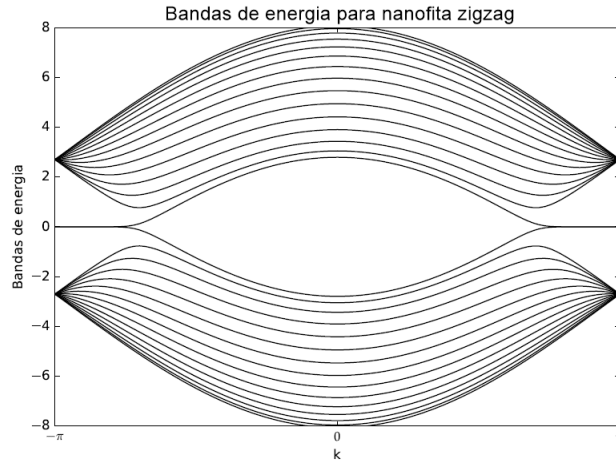


Figura 23: Aproximação com primeiros vizinhos para nanofita zigzag com $N = 15$.

É interessante notar que independentemente do número de linhas incluídas no cálculo, o ponto $k = \pi$ da rede recíproca possui degenerescência, de modo que a banda de valência superior e a banda de condução inferior às demais são degeneradas na vizinhança de $k = \pi$.

Indo além, é possível perceber que a área de degenerescência cresce com a largura da faixa, e a configuração da nanofita zigzag é da forma metálica. Como o problema com aproximação *tight binding* da nanofita zigzag não possui solução analítica [29], a relação de dispersão oferecida numericamente por softwares como o *PythTB* são uma das formas mais práticas de obter informações sobre as suas principais propriedades.

3.5.2 Nanofita Armchair

As nanofitas do tipo *armchair* são particularmente interessantes porque ao perder a periodicidade em uma das direções, sua largura torna-se determinante para as propriedades de condutividade, podendo gerar nanofitas metálicas ou semimetálicas apenas alterando a largura da faixa. Seu espectro de energia pode ser obtido cortando uma folha de grafeno na direção da bissetriz entre os dois vetores da rede direta, conforme a Figura 24.

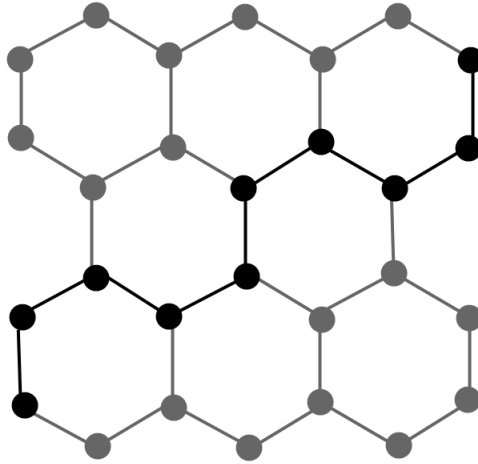


Figura 24: Em destaque, uma direção com borda armchair.

Para construir um vetor que varra a direção desejada, é necessário construir uma nova célula. Utiliza-se, então o comando

```
super celula=grafeno.make_supercell([[1, 0], [1, 1]]),
```

que deve ser inserido antes de fazer o corte da nanofita. Determinada a supercélula, o índice do corte referente à direção levará em conta os novos vetores e não mais os vetores da rede direta.

Plotando as bandas de energia para diferentes valores de N obtém-se as figuras a seguir.

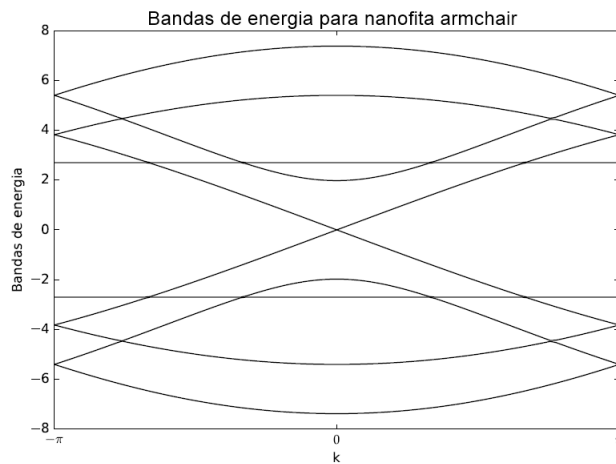


Figura 25: Aproximação com primeiros vizinhos para nanofita armchair com $N = 5$.

