



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Transporte eletrônico em nanofitas de grafeno sob a influência
de fatores externos, via primeiros princípios**

Clerisson Monte do Nascimento
Orientador: Prof. Dr. Victor Dmitriev

Belém-Pará

2012

Transporte eletrônico em nanofitas de grafeno sob a influência de fatores externos, via primeiros princípios

Clerisson Monte do Nascimento

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF-UFGPA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências (Física).

Orientador: Prof. Dr. Victor Dmitriev

Banca Examinadora

Prof. Dr. Victor Dmitriev (Orientador)

Prof. Dr. Humberto César Chaves Fernandes (Membro Externo)

Prof. Dr. Danilo Teixeira Alves (Membro Interno)

Prof. Dr. Rodrigo Melo Oliveira (Membro Externo)

Belém-Pará

2012

Resumo

Transporte eletrônico em nanofitas de grafeno sob a influência de fatores externos, via primeiros princípios

Clerisson Monte do Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Victor Dmitriev

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF-UFPA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências (Física).

O grafeno é a primeira estrutura bidimensional que se obteve experimentalmente. Sua rede cristalina é uma rede hexagonal, conhecida como "Favo de Mel", possui apenas um átomo de espessura. Cortes em folhas de grafeno, privilegiando determinada direção, geram as chamadas nanofitas de grafeno. Embora o grafeno se comporte como um metal, é sabido que as nanofitas podem apresentar comportamentos semicondutor, metálico ou semimetálico, dependendo da direção de corte e/ou largura da fita. No caso de nanofitas semicondutoras, a largura da banda proibida (*band gap*), entre outros fatores, depende da largura da nanofita. Neste trabalho adotou-se métodos de primeiros princípios como o DFT (Density Functional Theory), a fim de se obter as características tais como curvas de dispersão para nanofitas.

Neste trabalho, primeiramente, são apresentados diagramas de bandas de energia e curvas de densidade de estados para nanofitas de grafeno semicondutoras, de diferentes larguras, e na ausência de influências externas. Utilizou-se métodos de primeiros princípios para a obtenção destas curvas e o método das funções de Green do Não Equilíbrio para o transporte eletrônico. Posteriormente foi investigado a influência da hidrogenização, temperatura e tensão mecânica sobre sistema, isso além, de se estudar o comportamento de transporte eletrônico com e sem influência destes fatores externos.

Vale ressaltar que o as nanofitas de grafeno apresentam possibilidades reais de aplicação em nanodispositivos eletrônicos, a exemplo de nanodiodos e nanotransistores. Por esse motivo, é importante se ter o entendimento de como os fatores externos alteram as propriedades de tal material, pois assim, espera-se que as propriedades de dispositivos eletrônicos também sejam influenciadas da mesma maneira que as nanofitas.

Belém-Pará

2012

*Abstract***A first principles study of electronic transport in graphene nanoribbons and influences of external agents.**

Clerisson Monte do Nascimento

Supervisor: Prof. Dr. Victor Dmitriev

Abstract of Dissertation submitted to the Post Graduate Program in Physics at the Federal University of Pará (UFPA-PPGF) as part of the requirements for obtaining the title of Master of Science (Physics).

Graphene was the first two-dimensional structure obtained experimentally. Its crystalline lattice is a hexagonal network with a unique atom thick, known as "Honeycomb". Cuts in graphene sheets, which favour a certain direction, generate the so-called graphene nanoribbons. Although graphene behaves like a metal, without considering spin polarization or any type of doping, nanoribbons can present metallic, semi-metallic or semiconductor behaviour, depending on the direction of the cutting and/or on the width of the ribbon. In the case of the semiconductor nanoribbons, the width of the band gap can depend directly on the width of the nanoribbon. Generally, the treatment is predominantly computational, for example, the DFT (Density Functional Theory), in order to obtain characteristics such as dispersion curves for nanoribbons, or the treatment can also be experimental.

In this work, we first present the diagrams of energy band and the curves of density of states for semiconductor graphene nanoribbons of different widths and in the absence of external influences. Methods of first principles were used to obtain these curves and the method of Green functions of non-equilibrium was used to obtain the electronic transport. Subsequently, we investigated the influence of the hydrogenation, of the temperature and of the mechanical stress over the system, in order to analyse the behaviour of the electronic transport with and without external influences.

It is noteworthy that the graphene nanoribbons present real possibilities of application in nanoelectronic devices, such as nanodiodos and nanotransistores. For this reason, it is important to understand how external factors affect the properties of such materials. So, it is expected that the properties of electronic devices are also influenced in the same way as the properties of the nanoribbons are influenced too.

Belém-Pará

2012

*“Aos meus pais, Alailson e Sandra,
por todo o apoio nessa longa jornada.”*

"I have not failed, not once. I've discovered ten thousand ways that don't work."

Thomas A. Edison

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos:

- A Deus.
 - Aos meus pais Alailson e Sandra. Obrigado pelo apoio, carinho, dedicação e amor incondicional. Obrigado por abrir mão de seus próprios sonhos para garantir que eu tivesse a oportunidade de apresentar este trabalho. Vocês são dois dos maiores responsáveis por isso.;
 - Ao prof. Victor que, mesmo sem referência alguma sobre minha trajetória acadêmica, acreditou que eu seria capaz de desenvolver tal trabalho. Sempre agindo com toda honestidade e dedicação durante esses dois anos de orientação;
 - Agradeço á minha família. Minha irmã Evelini pelo carinho, companheirismo e revisão deste trabalho. Meus irmãos Clauner, pelos bá bá bás e Daimam, com seus valiosos conselhos. À tia Maria e Carol, que estavam sempre ao meu lado acompanhando e ajudando em cada passo.
 - À Carolina Blois. Agradecer por todo amor, dedicação, conversas, sugestões, ideias, apoio em todas as decisões e palavras de conforto, ainda não é suficiente. Afinal, plagiando Shakespeare, pobre é o amor que se pode medir.
 - Aos meus companheiros de caminhada que continuaram diretamente presentes nessa fase da jornada. Carlos Rafael, Débora, Geraldo, Jalom, Monique e Tanísia.
 - Aos meus novos companheiros de caminhada, que me receberam tão afetuosamente no laboratório, Fernando Gomes, Dona Arlete, Fernando Paixão, Thaís, Marcelo, Bruno, Dionísio, Leonardo, André, Ivo, Ewerton, e toda a família laboratório de nanofotônica e nanoeletrônica do ITEC - UFPA.
 - Ao prof. Zé Luiz Lopes, por ser um grande orientador não só em questões acadêmicas mas *sobre a vida, o universo e tudo mais*.
 - Às famílias Zimmer, Blois, representada em nome da tia Nazaré Blois e à Neves Blois: Rafael, Helena e Clovis. Que me adotaram como membro e acompanharam de perto essa caminhada.
- À Todos vocês, meu muito obrigado.

Sumário

| | |
|--|-----------|
| Introdução | 9 |
| 1 Grafeno e nanofitas de grafeno | 11 |
| 1.1 Hibridização e formas alotrópicas do carbono | 11 |
| 1.2 O Grafeno | 12 |
| 1.3 Propriedades geométricas | 14 |
| 1.3.1 Na rede direta | 14 |
| 1.3.2 Na rede Recíproca | 15 |
| 1.4 Propriedades eletrônicas do grafeno | 16 |
| 1.4.1 Estruturas de bandas | 17 |
| 1.4.2 Densidade de estados e de portadores | 19 |
| 1.5 Propriedades de transporte | 20 |
| 1.5.1 Transporte no grafeno | 21 |
| 1.6 Nanofitas de grafeno | 22 |
| 2 Resultados e discussões | 25 |
| 2.1 Propriedades eletrônicas | 25 |
| 2.2 Propriedades de transporte | 27 |
| 2.3 Hidrogenação | 28 |
| 2.4 Tensão mecânica | 29 |
| 2.5 Temperatura e avaliação da precisão dos cálculos | 32 |
| 3 Produção acadêmica e trabalhos futuros | 35 |
| 3.1 Publicações | 35 |
| 3.2 Perspectivas de trabalhos futuros | 36 |

| | | |
|-------------------------------|---|-----------|
| 3.2.1 | Nanodispositivos eletrônicos | 36 |
| 3.2.2 | Desenvolver um script pra resolver NEGF | 37 |
| 3.2.3 | Circuitos baseados em nanodispositivos | 38 |
| Considerações Finais | | 40 |
| A Modelagem Numérica | | 42 |
| A.1 | Tight-Binding para grafeno | 43 |
| A.2 | DFT | 50 |
| A.2.1 | Teoremas de Hohenberg-Kohn | 50 |
| A.2.2 | Equações de Kohn-Sham | 52 |
| A.3 | Aproximações em DFT | 55 |
| A.3.1 | Para funcionais de troca e correlação | 55 |
| A.3.2 | Pseudopotencial | 56 |
| A.4 | NEGF | 56 |
| B Programas Utilizados | | 65 |
| B.1 | Simulação | 65 |
| B.2 | Geometria e gráficos | 66 |

Introdução

Neste trabalho investigamos propriedades eletrônicas e de transporte relevantes ao estudo da nanoeletrônica de um determinado número de nanofitas semi-condutoras de grafeno, na presença e ausência de influências externas. Embora seja encontrado na literatura de trabalhos utilizando métodos *ab-initio* [11], em nanofitas de grafeno, encontram-se poucas pesquisas em que foram empregados tais métodos para a comparação de características deste sistema. Então o objetivo das investigações contidas neste trabalho é obter uma visão geral sobre as propriedades eletrônicas e de transporte de nanofitas de grafeno, afim de obter informações suficientes para a decisão de qual sistema é melhor tratável para nanodispositivos eletrônicos.

No caso de dispositivos eletrônicos, é sabido que a eficiência de circuitos integrados, por exemplo, está relacionada com o número de transistores que pode-se introduzir no sistema [33]. Contudo, a miniaturização de dispositivos baseados em semi-condutores atuais tem um limite devido ao surgimento de efeitos quânticos quando em escala nanométrica. Por esse motivo se faz necessário a busca por novos materiais que possibilitem o desenvolvimento de dispositivos construídos em menor escala. Daí a importância de se obter um estudo sistemático de quais parâmetros deve-se alterar afim de se obter um dispositivo mais eficiente, com baixo consumo de energia e menor tempo de resposta, o que se obtém quando se reduz a escala geométrica do sistema.

Para a obtenção dos resultados deste trabalho foi adotada a seguinte metodologia: obtiveram-se as propriedades eletrônicas e de transporte para o grafeno e nanofitas, a partir de métodos semi empíricos tais como *tight-binding*, afim de se encontrar um modelo para o comportamento do sistema. Por esse motivo, tais resultados via *tight-binding* [1], associados aos artigos da literatura são usados para a validação dos resultados presentes neste trabalho. Após essa etapa, foram utilizados métodos de primeiros princípios, para a obtenção de dados mais precisos das

mesmas características para uma nanofita semicondutora na ausência de fatores externos, para daí, se investigar a ação da temperatura, hidrogenação das bordas e tensão mecânica sobre o sistema.

No capítulo 1 são apresentadas as propriedades geométricas, eletrônicas e de transporte para o grafeno, bem como a definição de nanofitas de grafeno (GNR).

No capítulo 2 estão os resultados numéricos para os cálculos de primeiro princípios para as nanofitas de grafeno, a fim de escolher a que melhor se adéqua à proposta de aplicação em nanodispositivos eletrônicos. Posteriormente, são investigadas as curvas de *tensão × corrente* para uma determinada geometria de nanofita.

No capítulo 3 estão presentes as perspectivas de trabalhos futuros que darão prosseguimento às pesquisas apresentadas nesta dissertação.

O Apêndice A apresenta o desenvolvimento formal da metodologia adotada para a obtenção dos resultados contidos no capítulo 3.

E, finalmente, o Apêndice B apresenta os programas utilizados para realizar os cálculos e visualização das estruturas presentes no trabalho.

Capítulo 1

Grafeno e nanofitas de grafeno

O objetivo deste capítulo é descrever de forma qualitativa e quantitativamente, as propriedades físicas e de transporte do grafeno e nanofitas de grafeno. Primeiro, dar-se-á uma breve introdução histórica acerca da observação e obtenção do grafeno para, daí então, ser apresentada a geometria da rede cristalina, a qual compõe o grafeno. De posse dessas informações, podem ser estudadas as propriedades eletrônicas e de transporte das nano estruturas apresentadas. Tais propriedades são de fundamental importância para a comparação das possibilidades práticas de aplicação do grafeno em nanoeletrônica.

1.1 Hibridização e formas alotrópicas do carbono

O carbono pertence ao grupo *IV* da tabela periódica e está presente na produção de diversos compostos e sólidos cristalinos, os quais são chamados de orgânicos. Este elemento possui quatro elétrons na camada de valência, os quais tendem a interagir entre si para formar as diversas formas alotrópicas do carbono.

Sua distribuição eletrônica na forma fundamental¹ nos mostra que os elétrons da valência estão distribuídos nos orbitais $2s$ e $2p$, como mostra a figura 1.1 a, os quais são os elétrons que participam das ligações entre outros átomos que formam os compostos orgânicos. Mas quando temos cristais formados em sua maioria somente por átomos de carbono, é comum observar uma hibridização dos orbitais s e p . Isso quer dizer que um dos dois elétrons do orbital s é excitado

¹ $1s^2, 2s^2, 2p^2$

para o orbital $2p_z$ e o outro elétron orbita entre os orbitais $2s$ e $2p$ dos átomos vizinhos, gerando, assim, orbitais hibridizados [2].

Formalmente, no caso do carbono, um orbital hibridizado é uma combinação linear dos orbitais s e p que leva o sistema a um estado mais estável de menor energia [3]. Se o elétron hibridizado do orbital $2s$ combinar apenas com os orbitais $2p_x$ e $2p_y$, ele gera a chamada hibridização sp^2 , na qual os elétrons dos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ passam a ser encontrados em quatro orbitais ditos sp^2 (um orbital que seria equivalente ao $2s$, e dois equivalentes ao $2p_x$ e $2p_y$ respectivamente), como mostra a Fig.1.1b. Têm-se, ainda, as possibilidades de o elétron compartilhado do orbital $2s$ combinar com apenas um(dois) elétron(s) do orbital $2p$, o que levaria às hibridizações sp e sp^3 , respectivamente.

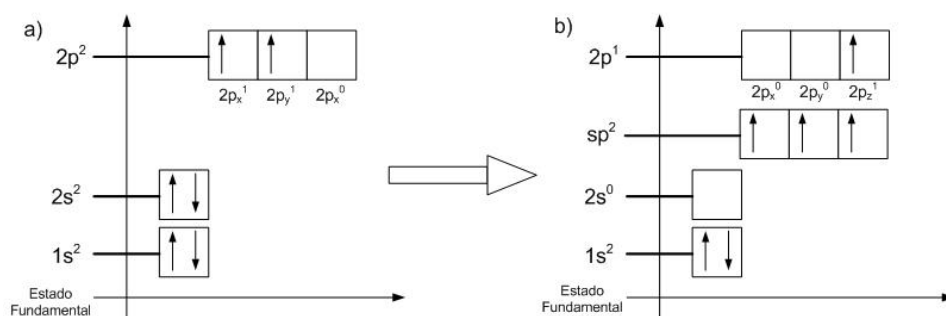


Figura 1.1: a) Representação esquemática da distribuição eletrônica dos elétrons no átomo de carbono. b) Representação esquemática dos elétrons num estado excitado com a hibridização sp^2 .

O entendimento do conceito de hibridização é usual para entender as diversas formas alotrópicas do carbono, que são estruturas cristalinas distintas entre si com propriedade diferentes, e que são formadas unicamente por átomos de carbono.

1.2 O Grafeno

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono formada a partir de uma hibridização sp^2 e com átomos arranjados em uma rede hexagonal em $2D$: uma estrutura que lembra um favo de mel. É importante salientar que o grafeno é a primeira estrutura realmente bidimensional experimentalmente observada até hoje.

O fato de o grafeno possuir tal geometria leva a uma peculiar estrutura eletrônica 1.3 e, conseqüentemente, a certos fenômenos ainda pouco ou nada observados. A exemplo de um singular tipo de tunelamento, previsto por Klein [7], efeito Hall quântico pouco convencional [5], [6] e ser um excelente condutor ou, em certas condições, um semiconductor com características melhores que o próprio silício, além de possuir propriedades mecânicas superiores às ligas de aço encontradas atualmente.

O fato de se ter uma quantidade considerável de informações contrasta com os poucos anos de estudo acerca deste material nos dias atuais. Os primeiros trabalhos acerca da obtenção do grafeno datam de 2004 e são méritos de dois cientistas russos chamados **Andre K. Geim** e **Konstantin S. Novoselov** [4], [5]. Ambos trabalham na universidade de Manchester, Reino Unido e foram agraciados com o prêmio Nobel de física em 2010 pelas pesquisas acerca do grafeno.

A crescente demanda por novos materiais que nos permitam o desenvolvimento de novas soluções para os problemas tecnológicos, acabou levando a necessidade de se conhecer profundamente a estrutura da matéria, a fim de encontrar quais são os compostos que mais se adequam a uma necessidade específica.

Como exemplo, pode-se citar os dispositivos eletrônicos. Precisa-se atualmente de equipamentos que possuam um desempenho melhor do que os dispositivos disponíveis hoje, sejam antenas que operem em uma faixa maior de frequência ou dispositivos eletrônicos que operem em escalas cada vez menores. Este último foi a inspiração para este trabalho. No caso específico dos dispositivos eletrônicos, é sabido que a eficiência de circuitos integrados, por exemplo, está relacionada com o número de transistores que se pode introduzir no sistema. Tal número, embora grande, como previra a *lei de moore*,² é tolo, principalmente, pelos fatores geométricos.

À medida que se vai miniaturizando os componentes, chega-se a um nível em que se deve considerar efeitos não presentes no macrocosmos. Por esse motivo, há a necessidade de mudar o paradigma de trabalho. Ao invés de simplesmente diminuir a escala dos componentes (uma abordagem de cima para baixo³), necessita-se entender muito bem os efeitos presentes em nível atômico, bem como saber tratar as interações entre átomos e moléculas, o que pode ser chamada de uma abordagem *de baixo para cima*⁴. Ou seja, deve-se desenvolver a habilidade de modelar

²Proferida pelo co-fundador da Intel Gordon Moore, que previra que o número de transistores em um dispositivo dobraria a cada dois anos.

³Top-down approach

⁴From the bottom-up

seu sistema átomo-a-átomo, levando em consideração os efeitos quânticos que estão pequeno em sistemas com dimensões reduzidas à ordem de nanômetros.

Na próxima seção, serão apresentadas as características geométricas do grafeno.

1.3 Propriedades geométricas

Nesta seção, serão apresentadas as características geométricas e algumas propriedades de transportes para o grafeno. Entender tais especificidades se faz importante para a inferência do comportamento de diversas propriedades, bem como a influência de fatores externos, a exemplo da temperatura sobre o transporte eletrônico do grafeno.

1.3.1 Na rede direta

o grafeno possui uma rede cristalina hexagonal, bidimensional, como mostra a figura 1.2. Os átomos de carbono estão formando uma estrutura hexagonal, com uma célula unitária não

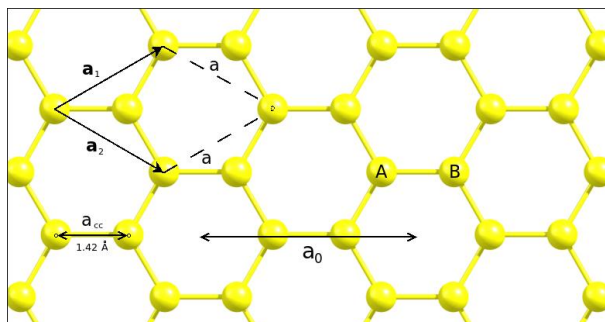


Figura 1.2: A estrutura cristalina do grafeno. As esferas amarelas representam os átomos de carbono.

primitiva⁵. Isto implica que a rede de *Bravais* se forma ao considerar-se a célula unitária formada pelos átomos *A* e *B*, cuja ligação possui cerca de $a_{cc} = 1.42 \text{ \AA}$, que são deslocados nas direções dos vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 ,

$$\vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j}, \quad (1.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{i} - \frac{a}{2}\hat{j}, \quad (1.2)$$

$$(1.3)$$

⁵Compostas de mais de um átomo. No caso tem-se dois átomos por célula unitária.

com $a = a_{cc}\sqrt{3}$, sendo o comprimento do lado do tracejado. Note que o módulo da soma dos vetores de base nos dá o parâmetro de rede $a_0 = 3a_{cc}$ da estrutura.

1.3.2 Na rede Recíproca

Quando se trata de estruturas cristalinas, é usual fazer uma relação entre a rede direta e a *rede recíproca*. A rede recíproca é uma rede que tem dimensão de inverso de comprimento e pode ser definida a partir da rede direta. A importância de se utilizar a rede recíproca está no fato de que pode-se estudar propriedades de materiais cristalinos a partir de sua representação nesta rede. Por exemplo, a partir dela, pode-se *enxergar* as estruturas de um cristal (em difrações de raios x na cristalografia)⁶. No que compete às propriedades eletrônicas, contudo, as expansões das funções de onda e seus vetores de base são feitas em termos do vetor de onda \vec{k} , que efetivamente possui dimensão $[L]^{-1}$, o que torna viável estudar as curvas eletrônicas (tais como curvas de dispersão) em função deste vetor. É na rede recíproca, também, que se pode desenhar as *Zonas de Brillouin* (ZB), que são regiões formadas pelas sucessivas regiões vizinhas de um ponto qualquer no espaço recíproco. Na prática, ao estudarmos o diagrama de dispersão e seus derivados, adota-se apenas a primeira ZB por conter todas as informações sobre tais propriedades. As demais zonas repetem as propriedades explicitadas na primeira.

No caso do grafeno, pode-se desenhar a rede recíproca tomando o centro da célula unitária (meio da ligação entre os átomos AB) como sítio e ligando-o aos sítios vizinhos. Isso gera uma rede visivelmente semelhante à rede direta, rotacionada de 90° em relação a mesma. Os vetores de base para esse espaço podem ser obtidos a partir dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , da rede direta, que são

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{i} + \frac{2\pi}{a}\hat{j}, \quad (1.4)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{i} - \frac{2\pi}{a}\hat{j}. \quad (1.5)$$

A Fig.1.3 nos mostra a representação da rede recíproca para o grafeno. De propriedades geométricas, podemos inferir que os vetores que ligam os pontos de alta simetria são:

$$\Gamma\vec{M} = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{i}, \quad (1.6)$$

$$\Gamma\vec{K} = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{i} + \frac{2\pi}{3a}\hat{j}, \quad (1.7)$$

$$K\vec{M} = -\frac{2\pi}{3a}\hat{j}. \quad (1.8)$$

⁶De fato a figura formada nos experimentos de difração de raios x é a rede recíproca do cristal

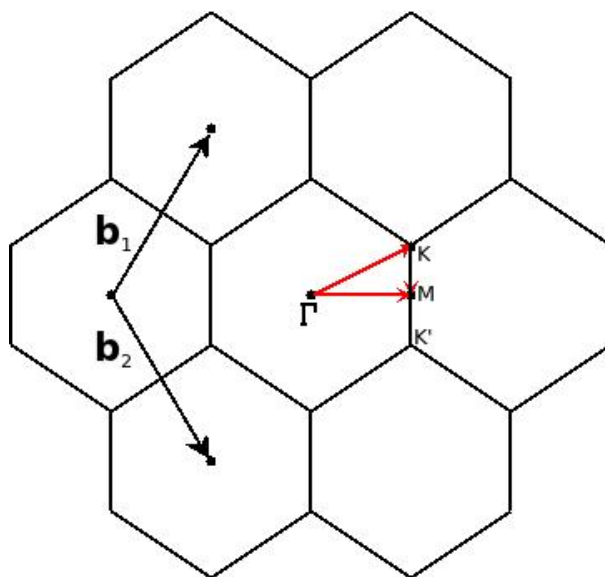


Figura 1.3: A rede recíproca do grafeno. b_1 e b_2 são os vetores de base desta rede, o hexágono central representa a primeira ZB, com Γ , K , M sendo os pontos de alta simetria.

Saber tais pontos é particularmente importante devido ao fato de que as curvas de dispersão para o grafeno são obtidas variando \vec{k} nessas 3 direções.

1.4 Propriedades eletrônicas do grafeno

A curva de dispersão ou a *estrutura de bandas do material* é uma propriedade fundamental quando se estuda o comportamento eletrônico ou de transporte em materiais (sejam em micro ou nanoeletrônica). É ela quem nos dá a informação de quais são valores permitidos de energia para o sistema. Trabalhar com uma estrutura cristalina (que é composta de diversos átomos) em escala nanométrica é, na prática, resolver a equação de Schrödinger para muitos corpos. O que torna o problema inviável do ponto de vista computacional, uma vez que, deveria-se incluir, no operador hamiltoniano, as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos bem como, as interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo.

Felizmente, diversas aproximações se mostraram eficientes para tratar o problema, como é o caso da aproximação de *Born-Oppenheimer*, que considera o núcleo "parado" em comparação ao elétron, o que torna um problema predominantemente eletrônica, podendo-se, então, buscar os valores permitidos de energia para o sistema. Em uma estrutura cristalina, os átomos estão arranjados em uma estrutura geométrica bem definida, o que leva a uma superposição dos orbitais

comuns dos elétrons que orbitam cada átomo. Essa superposição cria um "alargamento" nos níveis de energia, que ficam praticamente contínuos, criando, assim, as chamadas bandas de energia do diagrama de dispersão.

Esta seção apresenta a propriedade de dispersão do grafeno e de nanofitas de grafeno, bem como algumas curvas advindas desta estrutura de bandas, a exemplo da densidade de estados. Tais curvas foram baseadas em duas aproximações que se mostram usuais para se estudar o grafeno, que é o formalismo *tight-binding*, que é um método que trata apenas os elétrons fortemente ligados ao núcleo e o método *DFT* (*Density Functional Theory*, que é um método *ab-initio* (*primeiros princípios*) e que tem a propriedade de gerar resultados consideravelmente mais precisos que as demais aproximações. No apêndice A está um desenvolvimento matemático formal de tais métodos [?].

1.4.1 Estruturas de bandas

Para uma ideia geral sobre a estrutura de bandas do grafeno, adotar-se-ão resultados obtidos a partir do método *tight-binding*, pois este apresenta uma boa aproximação para a predição das demais propriedades e, quando for possível, serão mostrados gráficos comparando com métodos mais precisos tais como *DFT*.

A estrutura de bandas *tight-binding* do grafeno é

$$E(k)^\pm = \pm\gamma\sqrt{1 + 4\cos\left(k_x\frac{a\sqrt{3}}{2}\right)\cos\left(k_y\frac{a}{2}\right) + 4\cos^2\left(k_y\frac{a}{2}\right)} \quad (1.9)$$

Na qual γ e a são constantes e K_x e K_y são os pontos da rede recíproca (ver apêndice A). A Fig.1.4 mostra um plot 3D da equação anterior. A parte positiva do eixo z representa a banda de condução (π^*), enquanto que a negativa representa a banda de valência (π). Note que a energia de Fermi está posicionada no topo da banda de valência, o que é justificado pela presença dos dois elétrons π por célula unitária, fazendo com que essa banda esteja completa.