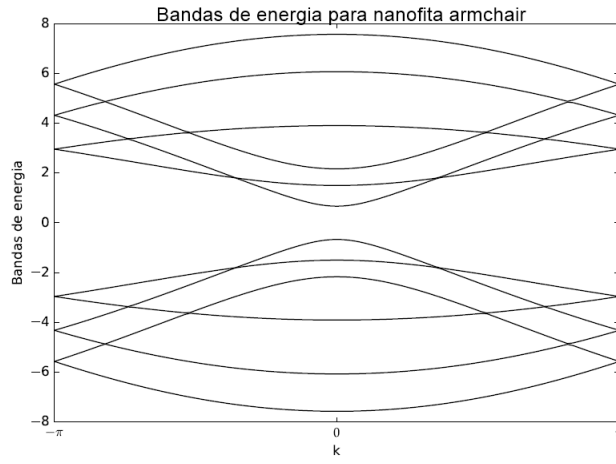


Figura 26: Aproximação com primeiros vizinhos para nanofita armchair com $N = 6$.

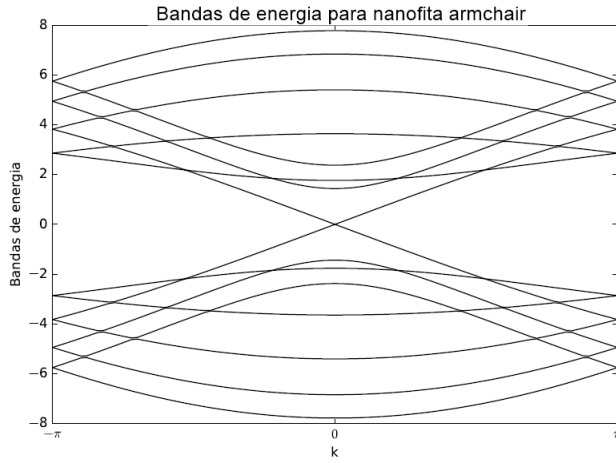


Figura 27: Aproximação com primeiros vizinhos para nanofita armchair com $N = 8$.

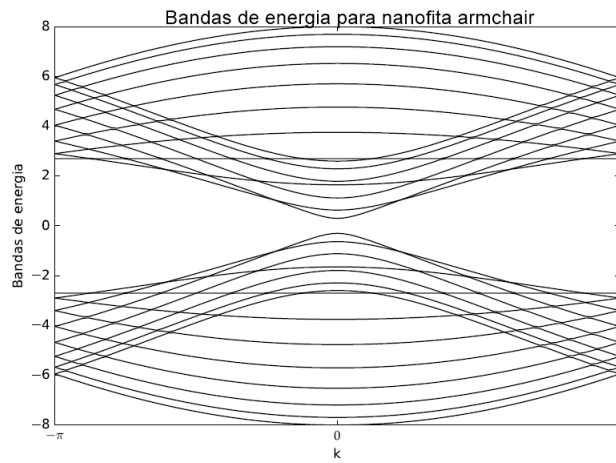


Figura 28: Aproximação com primeiros vizinhos para nanofita armchair com $N = 15$.

É interessante observar que no caso de borda armchair há dois comportamentos possíveis a depender do número de camadas. Se $N = 3m + 2$, o comportamento é metálico, ao passo em que se $N = 3m$ ou $N = 3m + 1$ o comportamento é de semicondutor.