Podemos fazer uma expansão da Eq.(1.9) para energias próximas ao nível de Fermi e vetores de onda próximos aos pontos K e K' , o que nos leva à

$$E(k) = \pm\hbar v_f|\vec{k}| = \pm\hbar v_f k, \quad (1.10)$$

em que $v_f = \frac{3\gamma a}{2\hbar} \approx 10^6$ m/s, é a velocidade de Fermi. Medidas experimentais indicam que esta aproximação é válida para valores de energia próximas a 0,6 eV [12]. Este regime para baixas

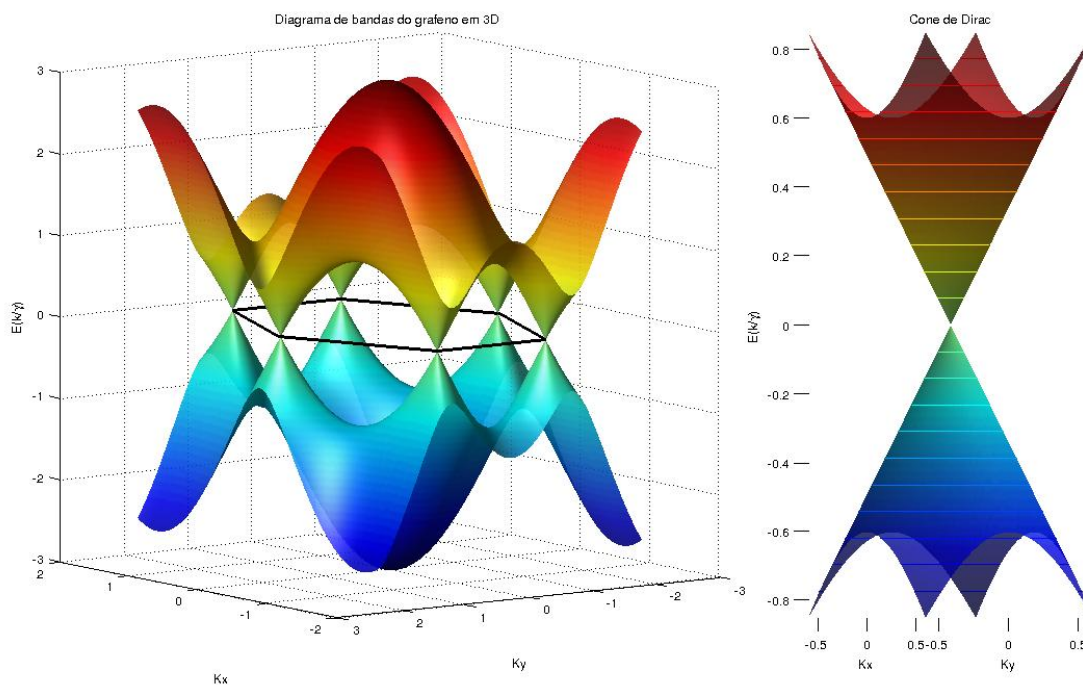


Figura 1.4: Visão 3D das curvas de dispersão para o grafeno (esquerda) via *tight-binding* para primeiros vizinhos. A parte positiva do eixo z (superior do gráfico) representa a banda de condução (π^*), enquanto que a negativa representa a banda de valência (π). O hexágono central é a ZB, que se toca nos pontos K . À direita, é mostrada a mesma equação plotada para pequenas energias e próximo ao ponto K .

energias, gera uma dispersão linear que se assemelha à dispersão para partículas relativísticas com massa de repouso nula, o que justifica a afirmativa de que os elétrons no grafeno se comportam como férmions não massivos, que também obedecem à equação de *Dirac*. Pela Fig.1.5, note que há um bom ajuste entre o método *tight-binding* e o método DFT para \vec{k} próximos ao ponto K . Por esse motivo, será adotado o modelo de dispersão linear para derivar fórmulas analíticas que predirão o comportamento de certas grandezas que dependem destes valores de energia em função do vetor de onda, a exemplo de densidade de estados e curvas de tensão versus corrente.

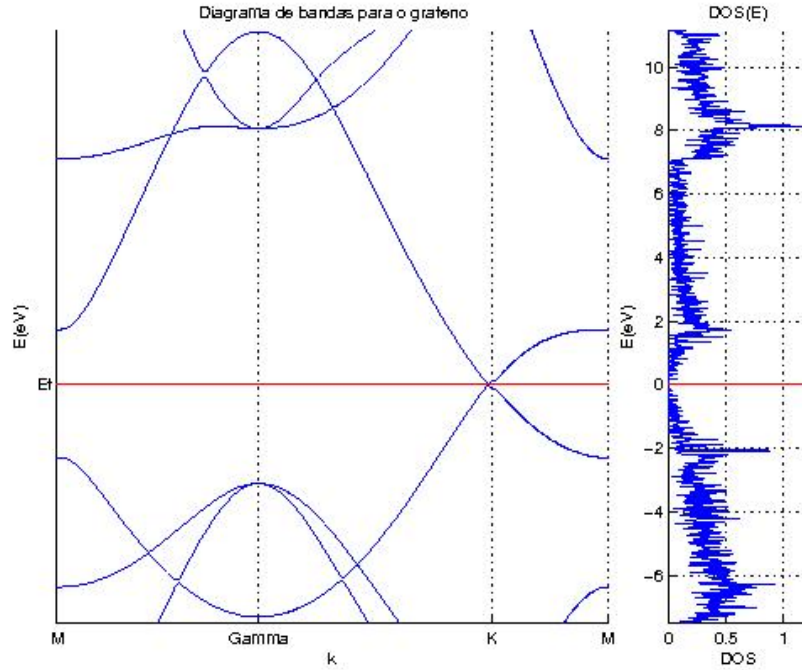


Figura 1.5: Visão 2D das curvas de dispersão para o grafeno via primeiros princípios e densidade de estados à direita.

1.4.2 Densidade de estados e de portadores

A densidade de estados nos dá a informação da densidade de portadores móveis de carga (elétrons ou buracos) que estão presentes na estrutura e pode ser calculada da seguinte forma [44]:

$$\begin{aligned}
 D(E) &= \frac{2}{\pi} \left| k \frac{dk}{dE} \right| = \frac{2}{\pi} \left| k \left(\frac{dE}{dk} \right)^{-1} \right| \\
 &= \frac{8\pi}{hv_f} |E|;
 \end{aligned}
 \tag{1.11}$$

o que nos permite derivar outra importante propriedade, a densidade de portadores, que nos dá o número de estados ocupados por unidade de área a uma dada temperatura. Sabendo que a probabilidade de ocupação dos estados à temperatura finita é dada pela distribuição de *Fermi-Dirac*

$$f(E) = \frac{1}{\sqrt{1 + e^{-\beta(E-\epsilon_f)}}}, \quad \beta = \frac{1}{k_b t},
 \tag{1.12}$$

pode-se calcular a densidade de portadores em equilíbrio, a partir de [45]

$$n = \int_0^{E_{max}} D(E) f(\epsilon_f) dE.
 \tag{1.13}$$

Substituindo as eq. (1.13) e (1.12) em (1.13) e fazendo $x = \beta\epsilon_f$, ficamos com uma integral do tipo *Integral de Fermi-Dirac de ordem 1*,

$$F_1(\beta\epsilon_f) = \int_0^\infty \frac{t}{1 + e^{t-x}} dx, \text{ com } t = \beta E. \quad (1.14)$$

que resume a expressão para n à

$$n = \frac{2}{\pi} \left(\frac{K_B T}{\hbar v_f} \right) F_1(\beta\epsilon_f). \quad (1.15)$$

Da equação anterior, pode-se inferir a densidade de portadores intrínsecos do grafeno, uma vez que ao considerar uma folha de grafeno sem dopagem alguma, $\epsilon_f = 0$ eV e não depende da temperatura. Pode-se, então, expandir $F_1(\beta\epsilon_f)$ para $\beta\epsilon_f$ pequenos, o que nos leva a um valor bem definido de $\frac{\pi^2}{12}$. Com isso, temos

$$n_i = \frac{\pi}{6} \left(\frac{K_B}{\hbar v_f} \right)^2 T^2 \approx 9 \times 10^5 T^2 \text{ e}^-/\text{cm}^2. \quad (1.16)$$

1.5 Propriedades de transporte

Ao investigar-se estruturas à escala nanométrica, métodos clássicos não são suficientes, já que suas propriedades podem mudar consideravelmente, bem como, por vezes, é necessário levar em consideração efeitos quânticos, os quais não são observados em experimentos com materiais em ordem de grandeza maiores. No contexto do transporte eletrônico, o modelo mais empregado atualmente é o formalismo de *Landauer*. No entanto, as equações do formalismo não são de prática solução para sistemas como as nanofitas de grafeno. Então, são empregadas as *Funções de Green do não Equilíbrio* (FGNE ou NEGF, do inglês *Non-Equilibrium Green's Function*), que usa as mesmas ideias do formalismo, mas chegando ao resultado utilizando-se outros meios e outra notação. Nesta seção, será tratado qualitativamente o formalismo de *Landauer-Bütiken* para deduzir as propriedades de transporte em nanofitas e, no apêndice A, será apresentado o desenvolvimento matemático do método *NEGF*.

Com o formalismo de *Landauer-Bütiken*, podemos tratar sistemas formados por um canal, por onde os elétrons serão conduzidos, conectados por dois eletrodos os quais fornecerão a "diferença de potencial" necessária para manter a corrente elétrica. Para tanto, são utilizados fundamentos da mecânica estatística. É considerado que os estados ocupados dos eletrodos

seguem a distribuição de *Fermi-Dirac*, com potenciais químicos diferentes (μ_2 e μ_1), um estando acima e o outro abaixo do nível de Fermi (ϵ_f), levando a

$$f_1(E) = \frac{1}{\sqrt{1 + e^{\beta(\epsilon_f - \mu_1)}}}, \quad (1.17)$$

$$f_0(E) = \frac{1}{\sqrt{1 + e^{\beta(\epsilon_f - \mu_0)}}}, \quad (1.18)$$

$$f_2(E) = \frac{1}{\sqrt{1 + e^{\beta(\epsilon_f - \mu_2)}}}. \quad (1.19)$$

Podemos inferir que ao ser estabelecida a diferença entre os potenciais dos eletrodos, a corrente é mantida devido ao fato de o eletrodo 1 tentar preencher os estados disponíveis no canal, enquanto que o eletrodo 2 procura preencher seus próprios estados retirando elétrons no canal.

Quantitativamente, podemos encontrar as propriedades de transporte utilizando o formalismo de *Landauer-Bütiken*. A corrente e a condutância podem ser calculadas pelas equações

$$I = \frac{2q}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} T(E)M(E)(f_1 - f_2) dE, \quad (1.20)$$

$$G = \frac{2q^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} T(E)M(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE, \quad (1.21)$$

em que f_0, f_1, f_2 representam as funções de Fermi do canal no equilíbrio, as funções Fermi dos eletrodos respectivamente. A grandeza $T(E)$ representa a transmitância, também chamada de curva de transmissão, que representa a probabilidade de o elétron sair de um eletrodo para o outro. Em geral, $T(E)$ depende do livre caminho médio⁷ (λ) no interior do canal e do comprimento L do mesmo. O número de modos $M(E)$ está associado aos estados acessíveis do canal, e depende essencialmente da largura W do canal e da velocidade de Fermi v_f dos portadores de carga. Podemos encontrar $T(E)$ e $M(E)$ com as seguintes expressões:

$$T(E) = \frac{\lambda(E)}{\lambda(E) + L} \quad (1.22)$$

$$M(E) = \frac{2W|E|}{\pi\hbar v_f} \quad (1.23)$$

1.5.1 Transporte no grafeno

O grafeno é um exemplo de estrutura em que o transporte pode ser considerado *balístico*. Balístico é um regime onde os portadores de carga viajam sem sofrer espalhamentos no canal.

⁷A distância que o portador de carga trafega antes de sofrer espalhamento no transporte difusivo

Ao invés disso, o processo de condução é através de tunelamento ressonante entre as barreiras de potencial enfrentadas ao entrar e ao sair do canal. A Fig.1.6 mostra a estimativa da curva IV para o grafeno, obtida a partir da Eq.(1.20), na aproximação *tight-binding*.

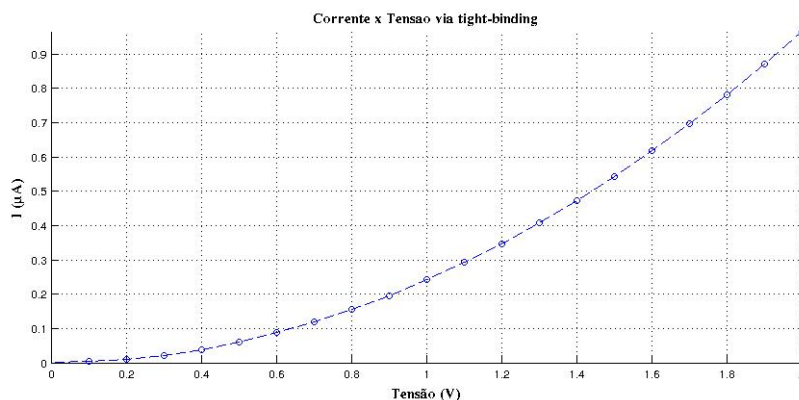


Figura 1.6: Curva de corrente em função da tensão para uma folha de grafeno, via aproximação *tight-binding*.

1.6 Nanofitas de grafeno

As nanofitas de grafeno (Graphene nanoribbon-GNR) são cortes em folhas de grafeno, privilegiando uma determinada direção, gerando, assim, bordas com formas bem definidas. A presença das bordas da nanofita tem implicações no comportamento dos elétrons (π). Existem duas direções principais de corte para o grafeno. Cada direção gera um tipo de borda diferente. Ao se seguir a direção do vetor $\vec{R}_{ZZ} = M\vec{a}_1$, temos a nanofita *zigzag* (ZNGR) Fig.1.7b. Foi mostrado que tal nanofita possui estados localizados nas bordas, devido à orbitais moleculares não ligados, cuja energia é próxima ao nível de Fermi, o que é responsável pelo comportamento magnético do sistema [11]. Privilegiar a direção do vetor $\vec{R}_{AA} = N\vec{a}_1 + N\vec{a}_2$, gera uma nanofita do tipo *armchair* (GNR), Fig.1.7a). Embora a literatura evidencie a existência de estados localizados desta fita, não há grande número de pesquisas acerca de propriedades magnéticas em nanofitas de grafeno [13].

Do ponto de vista eletrônico, as fitas *zigzag* apresentam um comportamento predominantemente metálico, sem considerar efeitos relacionados ao spin e dopagem (química ou eletrostática). Por tal motivo, as fitas do tipo *zigzag* são o foco quando se está interessado em investigar propriedades magnéticas do sistema. Já as fitas *armchair*, se comportam como semicondutoras ou

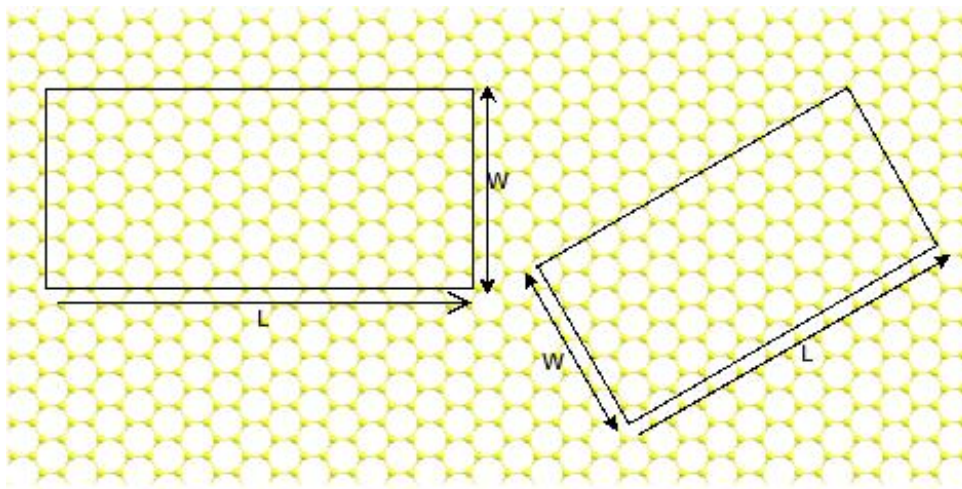


Figura 1.7: Corte (a) armchair e (b) zigzag de uma folha de grafeno. L é o comprimento e W é a largura da fita.

semi-metálicas, com o gap variando de 0.2 até pouco mais de 1.2. Para tanto, tal comportamento é alcançado apenas variando sua largura W . Para dispositivos nanoeletrônicos, busca-se materiais que podem gerar canais semicondutores a fim de permitir o controle da corrente elétrica quando em funcionamento. Por esse motivo, o objeto deste trabalho serão as nanofitas armchair de diferentes larguras.

Como convenção, adotar-se-á a sigla $AGNR(N)$ para uma nanofita armchair, com N células armchair. Por exemplo, na figura 1.8a) têm-se uma $AGNR(8)$. Esta fita é semi-condutora e possui uma largura de aproximadamente $W \approx 8,00\text{\AA}$.

Neste capítulo fez-se uma síntese de resultados analíticos que servem como parâmetros para a prever o que se esperar dos cálculos, via primeiros princípios, do capítulo seguinte.

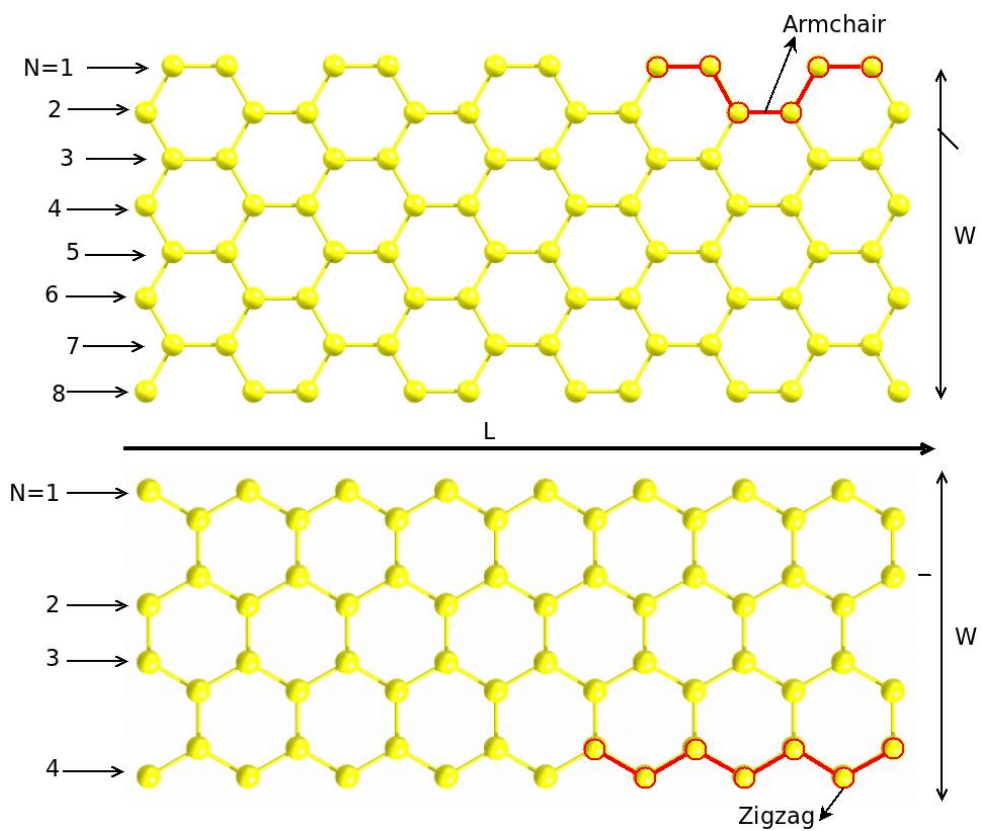


Figura 1.8: a) Nanofita *armchair*, com $N=8$ (AGNR(8)) e b) nanofita *zigzag* com $N=4$ (ZGNR(4)). L é o comprimento da fita e W é sua largura. N simboliza o número de células armchair ou zigzag que temos na fita.

Capítulo 2

Resultados e discussões

Neste capítulo, serão apresentados os resultados da investigação de propriedades eletrônicas e de transporte de nanofitas de grafeno, utilizando-se métodos de primeiros princípios. Optou-se por trabalhar com nanofitas semicondutoras, uma vez que elas apresentam a possibilidade de serem empregadas em nanodispositivos eletrônicos. Sabe-se que as nanofitas do tipo *armchair* apresentam tal comportamento.

2.1 Propriedades eletrônicas

Do ponto de vista eletrônico, pode-se dividir as $AGNR(N)$ em 3 famílias, de acordo com o valor do parâmetro N , que define a largura do sistema. Os 3 grupos de valores que o parâmetro N pode assumir são [14] $N = 3s + 1$, $N = 3s$ e $N = 3s + 2$, em que as fitas definidas pelo primeiro grupo possuem um maior valor de *band gap*, podendo ter valores da ordem de 1.2 eV, e as fitas do último grupo apresentam os menores valores de *gap*, podendo ser menor ou igual a 0.2 eV [15].

Esse foi o ponto de partida para a obtenção dos resultados. Inicialmente gerou-se 3 grupos de nanofitas das 3 famílias diferentes, para $1 \leq s \leq 3$, como mostra a Tabela 2.1.

Nas simulações, o primeiro passo foi criar uma estimativa inicial para as localizações geométricas dos átomos na estrutura para, então, relaxar o sistema, aplicados métodos de dinâmica molecular, afim de se obter as posições que minimizam a energia do sistema. Finalmente, é calculada a estrutura de bandas. Para tanto, utilizou-se o pacote SIESTA (ver Apêndice B). O software usa

| | $s = 1$ | $s = 2$ | $s = 3$ | $s = 4$ |
|----------|---------|---------|----------|----------|
| $3s$ | $N = 3$ | $N = 6$ | $N = 9$ | $N = 12$ |
| $3s + 1$ | $N = 4$ | $N = 7$ | $N = 10$ | $N = 13$ |
| $3s + 2$ | $N = 5$ | $N = 8$ | $N = 11$ | $N = 14$ |

Tabela 2.1: Nanofitas escolhidas para a investigação da estrutura eletrônica.

um orbitais atômicos numéricos como o conjunto de funções de base. Adota-se um pseudo potencial de norma conservada do tipo *Troullier-Martin* [16]. Para o termo de *exchange*-correlação, optou-se por trabalhar com a aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*), representado pela aproximação de *Perdew-Burke-Ernzerhof*. No Apêndice B são apresentados os demais parâmetros das simulações.

Na figura 2.1, são apresentadas a estrutura os resultados para a estrutura de bandas para nanofitas armchair de diferentes larguras.

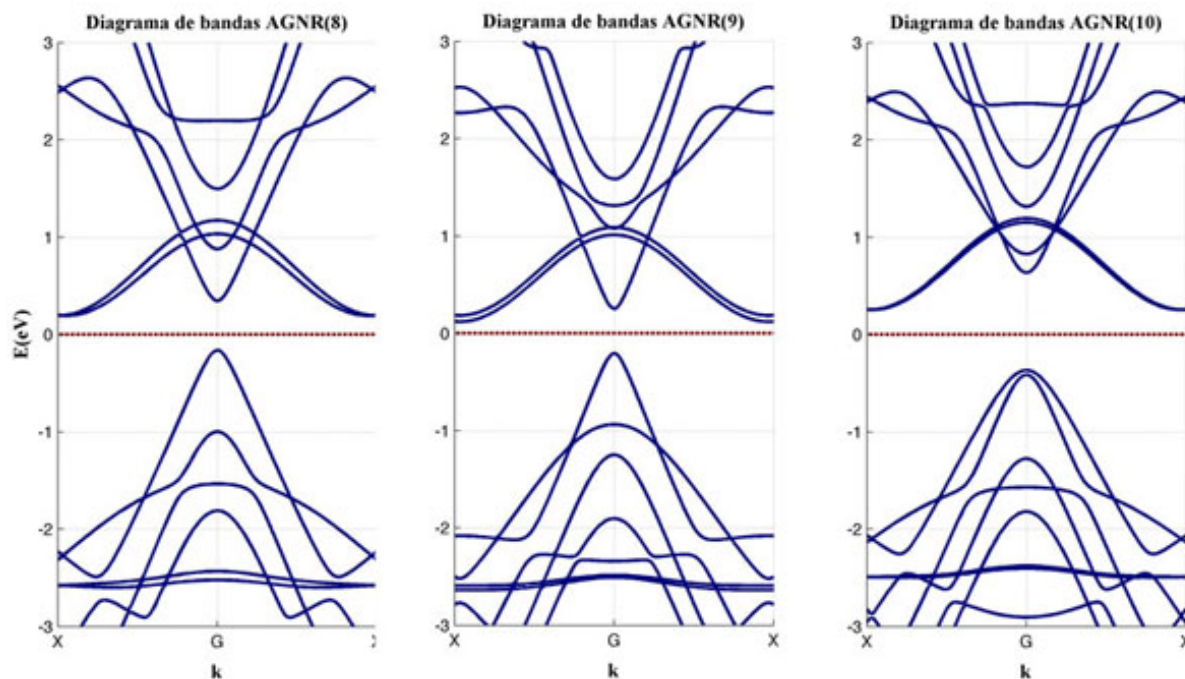


Figura 2.1: Diagrama de bandas para 3 nanofitas diferentes sem bordas hidrogenadas. Note as duas bandas que atravessam a banda de condução.

Este resultado mostra que tais estruturas apresentam comportamento semicondutor.

Sabe-se que em AGNR, as funções de onda associadas com as bandas próximas ao nível de Fermi são distribuídas ao longo da largura da fita. Devido à interação dos elétrons no interior dessas bandas, a velocidade dos portadores de carga pode se tornar menor quando comparada com a folha de grafeno infinita. Além disso, pode-se perceber que a estrutura de bandas se torna parabólica próximo ao ponto Γ , e o sistema possui um *band gap* direto neste mesmo ponto.

Contudo, ainda há um comportamento inesperado da banda de condução, onde há a presença de duas sub-bandas, as quais não reproduzem o valor correto de *band gap*. A AGNR(8), por exemplo, deveria apresentar um *gap* de 0.20 eV, mas está apresentando algo em torno de 0.36 eV. Tal questão se mostrou elucidada ao se estudar a influência da saturação das ligações de borda com hidrogênio, vista na seção 2.3.

Dos resultados anteriores, escolher-se-á um tipo de fita que será modelo para o cálculo de transporte em nanofitas de grafeno.

2.2 Propriedades de transporte

Devido ao custo computacional, optou-se por utilizar uma *AGNR(8)*, uma vez que ela apresenta um *band gap* pequeno, o que é desejável para aplicações práticas, e uma largura pequena, de modo que a quantidade de átomos na célula unitária permita cálculos razoavelmente rápidos.

O sistema de transporte adotado é do tipo de dois terminais, representado na figura 2.2. A configuração é composta de dois eletrodos formados por uma célula unitária da mesma nanofita, com 16 átomos e uma largura de aproximadamente $W \approx 8 \text{ \AA}$. A região espalhadora é composta de 5 células unitárias (80 átomos), totalizando um comprimento de aproximadamente 21 \AA . o sistema todo é formado por 112 átomos, cuja a curva de corrente em função da tensão entre os eletrodos é mostrada na Fig. 2.3

Note que, para pequenos valores de tensão, não há corrente elétrica. Isto mostra que os elétrons devem ser submetidos a tensões maiores que aproximadamente 0.5 V a fim de ganhar energia suficiente para vencer a banda proibida e saltar para o fundo da banda de condução. Existe, ainda, um comportamento ligeiramente parabólico.

A seguir, serão apresentados resultados da ação de certos agentes externos sobre as propriedades da nanofita proposta.