Ao contrário do que ocorre com a nanofita do tipo zigzag, a armchair possui uma solução analítica que permite entender esse comportamento de poder ser ou não metálica [30]. De maneira análoga à seção 3.3, começa-se por definir a função de Bloch

$$\Psi_k = c_1 \Phi_1(\vec{k}, \vec{r}) + c_2 \Phi_2(\vec{k}, \vec{r}), \quad (42)$$

onde

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \phi_j(\vec{r} - \vec{R}_{i,j}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{i,j}}. \quad (43)$$

Supondo a direção y ortogonal à borda, pode-se inserir as condições de contorno para uma faixa com largura de N linhas na função ϕ_j como

$$\begin{aligned} \phi_1(y(0)) &= \phi_2(y(0)) = 0 \\ \phi_1(y(N+1)) &= \phi_2(y(N+1)) = 0. \end{aligned} \quad (44)$$

Como a única direção periódica é a direção do eixo x, é razoável supor que $\vec{k} = k_x \hat{x}$ e $\phi_j = \phi_j(y)$. Usando um ansatz periódico $\phi = \text{sen}(q_y y)$ e impondo as condições de contorno, obtém-se:

$$\text{sen}(q_y y) = 0 \implies q_y \left(\frac{(N+1)\sqrt{3}a}{2} \right) = p\pi, \quad (45)$$

onde $p = 1, 2, 3, \dots$. Assim,

$$\phi = \text{sen} \left(\frac{2p\pi}{(N+1)\sqrt{3}a} y \right).$$

Como $y = \sqrt{3}ab/2$, com b natural com $1 \leq b \leq N$, a função de Bloch fica

$$\Psi_k = c_1 \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \text{sen} \left(\frac{2p\pi}{(N+1)\sqrt{3}a} y_1 \right) e^{ik_x x_1} + c_2 \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \text{sen} \left(\frac{2p\pi}{(N+1)\sqrt{3}a} y_2 \right) e^{ik_x x_2}.$$

Considerando que S_{12} e S_{21} são termos pequenos o suficiente para serem

negligenciados, a equação para o determinante fica

$$\left| \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} - E_k \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right| = 0. \quad (46)$$

Tomando os elementos $H_{11} = H_{22} = \epsilon$, resta calcular os termos cruzados devido à interação com primeiros vizinhos. Os vetores que determinam a posição dos primeiros vizinhos da célula unitária estão representados na Figura 29.

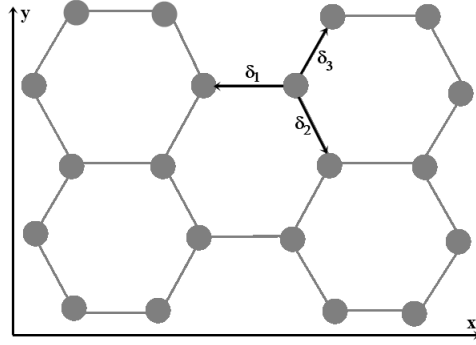


Figura 29: Primeiros vizinhos para nanofita armchair.

Calculando H_{12} , obtém-se

$$H_{12} = \frac{1}{N} \sum_{\delta_j} e^{ik_x \hat{x} \delta_j} \text{sen} \left(\frac{2p\pi}{(N+1)\sqrt{(3)a}} y_1 \right) \text{sen} \left(\frac{2p\pi}{(N+1)\sqrt{(3)a}} y_2 \right) \int H d\vec{r}, \quad (47)$$

onde os vetores δ_j são

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \left(-a, \frac{\sqrt{3}a(N+1)}{2} \right) \\ \delta_2 &= \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a(N+1)}{4} - \frac{\sqrt{3}a}{4} \right) \\ \delta_3 &= \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a(N+1)}{4} + \frac{\sqrt{3}a}{4} \right). \end{aligned} \quad (48)$$