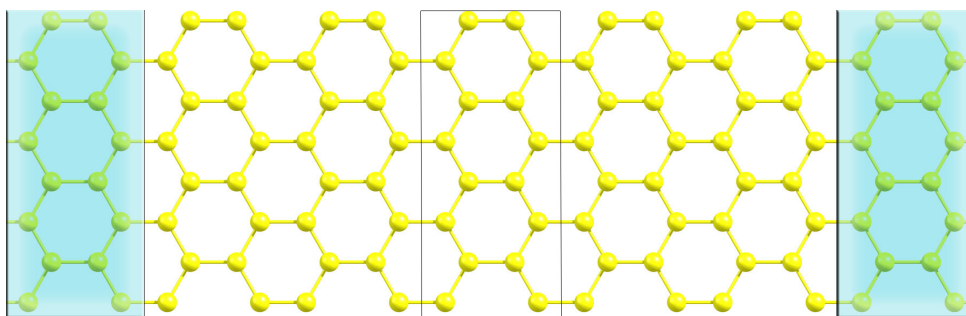


Figura 2.2: Representação do sistema de transporte. A célula unitária da nanofita está representada pelo retângulo preto central. Cada eletrodo (regiões de cor azul) é formado por uma célula unitária e o canal espalhador (região central) é composta por 5 células unitárias.

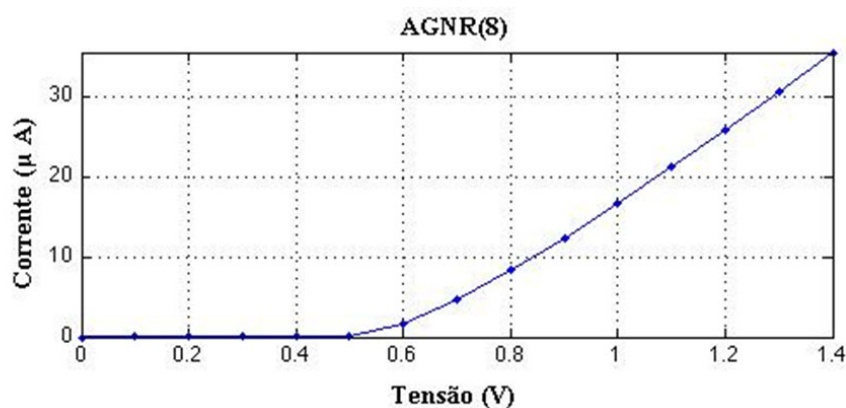


Figura 2.3: Corrente em função da tensão entre os eletrodos.

2.3 Hidrogenação

Como o primeiro agente externo à exercer influência sobre o comportamento das propriedades eletrônicas de nanofitas, optou-se por analisar qual a influência do átomo de hidrogênio nas bordas da nanofita. O sistema de transporte é idêntico ao utilizado em fitas sem bordas hidrogenadas e é apresentado na Fig.2.4.

Na seção anterior, mostrou-se que as nanofitas de grafeno armchair apresentaram um comportamento indesejado na banda de valência, o que não reproduziu com precisão seu valor de band gap. Contudo, a presença de átomos de hidrogênio na borda da nanofita influencia consideravelmente no comportamento eletrônico do sistema. Na Fig.2.5, estão apresentados os

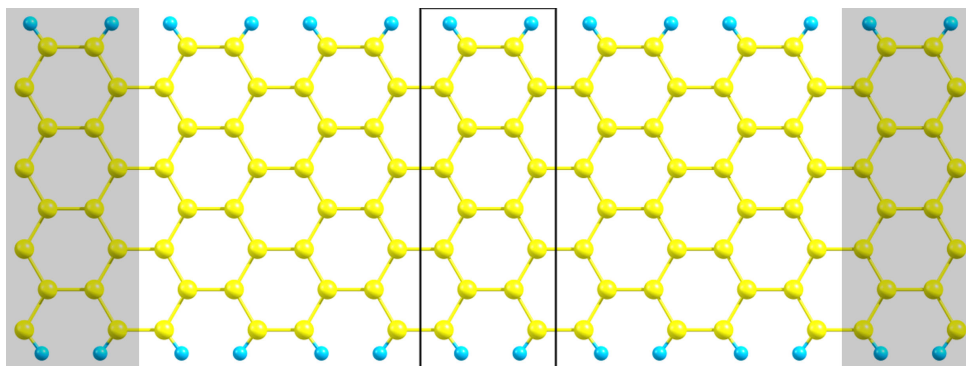


Figura 2.4: Nanofita de grafeno com as bordas terminadas por hidrogênio. A região sombreada representa os eletrodos. O retângulo central representa uma única célula unitária.

diagramas de banda para 4 das nanofitas calculadas, já com bordas hidrogenadas. Acredita-se que o átomo de hidrogênio, ao saturar a ligação σ no plano da nanofita, leva ao desaparecimento da banda das duas sub-bandas que surgiram na banda de condução, além de reproduzir com mais precisão os valores de *band gap*. Este resultado se mantém consistente em todas as fitas calculadas [21]. Na Fig.2.6 são apresentadas os valores de *band gap* em função do comprimento do índice Chiral da nanofita. Note que fica bem evidente que o valor do *gap* diminui com o aumento da fita dentro de uma família.

No que compete ao transporte eletrônico, nota-se que o hidrogênio age de maneira mais sutil nas curvas de IV do sistema. Acredita-se que, devido ao fato de o hidrogênio influenciar pouco no comportamento do elétron π , que é o elétron presente no orbital p_z , o qual efetivamente participa do transporte, a curva de IV se comporte semelhante à situação sem a saturação da ligação σ . Dentre as diferenças na curva, nota-se que o valor da voltagem na qual o sistema passa a conduzir cai para algo em torno de 0,2 V. Isto é esperado, uma vez que o valor do *band gap* cai com a presença dos hidrogênios nas bordas da fita. Percebe-se, também, que a curva possui uma tendência a se comportar linearmente quando iniciada a condução. Pode-se inferir que tal comportamento seja devido ao fato de que há apenas um único canal aberto no processo de estabelecimento da corrente elétrica [17].

2.4 Tensão mecânica

Nesta seção serão tratadas as propriedades eletrônicas do grafeno sobre a influência de tensão

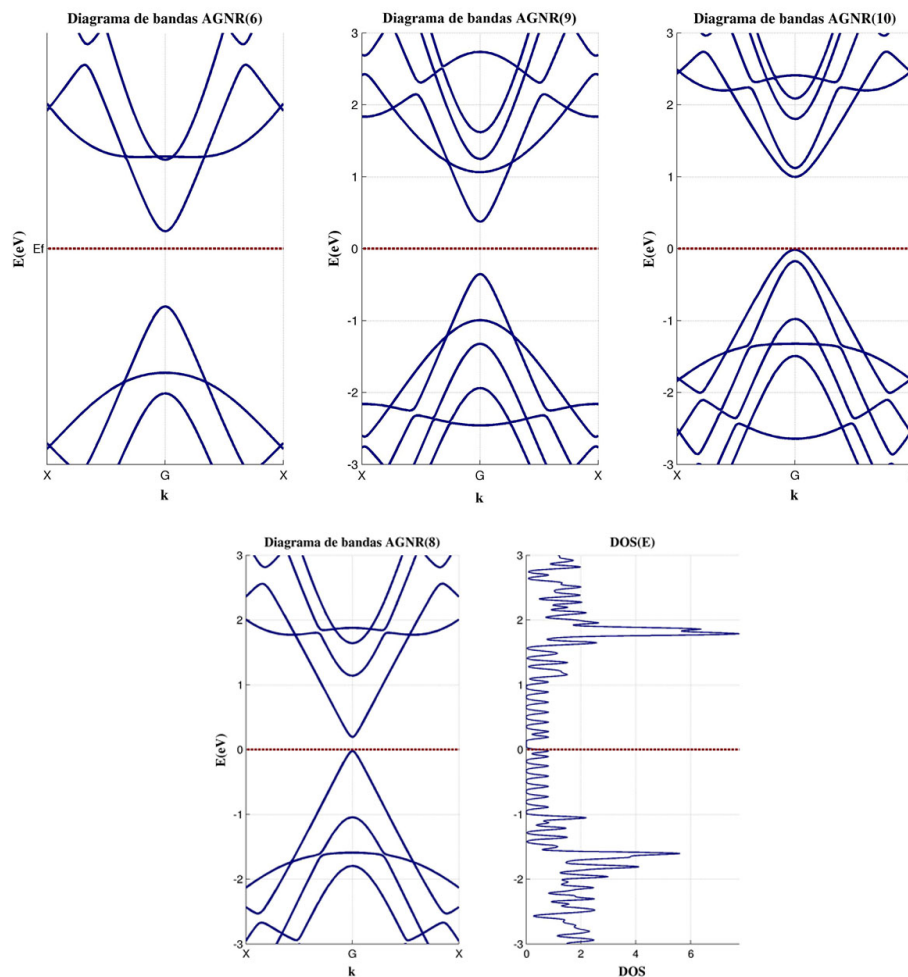


Figura 2.5: Estrutura de bandas de nanofitas com bordas hidrogenadas.

mecânica no sistema. Tal influência será obtida indiretamente através da análise da *energia de strain* do sistema, que é a diferença entre a energia total do sistema antes e a energia total do sistema após a aplicação da tensão mecânica. Optou-se por utilizar o mesmo sistema da seção anterior (AGNR(8)), mas com uma super célula composta por 5 células unitárias, a fim de que não haja mudanças abruptas na estrutura eletrônica com a aplicação da tensão mecânica, e com ligações de bordas saturadas com hidrogênio, já que ficou claro que estes apresentam resultados mais condizentes com os presentes na literatura.

Para simular a aplicação de tensão mecânica sobre o sistema, adotou-se metodologia semelhante à presente em [19]. Primeiro, considera-se uma suposição para as posições iniciais dos átomos. Então, o sistema é submetido a uma etapa de relaxação da geometria, como feito na seção 2.1. As novas posições de equilíbrio são utilizadas para uma nova etapa de otimização de

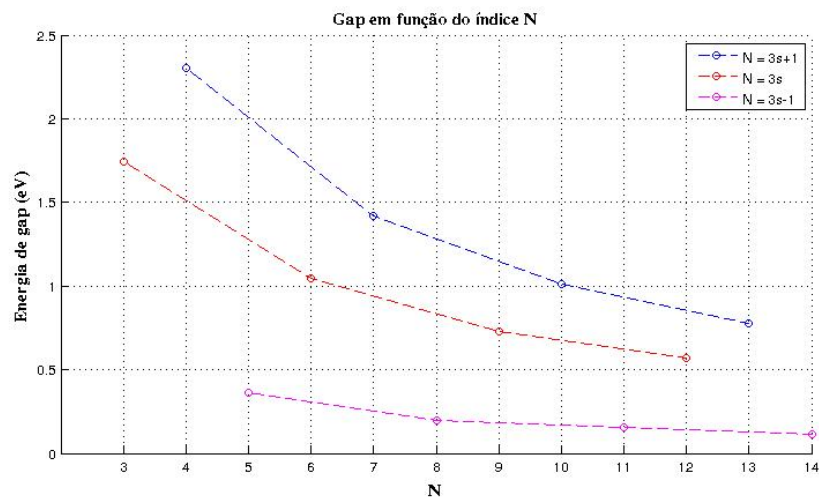


Figura 2.6: *band gap* em função da largura da nanofita.

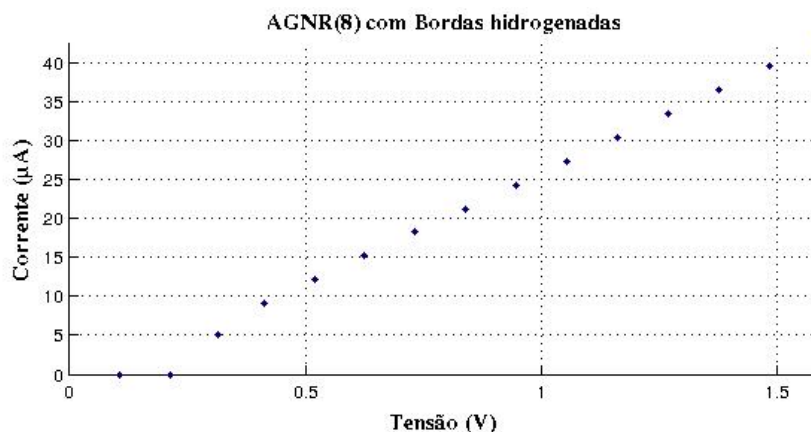


Figura 2.7: Curva IV para o sistema da Fig.2.4

geometria, que busca parâmetros, a exemplo de uma tolerância menor para a tensão do sistema, que levam a um *tensor de strain* com elementos todos próximos de zero, para, finalmente, se obter um conjunto de parâmetros de entrada (o que inclui as novas posições dos átomos) que levam à um valor confiável para a energia total do sistema na ausência de influências mecânicas externas. Como etapa adicional, são efetuados exaustivos testes variando-se mais parâmetros de entrada, a fim de se observar se há grandes mudanças na energia total do sistema.

Para aplicar a tensão mecânica, estima-se novas posições para a nanofita, com um parâmetro de rede ligeiramente maior, dado um valor $\epsilon = \frac{\Delta a}{a_0}$ de *strain*, em que a_0 é o parâmetro de rede sem o *strain*. Para cada valor de ϵ temos um novo parâmetro de rede que aumentou de $\epsilon * a_0$. Estas posições iniciais são submetidas aos mesmos passos de relaxação de geometria descritos

para as nanofitas sem *strain*, fixando as posições dos átomos extremos no eixo o qual se aplica a tensão mecânica. Se a fita é orientada com seu comprimento na direção do eixo z , serão mantidos fixas, as posições da borda à direita e à esquerda da nanofita. Na prática, para cada valor de ϵ , temos refazer os mesmos passos, uma vez que temos uma nanofita diferente, cujo o parâmetro de rede para a i -ésima nanofita é $a_i = a_{(i-1)} + a_0\epsilon_i$, sendo $\epsilon_0 = 0$.

Devido ao custo computacional, obteve-se os os valores da energia de *strain*, para 3 valores de ϵ dentro do regime de deformação elástica, que para as nanofitas de grafeno, se dão para $\epsilon < 0.18$ [20]. Cálculo para esses fatores, mostram um aumento na energia de *strain* como aumento do acréscimo Δa .

Estimativas dos valores da banda proibida apontam para um decréscimo no valor do *band gap* até um certo limite, quando este passa a aumentar. Autores defendem que esse comportamento é devido ao fato de as bandas de energia no entorno das bandas de condução e de valência serem de naturezas diversas, uma vez que os estados advindos das bordas da nanofita não se deslocam da mesma maneira na presença de tensões mecânicas [19].