Assim, podemos definir uma função $f(\vec{k})$ como

$$\begin{aligned} f(\vec{k}) &= \sum_{\delta_j} e^{ik_x \hat{x} \delta_j} \text{sen} \left(\frac{2p\pi}{(N+1)\sqrt{(3)a}} y_1 \right) \text{sen} \left(\frac{2p\pi}{(N+1)\sqrt{(3)a}} y_2 \right) \\ &= e^{-ik_x a} + e^{ik_x a/2} 2 \cos \left(\frac{p\pi}{N+1} \right), \end{aligned} \quad (49)$$

de modo que $H_{12} = -\gamma_0 f(\vec{k})$, onde $-\gamma_0$ é o valor da integral. O determinante então fica

$$\begin{vmatrix} \epsilon - E_k & -\gamma_0 f(\vec{k}) \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & \epsilon - E_k \end{vmatrix} = 0. \quad (50)$$

Resolvendo para E_k , obtém-se

$$E_{\pm} = \epsilon \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos^2(p\pi/(N+1)) + 4 \cos(k_x a/2) \cos(p\pi/(N+1))}.$$

Como $\epsilon = 0$, se $k_x = 0$ tem-se que

$$E_{\pm} = \epsilon \pm \gamma |1 + 2 \cos(p\pi/(N+1))|. \quad (51)$$

A energia será nula nos pontos em que o cosseno for $-1/2$, o que ocorre quando

$$\frac{p\pi}{(N+1)} = \frac{2\pi}{3} \implies N = \frac{3p}{2} - 1. \quad (52)$$

As soluções inteiras são precisamente $N = 3m - 1$ para m inteiro tal que $p = 2m$, em concordância com os gráficos das bandas de energia.

3.5.3 Nanofitas de borda arbitrária

Uma última aplicação interessante dos códigos *PythTB* é o estudo de estruturas com direções arbitrárias, isto é, recortes de fitas de grafeno que não possuem borda zigzag nem armchair.

As condições de contorno podem tornar tais problemas não solucionáveis analiticamente, como visto no caso da nanofita com borda zigzag. Assim, o gráfico com a solução numérica para as bandas de energia é uma boa opção para entender as propriedades do material.

Para gerar as bandas de energia de um recorte em outras direções, basta aplicar o comando para gerar uma supercélula com as direções desejadas antes de aplicar o comando de corte.

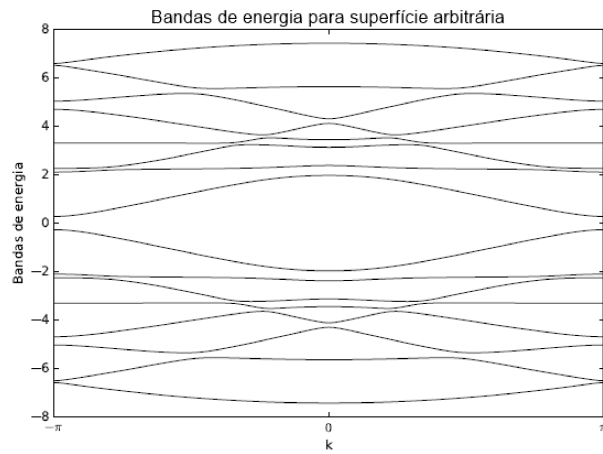


Figura 30: Bandas de energia para corte aleatório.

A Figura 30 apresenta uma nanofita cuja supercélula possui coordenadas $[[1, 0], [2, 1]]$. Pelo gráfico é possível perceber que se trata de uma faixa não metálica.

4 Considerações finais

O trabalho desenvolvido possibilitou o conhecimento e desenvolvimento da aproximação *Tight Binding* e sua aplicação para alguns problemas envolvendo o grafeno. A solução das bandas de energia de sólidos aplicada à descrição das principais propriedades do grafeno e de suas nanoestruturas culminou em resultados em acordo com a literatura.

Foi possível reproduzir todos os resultados formais e computacionais desejados com sucesso a partir de cálculos analíticos e do pacote *PythTB*, resultando na descrição do grafeno com primeiros, segundos e terceiros vizinhos e das nanofitas zigzag, armchair e com bordas arbitrárias.

Espera-se que o trabalho possa ser utilizado por outros alunos como material de consulta e venha a colaborar para o aprendizado dos próximos estudantes a ingressarem no grupo de pesquisa.