Devido a um excessivo tempo de processamento para cada valor de tensão mecânica e limitação no tempo de pesquisa, não se obteve uma análise do comportamento de transporte para as nanofitas. Tópico este que é uma sugestão para trabalhos futuros.

2.5 Temperatura e avaliação da precisão dos cálculos

Como um último agente externo, procurou-se analisar a dependência da temperatura sobre o transporte das nanofitas de grafeno.

Estudos recentes [22] mostram que a temperatura pouco influencia no transporte do grafeno. Acredita-se que seja devido ao fato de se estar trabalhando com transporte coerente (regime balístico). Devido à esse fato, utilizando-se o formalismo *tight-binding*, o termo que representa a transmissão $T(E)$ na Eq.(1.21) fica independente da temperatura. Como resultado, a dependência em T é apenas no fator de *Boltzman* na exponencial das funções de Fermi. Na Fig.2.8, são apresentadas curvas de IV para 10 valores de temperatura de 100 K a 1000 K. Nesta figura, nota-se que a corrente possui um comportamento monotonicamente crescente com o aumento da temperatura. Contudo, a diferença de valores entre o primeiro e os últimos valores é da ordem de 10^{-3} .

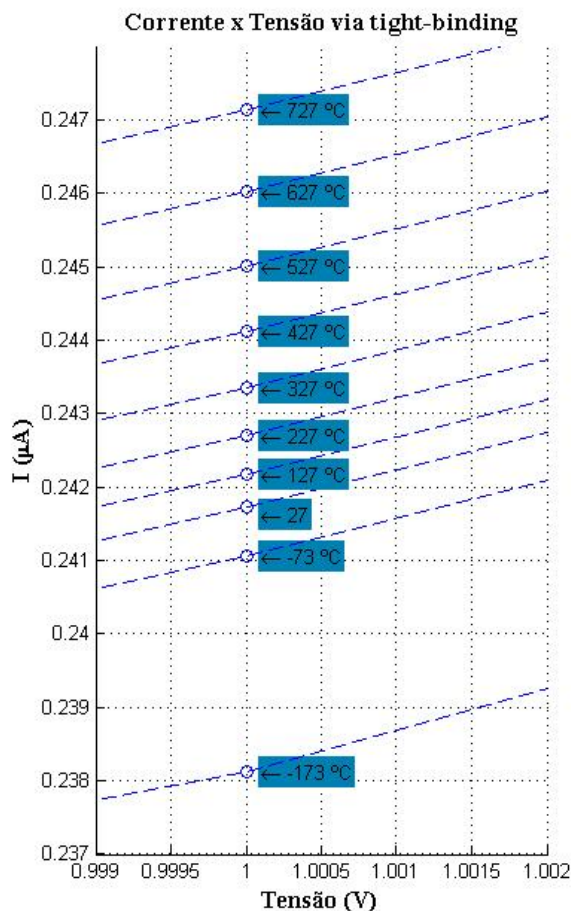


Figura 2.8: Para o grafeno, calculadas a diferentes temperaturas.

Os cálculos de primeiros princípios, feitos neste trabalho, mostram que há pouca influência da temperatura sobre a estrutura de bandas das nanofitas de grafeno, o que reflete em uma pequena diferença no transporte eletrônico. Para o transporte eletrônico, utilizou-se o mesmo sistema das seções anteriores. Foram realizados exaustivos testes, com diversos parâmetros e critérios de convergência (tomados em relação à energia total do sistema) e os resultados se mantiveram semelhantes. Na Fig.2.9, é apresentado o resultado para o cálculo da corrente, em que uma tensão de 1 V é aplicado ao sistema. O cálculo foi repetido para 5 valores de temperatura.

Diferente do que aconteceu para o caso do grafeno, nota-se uma flutuação dos valores. Os mesmos não crescem monotonicamente com o aumento da temperatura. Em todos os testes o comportamento do sistema foi semelhante, não havendo, contudo um padrão para este crescimento. Importante ser observado nesta situação é o fato de que embora não se tenha um com-

portamento regular, assim como mostra a Fig.2.8, a diferença entre o valor máximo e mínimo também é da ordem de 10^{-3} .

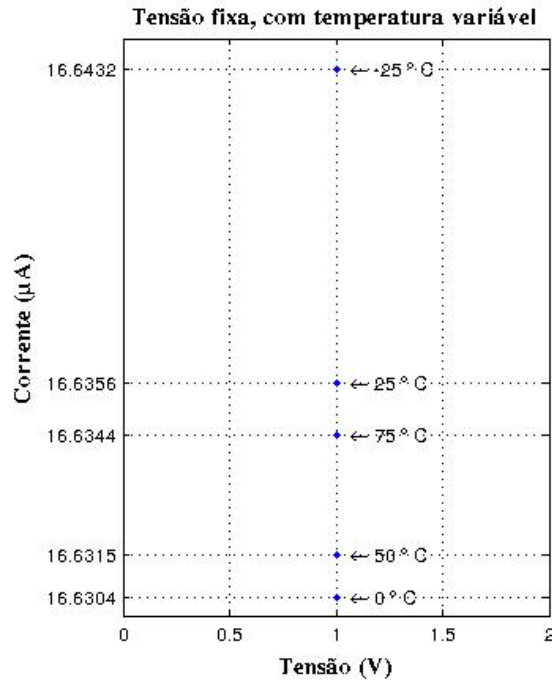


Figura 2.9: Curva IV para o sistema da Fig.2.4, mantido a uma tensão fixa e variando a temperatura.

Acredita-se que tal flutuação seja atribuída à erros inerentes aos processos computacionais, tais como processador, compilador MPI, sistema operacional, bem como nas bibliotecas utilizadas para os cálculos matemáticos em paralelo.

Capítulo 3

Produção acadêmica e trabalhos futuros

3.1 Publicações

Escola Brasileira de estrutura eletrônica

- ▷ Categoria: Nacional
- ▷ Título: O Método das ondas cilíndricas aumentadas para cálculo de estrutura de bandas de nanotubos de carbono
- ▷ Data e local: Universidade de Brasília - UnB em 07/2010
- ▷ Site: <http://www.ebee-2010.ufabc.edu.br/index.html>

XIII Simpósio de Aplicações Operacionais em Áreas de Defesa - SIGE

- ▷ Categoria: Internacional
- ▷ Título: Nanodispositivos eletrônicos baseados em nanofitas de grafeno
- ▷ Data e local: Instituto Tecnológico da Aeronáutica São José dos campos/SP em 10/2011
- ▷ Site: <http://www.sige.ita.br/sige/>

Revista da Universidade da Força Aérea - UNIFA [ISSN 1677-4558 (impresso)]

- ▷ Categoria: Convite de publicação em revista

- ▷ Título: Nanodispositivos eletrônicos baseados em nanofitas de grafeno
- ▷ data: 10/2011
- ▷ site www.revistadaunifa.aer.mil.br, [ISSN 2175-2567 (eletrônico)]

VI Semana da Pós Graduação em Física

- ▷ Categoria: Regional
- ▷ Título: Nanodispositivos eletrônicos e a influência da temperatura sobre o transporte eletrônico em nanofitas de grafeno
- ▷ Data e local: Universidade Federal do Pará - UFPA em 10/2011
- ▷ <http://www2.ufpa.br/ppgf/vispgf.htm>

3.2 Perspectivas de trabalhos futuros

A proposta para os próximos trabalhos é efetivamente fazer a investigação das propriedades de nanodispositivos, eletrônicos bem como de quais parâmetros suas características dependem. A presente dissertação é uma etapa inicial para o estudo de nanodispositivos eletrônicos.

3.2.1 Nanodispositivos eletrônicos

Com a crescente busca de dispositivos mais eficientes e em escala cada vez menor, fez-se necessária a busca de novos materiais que apresentassem características iguais ou superiores às presentes em microeletrônica [33] mas com dimensões cada vez menores.

Nesse contexto, foi proposto utilizar-se das propriedades de transporte elétrico de nanofitas de grafeno para a produção de dispositivos com tais características. Para tanto, foi necessário mudar a abordagem de fabricação para a chamada "abordagem de baixo para cima" (*from the bottom-up*), termo proposto em [32]. Essencialmente, tal abordagem visa modelar o dispositivo controlando átomo a átomo o processo de produção da estrutura, ao invés de simplesmente miniaturizar os dispositivos já existentes. Isso demanda uma exigência maior no processo de modelagem do problema, utilizando recursos da mecânica quântica e física estatística para encontrar as características desejadas.

Os componentes eletrônicos que puderam ser projetados à escala nanométrica são os diodos e o transistor, cuja principal característica, em linhas gerais, é a possibilidade de manipular a passagem de elétrons pelo dispositivo. No caso de diodos, têm-se a propriedade de permitir

a passagem de elétrons em uma única direção e proibir na direção inversa enquanto que no transistor têm-se a capacidade de controlar também a condutividade do dispositivo através de um terceiro terminal [33].

Em nanoeletrônica baseada em grafeno, as características físicas de tais dispositivos são semelhantes e sensivelmente diferentes das estruturas usuais encontradas em microeletrônicas. Usualmente têm-se dois eletrodos metálicos comumente chamados de fonte (source) e dreno (drain) interconectados por um canal semiconductor. Sendo a condutividade do material controlada por um terceiro eletrodo chamado porta (Gate) que é uma camada metálica, separada do canal (nanofita) por uma camada de óxido (SiO₂, por exemplo), figura 3.1, [38] - [40]. Vale ressaltar que na literatura, obtem-se os efeitos retificadores de diodos sem a necessidade de usar o eletrodo de porta, uma vez que a própria nanofita semi-condutora (dopada ou não) (capítulo 1) gera tal comportamento [34] - [37].

Na literatura, encontramos, além de simulações computacionais acerca de propriedades eletrônicas do grafeno e sua aplicação em nanodispositivos, artigos mostrando que já se tem observado em laboratório tais características, a exemplo de [34]. O que mostra que os nanodispositivos baseados em grafeno, com um comportamento igual e algumas vezes superior aos já encontrados em microeletrônica já são realidade. Justificando, assim, seu estudo mais aprofundado e o motivo de colocá-los na lista de trabalhos futuros.

3.2.2 Desenvolver um script pra resolver NEGF

Para simular computacionalmente tais nanodispositivos é necessário códigos que utilizem métodos computacionais que modelem de forma mais aproximada possível o comportamento do sistema. Afim de gerar resultados, optou-se por buscar programas já existentes no mercado que aplicassem tais métodos no estudo de nanodispositivos. No apêndice B encontram-se os dois programas que mais se mostraram úteis para a simulação de nanodispositivos. Contudo mesmos eles possuíam uma ou outra limitação que não permitiram a simulação de dispositivos presentes nos artigos mais novos.

Então, um próximo passo seria o desenvolvimento de um script computacional que resolvesse as equações de funções de Green do não equilíbrio (*Non equilibrium Green's Function* - NEGF, apêndice A), que é o método mais usado para cálculos destes dispositivos.

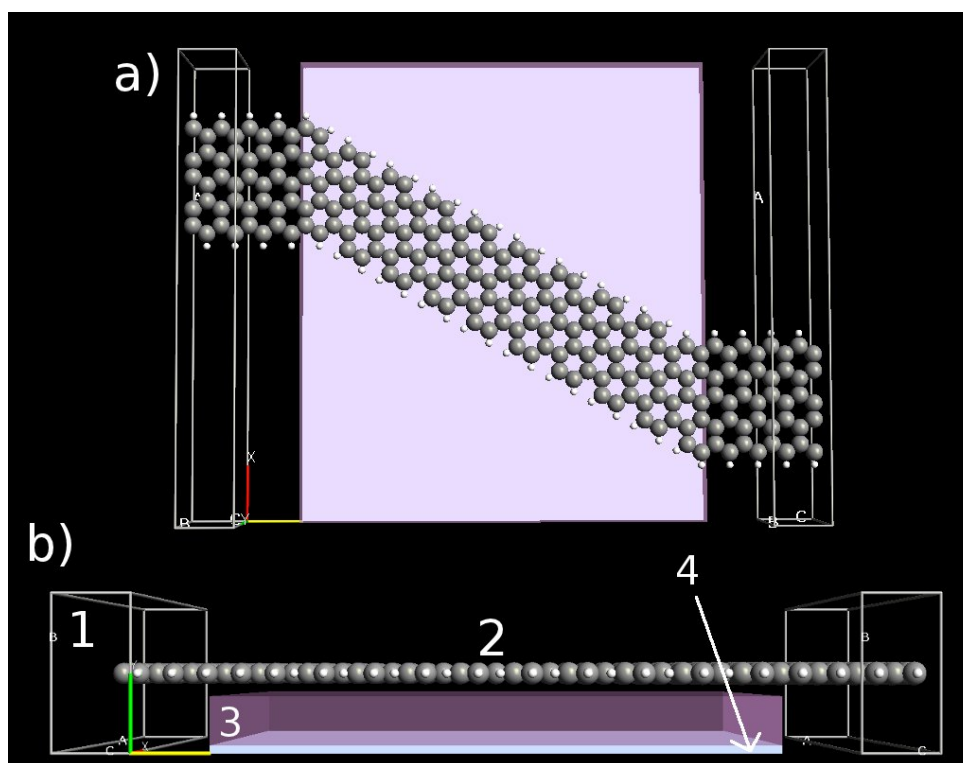


Figura 3.1: a) Vista superior e b) vista frontal de um nanodispositivo eletrônico baseado em nanofita de grafeno. A região 1, delimitada por retângulos, representa os eletrodos onde serão aplicadas tensões, chamados de fonte e dreno, a região 2 é o canal, 3 é uma camada isolante que juntamente com a região 4, uma camada metálica, formam o eletrodo de porta, representando assim, um dispositivo que se comporta como um transistor da microeletrônica em uma escala 10^3 vezes menor.

3.2.3 Circuitos baseados em nanodispositivos

Um passo ainda maior, é estudar a aplicação de dispositivos eletrônicos em circuitos práticos para resolver determinado problema. Em junho de 2011, surgiu na literatura um artigo [42] acerca de aplicação de um nanotransistor de grafeno em um circuito *RF mixer*, que tem, grosso modo, a função de combinar dois sinais de entrada com frequências distintas e formar um sinal de saída com uma frequência bem definida. De acordo com o trabalho, o circuito consiste em um transistor baseado em nanofita de grafeno e dois indutores sobrepostos em um substrato de SiC, totalizando uma dimensão abaixo de 1 mm^2 .

A Fig. 3.2 mostra a montagem esquemática e o esquema de funcionamento do circuito, onde dois sinais de alta frequência (um sinal RF e um sinal oscilador local) são aplicados aos eletrodos

porta e dreno do nanotransistor (P1 e P4) o qual é modulado pelas duas frequências e produz uma corrente de dreno que é composta das duas frequências de entrada.

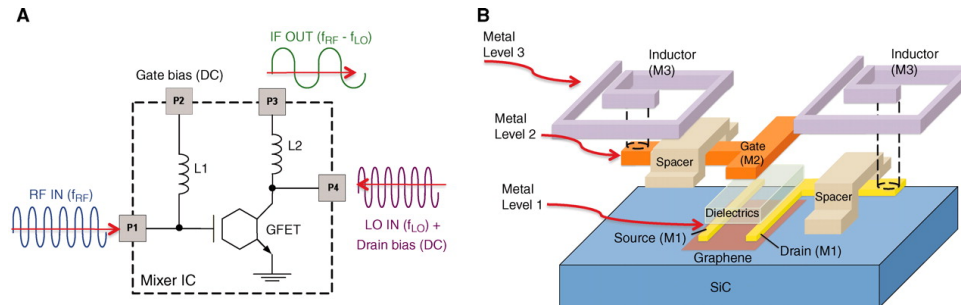


Figura 3.2: a) Diagrama do circuito RF mixer. O circuito integrado é definido pelo quadrado tracejado e transistor de grafeno é representado pelo hexágono. b) Representação esquemática mostrando a montagem do circuito misturador de RF baseado em grafeno. [42]

Considerações Finais

O grafeno é o primeiro material $2D$ observado experimentalmente. Sua estrutura é responsável por intrigantes propriedades, tais como uma boa condutividade térmica, propriedades mecânicas (proporcionalmente) superiores às das ligas metálicas conhecida atualmente, além de um transporte eletrônico eficiente e fora do convencional. Tais propriedades de transporte são ideais para a sua aplicação em nanoeletrônica, em determinadas condições, como quando feito um "corte" na direção armchair com uma determinada largura.

Esse trabalho se propôs a investigar propriedades eletrônicas e de transporte de uma classe de nanofitas armchair via primeiros princípios, a fim de ter um entendimento tão preciso quanto possível do seu transporte eletrônico e com o intuito de identificar os melhores candidatos ao projeto de nanodispositivos eletrônicos, após serem calculadas as curvas características de estrutura de bandas, densidade de estados e *tensão x corrente* para AGNR sem hidrogênio.

Das 14 nanofitas estudadas, pôde-se observar que os resultados obtidos via DFT estão em concordância com métodos mais aproximados, a exemplo de *tight-binding* e experimentais. As nanofitas estão divididas em 3 famílias bem definidas, com valores de *band gap* próximos uns aos outros em cada família. Em especial, as nanofitas da família com $N = 3s + 2$ possuem bandas proibidas da ordem de 0.2 eV, o que é desejável para as propostas de aplicações.

Viu-se também que essas propriedades eletrônicas mudam consideravelmente quando as ligações de borda das nanofitas são saturadas com hidrogênios. Há o desaparecimento de certas bandas de energia na banda de condução, deixando a estrutura de bandas mais próxima da prevista em artigos em que foram utilizados métodos semi-empíricos. Aparentemente, tem-se pouca influência sobre o transporte. Acredita-se que seja pelo fato de o hidrogênio saturar ligações sigmas, no plano, ficando o mesmo elétron π livre para a condução.

No que compete aos cálculos de propriedades de transporte, vemos que as AGNR possuem

um regime de transporte balístico, com correntes da ordem de *microamperes* e se mostram perfeitamente aplicáveis à canais de nanodispositivos, com dimensões de aproximadamente $(8 \times 21)\text{Å}$.

É sabido que suas curvas possuem uma pequena dependência com a temperatura, então adotou-se essa questão para se prever até que ordem de grandeza o resultado é confiável. Valor este que se mostrou da ordem de 10^{-3} .

Quando submetidas à tensões mecânicas, tais como o esticamento do sistema, as nanofitas mostram uma variação considerável em seu transporte eletrônico e estrutura de bandas. Acredita-se que esse comportamento esteja ligado ao efeito da tensão do sistema sobre as ligações atômicas.

Os resultados de cálculos de primeiros princípios obtidos no decorrer da pesquisa mostram que o grafeno, em especial as nanofitas de grafeno armchair, são bons materiais para a aplicação em nanoeletrônica. Seu comportamento pode ser bem previsto mesmo sobre influências externas, como demonstrado em relação ao transporte quando testado a tensão do sistema, temperatura e saturação de hidrogênio.

Apêndice A

Modelagem Numérica

Em estruturas reais onde se tem um sistema com números muito grandes de partículas, a exemplo de um sólido cristalino, a solução da equação de Schrödinger,

$$H\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = E(\vec{k})\Psi(\vec{k}, \vec{r}), \quad (\text{A.1})$$

a fim de se obter uma solução exata de seus auto-valores, não é viável uma vez que sua solução dependeria da obtenção de funções de onda que satisfizessem a equação diferencial formada pela hamiltoniana

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\text{I}} + \underbrace{\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}}_{\text{II}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{III}} - \underbrace{\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2}_{\text{IV}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}}_{\text{V}},$$

em que I representa a energia cinética dos elétrons; II representa a influência de todos os núcleos sobre cada um dos elétrons i ; III representa a interação de todos os elétrons sobre cada um dos elétrons i ; IV representa a energia cinética de todos os núcleos e V representa a interação de todos os núcleos sobre cada um dos núcleos I .

Para contornar essa dificuldade, se fazem necessárias aproximações que ajudem a tratar melhor os termos deste hamiltoniano. Uma delas é a aproximação de *Born-Oppenheimer*, que compara a massa do elétron com a do núcleo e define que a última é muito maior que a primeira, fazendo, assim, $M_I \rightarrow \infty$, transformando o sistema em um problema predominantemente eletrônico, com operador hamiltoniano na forma:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II}.$$

A essência dos diversos métodos de soluções (aproximadas ou não) é tratar corretamente os termos de potencial externos (segundo termo), advindos dos núcleos e os termos de interação entre elétrons (terceiro termo). O termo E_{II} é o termo de interação clássica dos núcleos entre si somado com quaisquer outras contribuições para a energia total do sistema. O que não é um grande problema para a descrição dos elétrons.

Nas próximas seções serão tratadas, as descrições matemáticas dos métodos utilizados para a obtenção dos resultados deste trabalho.

A.1 Tight-Binding para grafeno

O intuito desta seção é apresentar o desenvolvimento tight-binding para a obtenção das curvas de dispersão do grafeno. Uma descrição mais detalhada da presente aproximação é encontrada na ref. [1]

Esta aproximação *tight-binding* considera que os elétrons mais próximos dos seus respectivos núcleos atômicos estão fortemente ligados a eles, e são descritos por seus orbitais atômicos, com níveis de discretos de energia. Em uma estrutura cristalina, os átomos estão arranados em uma estrutura geométrica bem definida, o que leva a uma superposição dos orbitais comuns dos elétrons que orbitam cada átomo. Essa superposição cria um "alargamento" nos níveis de energia, que ficam praticamente contínuos, criando, assim, as chamadas bandas de energia do diagrama de dispersão.

O método *tight-binding* é particularmente útil devido ao fato de permitir expressões analíticas, mesmo que aproximadas, para os autovalores do operador hamiltoniano, permitindo, então, a predição de propriedades da estrutura, a exemplo das curvas de tensão x corrente estudadas por esse trabalho.

Antes de se obter as equações de dispersão para o grafeno, deve-se encontrar funções de onda que representam o sistema composto pela célula unitária. Sabe-se que a ideia principal do modelo *tight-binding* é construir uma função de onda que satisfaça o teorema de *Bloch*,

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r}), \quad (\text{A.2})$$

e que descreva bem as características dos elementos em questão. Em 1928, *Bloch* propôs construir funções de onda em termos de combinações lineares de orbitais atômicos. Para o grafeno, a função de onda *tight-binding* seria uma combinação linear de duas funções de onda que representariam os dois átomos da célula unitária Fig. 1.2 e teria a forma

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = C_A \Phi_A(\vec{k}, \vec{r}) + C_B \Phi_B(\vec{k}, \vec{r}). \quad (\text{A.3})$$

Em que $\Phi_A(\vec{k}, \vec{r})$ e $\Phi_B(\vec{k}, \vec{r})$ são as funções de onda de todos os átomos do tipo A e B , respectivamente, \vec{k} é o vetor que localiza o ponto no espaço recíproco no qual estamos interessados e \vec{r} é o vetor que localiza o ponto no espaço real. Em geral, as constantes C_A e C_B são funções de \vec{k} e não dependem de \vec{r} , sendo que os orbitais atômicos, $\Phi_A(\vec{k}, \vec{r})$ e $\Phi_B(\vec{k}, \vec{r})$, são funções previamente conhecidas,

$$\Phi_A(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_j})} \phi(\vec{r} - \vec{R}_{A_j}) \quad (\text{A.4})$$

$$\Phi_B(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{B_j})} \phi(\vec{r} - \vec{R}_{B_j}), \quad (\text{A.5})$$

e satisfazem o teorema de *Bloch* Eq.(A.2), uma vez que

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{r} + \vec{R}_{A_l}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_j})} \phi(\vec{r} + \vec{R}_{A_l} - \vec{R}_{A_j}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_j})} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_l})} \cdot e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_l})} \phi(\vec{r} - (\vec{R}_{A_j} - \vec{R}_{A_l})) \\ &= e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_l})} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{A_j} - \vec{R}_{A_l})} \phi(\vec{r} - (\vec{R}_{A_j} - \vec{R}_{A_l})) \\ &= e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_l})} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_m}} \phi(\vec{r} - \vec{R}_{A_l}) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_l}} \phi(\vec{r}). \end{aligned}$$

As somas são dadas sobre as N células unitárias da rede, sendo os átomos A e B , de cada célula unitária, localizados pelos vetores \vec{R}_{A_j} e \vec{R}_{B_j} respectivamente. ϕ são funções ortonormais e altamente localizadas, de forma que decaiam rapidamente à zero quando afastadas do ponto central \vec{R}_j .¹

¹Esta classe de funções é conhecida como funções de Wannier

As funções de Bloch devem satisfazer condições de contorno pediódicas, uma vez que, a partir da Eq.(A.2),

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}) &= \Psi(\vec{r} + \vec{S}) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{S}}\Psi(\vec{r}) \\ \therefore e^{i\vec{k}\cdot\vec{S}} &= 1.\end{aligned}\tag{A.6}$$

Para tanto, deve-se definir os valores permitidos para \vec{k} . O grafeno é uma estrutura de Bravais bidimensional. Isso significa que o vetor da rede recíproca tem a forma $\vec{k} = k_x\hat{i} + k_y\hat{j}$ e que o vetor que localiza um sítio S na rede, tem a forma $\vec{S} = a\hat{i} + a\hat{j}$. Impondo condições periódicas, Eq.A.6, temos que

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = (k_x\hat{i} + k_y\hat{j}) \cdot (a\hat{i} + a\hat{j}) = ak_x + ak_y$$

logo

$$\begin{aligned}e^{\vec{k}\cdot\vec{R}} &= e^{(ak_x+ak_y)} = 1 \\ e^{\vec{k}\cdot\vec{R}} &= \cos(ak_x + ak_y) + i \sin(ak_x + ak_y) = 1.\end{aligned}$$

Que só é satisfeito quando

$$\begin{aligned}k_x &= n\frac{2\pi}{a} \\ k_y &= n\frac{2\pi}{a},\end{aligned}$$

com $n = 0, 1, 2, 3, \dots, N_0 - 1$.