Referências Bibliográficas

- [1] D. Griffiths, “Introduction to quantum mechanics,” *Upper Saddle River: Prentice Hall*, 1995.
- [2] Bloch, “über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern,” *Zeitschrift für Physik*, no. 52, pp. 555–600, 1928.
- [3] “<http://www.physics.rutgers.edu/pythtb/index.html>,”
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [5] P. R. Wallace, “The band theory of graphite,” *Physical Review*, vol. 71, no. 9, p. 622, 1947.
- [6] A. E. Karu and M. Beer, “Pyrolytic formation of highly crystalline graphite films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 5, pp. 2179–2181, 1966.
- [7] A. Van Bommel, J. Crombeen, and A. Van Tooren, “Leed and auger electron observations of the sic (0001) surface,” *Surface Science*, vol. 48, no. 2, pp. 463–472, 1975.
- [8] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C60: Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, no. 6042, p. 162, 1985.
- [9] L. Radushkevich and V. Lukyanovich, “Clear images of 50 nanometer diameter tubes made of carbon,” *Sov. J. Phys. Chem*, vol. 62, pp. 88–95, 1952.
- [10] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *nature*, vol. 354, no. 6348, p. 56, 1991.
- [11] R. C. Thompson-Flagg, M. J. Moura, and M. Marder, “Rippling of graphene,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 85, no. 4, p. 46002, 2009.
- [12] F. Schwierz, “Graphene transistors,” *Nature nanotechnology*, vol. 5, no. 7, p. 487, 2010.

- [13] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitors," *Nano letters*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, 2008.
- [14] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, *et al.*, "Ultrathin epitaxial graphite: 2d electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 52, pp. 19912–19916, 2004.
- [15] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov, and A. K. Geim, "Two-dimensional atomic crystals," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005.
- [16] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres, and A. K. Geim, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene," *Science*, vol. 320, no. 5881, pp. 1308–1308, 2008.
- [17] M. Liu, X. Yin, and X. Zhang, "Double-layer graphene optical modulator," *Nano letters*, vol. 12, no. 3, pp. 1482–1485, 2012.
- [18] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials," *nature*, vol. 442, no. 7100, p. 282, 2006.
- [19] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, "Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices," *Nature*, vol. 556, no. 7699, p. 43, 2018.
- [20] S. Caneva, P. Gehring, V. M. García-Suárez, A. García-Fuente, D. Stefani, I. J. Olavarria-Contreras, J. Ferrer, C. Dekker, and H. S. van der Zant, "Mechanically controlled quantum interference in graphene break junctions," *Nature nanotechnology*, vol. 13, no. 12, p. 1126, 2018.
- [21] R. Finkelstein, "The assignment of quantum numbers of electrons in molecules," *Zeitschrift für Physik*, no. 48, p. 118, 1928.
- [22] J. C. Slater and G. F. Koster, "Simplified lcao method for the periodic potential problem," *Physical Review*, vol. 94, no. 6, p. 1498, 1954.

- [23] A. Uppstu *et al.*, “Electronic properties of graphene from tight-binding simulations,” 2014.
- [24] J.-N. Fuchs and M. O. Goerbig, “Introduction to the physical properties of graphene,” *Lecture notes*, vol. 10, pp. 11–12, 2008.
- [25] S. H. Simon, “The oxford solid state basics,” *Oxford University Press: Oxford*, 2013.
- [26] M. R. Masir, *Electronic properties of graphene in inhomogeneous magnetic fields*. PhD thesis, University of Antwerp, 2012.
- [27] R. Kundu, “Tight-binding parameters for graphene,” *Modern Physics Letters B*, vol. 25, no. 03, pp. 163–173, 2011.
- [28] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, “Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 458, no. 7240, p. 877, 2009.
- [29] M. Moradinasab, H. Nematian, M. Pourfath, M. Fathipour, and H. Kossina, “Analytical models of approximations for wave functions and energy dispersion in zigzag graphene nanoribbons,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 7, p. 074318, 2012.
- [30] H. Zheng, Z. Wang, T. Luo, Q. Shi, and J. Chen, “Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 16, p. 165414, 2007.