Uma vez conhecida a função de Bloch, que representará a célula unitária do grafeno, pode-se encontrar a equação de dispersão resolvendo a equação de Schrödinger (Eq.(A.1)), utilizando a função de onda proposta na eq.A.3, ficando com

$$HC_A\Phi_A(\vec{k}, \vec{r}) + HC_B\Phi_B(\vec{k}, \vec{r}) = E(k)C_A\Phi_A(\vec{k}, \vec{r}) + E(k)C_B\Phi_B(\vec{k}, \vec{r}).$$

Retirando os índices (\vec{k}, \vec{r}) por pura conveniência e multiplicando por Φ_A^* e Φ_B^* , separadamente, nos leva à duas equações:

$$\begin{aligned} C_A \Phi_A^* H \Phi_A + C_B \Phi_A^* H \Phi_B &= E(k) C_A \Phi_A^* \Phi_A + E(k) C_B \Phi_A^* \Phi_B, \\ C_A \Phi_B^* H \Phi_A + C_B \Phi_B^* H \Phi_B &= E(k) C_A \Phi_B^* \Phi_A + E(k) C_B \Phi_B^* \Phi_B, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

as quais podem ser integradas por todo o espaço, produzindo as integrais que nos permitirão encontrar os elementos de matriz do operador hamiltoniano (H_{ij}) e as integrais que descrevem a superposição das funções de onda (S_{ij}). Temos, com isso,

$$\begin{aligned} C_A H_{AA} + C_B H_{AB} &= E(k) C_A S_{AA} + E(k) C_B S_{AB} \\ C_A H_{BA} + C_B H_{BB} &= E(k) C_A S_{BA} + E(k) C_B S_{BB}, \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

com

$$H_{ij} = \int_{\Lambda} \Phi_i^* H \Phi_j d\vec{r} \quad (\text{A.9})$$

$$S_{ij} = \int_{\Lambda} \Phi_i^* \Phi_j d\vec{r}. \quad (\text{A.10})$$

Resolvendo A.8 para C_A e C_B , temos

$$\begin{aligned} C_A [H_{AA} - E(k) S_{AA}] &= C_B [E(k) S_{AB} - H_{AB}] \\ C_A [H_{BA} - E(k) S_{BA}] &= C_B [E(k) S_{BB} - H_{BB}] \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

O fato dos átomos A e B serem do mesmo elemento leva a $H_{AA} = H_{BB}$ e que as integrais de superposição devam ter o mesmo valor, ou seja $S_{AA} = S_{BB}$. Além disso, sabe-se que o operador hamiltoniano é hermitiano. Isso implica que $H_{BA} = H_{AB}^*$ e $S_{BA} = S_{AB}^*$, transformando A.8 em

$$\begin{aligned} C_A [H_{AA} - E(k) S_{AA}] &= C_B [E(k) S_{AB} - H_{AB}] \\ C_A [H_{AB}^* - E(k) S_{AB}^*] &= C_B [E(k) S_{AA} - H_{AA}]. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Resolvendo o sistema A.12, ficamos com

$$E(k)^{\pm} = -\frac{E_0(\vec{k}) + \sqrt{E_0(\vec{k})^2 - 4(S_{AA}(\vec{k})^2 - |S_{AB}(\vec{k})|^2)(H_{AA}(k)^2 - |H_{AB}(\vec{k})|^2)}}{2(S_{AA}(\vec{k})^2 - |S_{AB}(\vec{k})|^2)}, \quad (\text{A.13})$$

sendo

$$E_0(\vec{k}) = 2H_{AA}(\vec{k})S_{AA}(\vec{k}) - S_{AB}(k)H_{AB}^*(\vec{k}) - H_{AB}(\vec{k})S_{AB}^*(\vec{k}). \quad (\text{A.14})$$

Considerando apenas a interação com os primeiros vizinhos, notamos que para um átomo do tipo A há 3 vizinhos do tipo B . De forma que o orbital p_z do A e de seus 3 vizinhos se superpõem levando á um valor diferente de zero, e se anulando para os átomos mais distantes. Podendo simplificar os termos

$$\begin{aligned} H_{AA}(\vec{k}) &= \left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 \sum_i \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{A_i}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{A_j}} \underbrace{\int_{\Lambda} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{A_i}) H \phi(\vec{r} - \vec{R}_{A_j}) dr}_{E_{2p}\delta_{ij}} \\ H_{AA}(\vec{k}) &= E_{2p}. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

da mesma forma, as matrizes de superposição podem ser simplificadas devido ao fato de que as funções de Wannier são ortonormais. Dessa forma

$$\int_{\Lambda} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{A_j}) \phi(\vec{r} - \vec{R}_{A_j}) dr = 1. \quad (\text{A.16})$$

Fazendo com que

$$\begin{aligned} S_{AA}(\vec{k}) &= \int_{\Lambda} \Phi_A^* \Phi_A dr \\ S_{AA}(\vec{k}) &= \left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 \sum_i \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{A_i}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{A_j}} \underbrace{\int_{\Lambda} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{A_i}) \phi(\vec{r} - \vec{R}_{A_j}) dr}_{\delta_{ij}} \\ S_{AA}(\vec{k}) &= 1. \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Dessa forma, podemos reduzir (A.13) em

$$E(k)^\pm = -\frac{E_0(\vec{k}) + \sqrt{E_0(\vec{k})^2 - 4(1 - |S_{AB}(\vec{k})|^2)(E_{2p}^2 - |H_{AB}(\vec{k})|^2)}}{2(1 - |S_{AB}(\vec{k})|^2)} \quad (\text{A.18})$$

$$E_0(\vec{k}) = 2E_{2p} - S_{AB}(k)H_{AB}^*(\vec{k}) - H_{AB}(\vec{k})S_{AB}^*(\vec{k}). \quad (\text{A.19})$$

Tomamos, agora, características dos cálculos *ab-initio* para a dispersão do grafeno. Tais cálculos mostram que para pequenos valores de energia, próximos ao nível de fermi (ϵ_f), as bandas de condução (π^*) e de valência (π) possuem uma curva linear ² e de mesma simetria, contudo, uma sendo a imagem espelhada da outra. Como mostra a Fig.1.4. Tal propriedade

²Em contraste com a curva parabólica de semicondutores convencionais.

de simetria, é conhecida como *simetria elétron-buraco*. Devido à ela, elétrons e buracos nesta região possuem características bem semelhantes no equilíbrio, tais como densidade de estados, velocidade de grupo e densidade de portadores [44].

Matematicamente, essa propriedade impõe que a equação deva possuir a mesma simetria, ou seja, a função $-f(x)$ deve ser "imagem refletida" de $+f(x)$. Que é a simetria da função $\pm\sqrt{f(x)}$ (Fig.(A.1)). A partir da análise de eq.(A.18) constatamos que o termo $S_{AB}(\vec{k})$ deve sumir, a fim de se obter apenas o termo no radical.

As curvas de dispersão são tomadas em relação à uma energia de referência que, na prática, é escolhida como sendo ϵ_f , que na maioria dos casos é deslocado para zero. Como o único parâmetro livre nas equações é E_{2p} , o identificamos como sendo ϵ_f e trazemos para zero como referência. Matematicamente temos:

$$\begin{aligned}
 E(k)^\pm &= \frac{2E_{2p} \pm \sqrt{4E_{2p}^2 - 4E_{2p}^2 + 4|H_{AB}(\vec{k})|^2}}{2} \\
 E(k)^\pm &= E_{2p} \pm \sqrt{|H_{AB}(\vec{k})|^2} \\
 E(k)^\pm &= E_{2p} \pm \sqrt{H_{AB}(\vec{k})H_{AB}^*(\vec{k})} \\
 E(k)^\pm &= \pm\sqrt{H_{AB}(\vec{k})H_{AB}^*(\vec{k})}.
 \end{aligned} \tag{A.20}$$

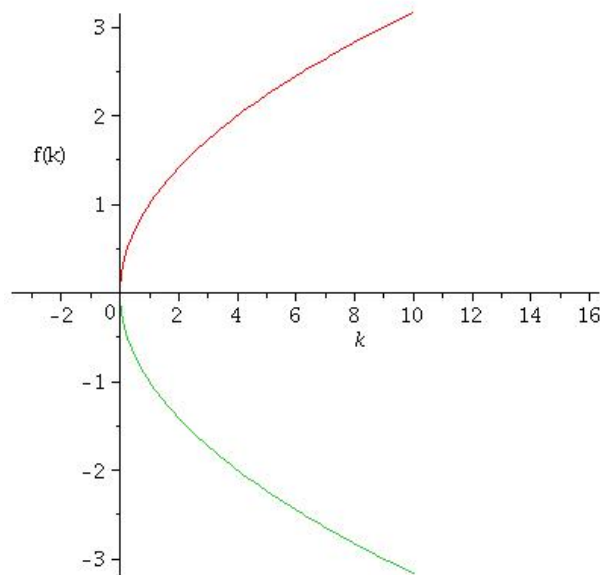


Figura A.1: Simetria da função $\sqrt{f(x)}$

O passo final, é calcular os elementos de matriz H_{AB} . Isso pode ser alcançado utilizando a

Eq.(A.9).

$$\begin{aligned}
 H_{AB} &= \int_{\Lambda} \Phi_A^* H \Phi_B \\
 &= \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \right) \sum_j^N \sum_s^N e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{A_j} - \vec{R}_{B_s})} \underbrace{\int_{\Lambda} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{A_j}) H \phi(\vec{r} - \vec{R}_{B_s}) dr}_{\gamma}.
 \end{aligned}$$

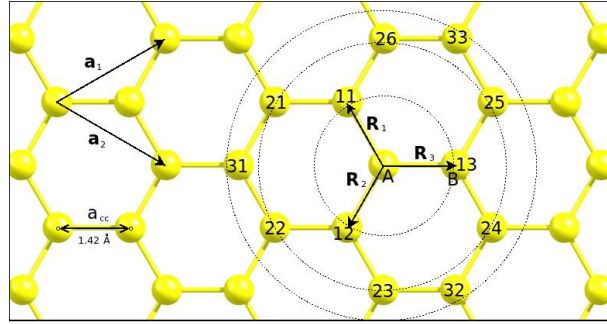


Figura A.2: Primeiros vizinhos ao átomo A, da célula unitária do grafeno.

O resultado da integral nos dá o valor da superposição entre o átomo A e seus primeiros vizinhos. *A priori* seu resultado depende de qual vizinho estamos analisando. Contudo ela possui uma dependência radial, o que implica que os resultados são os mesmos para cada vizinho próximo, uma vez que eles estão dispostos radialmente simétricos. Por isso, podemos substituí-la por uma constante chamada de *constante de superposição* (γ) que, na prática, é ajustado por métodos mais precisos. Seu valor fica em torno de 2,75 eV. A soma em s representa a soma sobre os primeiros vizinhos. Fazendo $(\vec{R}_{A_j} - \vec{R}_{B_s}) = \vec{R}_m$, identificando esse vetor como a distância entre o vizinho B_s e o átomo A_j da célula unitária, ficamos com

$$\begin{aligned}
 H_{AB} &= \gamma \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \right) \underbrace{\sum_j^N}_{=N} \sum_{m=1}^3 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \\
 &= \gamma e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_3}.
 \end{aligned}$$

que multiplicando por seu complexo conjugado, utilizando fórmula de Euler ($e^{i\varphi} + e^{i\varphi} = 2 \cos(\varphi)$) e usando um pouco de algebrismo nos dá

$$\begin{aligned}
 H_{AB} H_{AB}^* &= \gamma^2 (3 + 2 \cos[\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)] + 2 \cos[\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_3)] \\
 &\quad + 2 \cos[\vec{k} \cdot (\vec{R}_2 - \vec{R}_3)]),
 \end{aligned} \tag{A.21}$$

Os vetores \vec{R}_i podem ser obtidos a partir da Fig.A.2. Que são:

$$\vec{R}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{3}\hat{i}, \quad \vec{R}_2 = -\frac{a\sqrt{3}}{3}\hat{i} - \frac{a}{2}\hat{j}, \quad \vec{R}_3 = -\frac{a\sqrt{3}}{3}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j} \quad (\text{A.22})$$

de forma que

$$\begin{aligned} \vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2) &= k_x \frac{a\sqrt{3}}{2} + k_y \frac{a}{2} \\ \vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_3) &= k_x \frac{a\sqrt{3}}{2} - k_y \frac{a}{2} \\ \vec{k} \cdot (\vec{R}_2 - \vec{R}_3) &= ak_y \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)) &= 2 \cos\left(k_x \frac{a\sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right) - 2 \sin\left(k_x \frac{a\sqrt{3}}{2}\right) \sin\left(k_y \frac{a}{2}\right) \\ 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_3)) &= 2 \cos\left(k_x \frac{a\sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right) + 2 \sin\left(k_x \frac{a\sqrt{3}}{2}\right) \sin\left(k_y \frac{a}{2}\right) \\ 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{R}_2 - \vec{R}_3)) &= 2 \cos(ak_y) = 4 \cos^2\left(\frac{a}{2}\right) - 2 \end{aligned}$$

que substituindo na eq.(A.21) e esta ultima na eq.(A.20) finalmente nos dá a equação de dispersão para o grafeno:

$$E(k)^\pm = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(k_x \frac{a\sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(k_y \frac{a}{2}\right)}.$$

Em que + (-) representa a curva para a banda de condução (valência). Esta equação é particularmente importante pois dela podemos inferir o comportamento de diversas propriedades físicas do grafeno, sem a necessidade de cálculos complexos a exemplo de métodos *ab-initio*. No case de se relaxar a simetria elétron-buraco, temos:

$$E(k)^\pm = \pm \frac{\gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(k_x \frac{a\sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(k_y \frac{a}{2}\right)}}{1 \mp s_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(k_x \frac{a\sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(k_y \frac{a}{2}\right)}}.$$

A.2 DFT

A.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Considerando um problema de N elétrons, sendo \vec{r}_i o vetor posição do i -ésimo elétron. Temos dois teoremas.

Teorema A.1 *O potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.*

O hamiltoniano do sistema é definido se o potencial for conhecido. Como há uma relação entre a densidade eletrônica e esse potencial, a função de onda para o estado fundamental está diretamente relacionado com a densidade eletrônica deste estado. Então a função de onda do sistema (Ψ) e todos os observáveis, também são funcionais de ρ_0 , uma vez que o próprio ρ_0 carrega tais informações. Logo, ao resolver o problema para a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, substitui-se um problema de $3N$ variáveis à um problema de apenas 3 variáveis espaciais.

Para provar esse teorema, consideramos ψ como o estado fundamental do sistema, que é caracterizado por um hamiltoniano \hat{H} , com um potencial externo $v(\vec{r})$. Supondo que exista outro potencial externo $v(\vec{r}')$, gerando \hat{H}' e outro estado fundamental ψ' . Suponhamos que os dois potenciais levem à mesma densidade $\rho(\vec{r})$, utilizando o teorema variacional, temos que

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle \\ E' &= \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle \\ \Rightarrow &\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Como

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle, \text{ e} \\ \hat{V} &= \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \end{aligned}$$

temos

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^3r \int d^3r_1 \dots \int d^3r_i v(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \int d^3r_{i+1} \dots \int d^3r_N \psi^* \psi \\ &= \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r. \end{aligned}$$

Utilizando em (A.23), fazendo o mesmo para $\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle$ e somando os dois resultados, temos que

$$E + E' < E' + E,$$

que é uma desigualdade falsa. Isso implica que se a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é a mesma, as funções de onda no estado fundamental dão origem à mesma densidade eletrônica $\psi = \psi'$.

Teorema A.2 *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata,*

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{A.24})$$

Para provar o teorema, fazemos

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ &= F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \end{aligned}$$

em que $F[\rho]$ é um funcional válido para qualquer sistema coulombiano e $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ depende do sistema. Da mesma forma, para o estado fundamental temos

$$\begin{aligned} E[\rho_0] &= \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \\ &= F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle, \end{aligned}$$

Aplicando o teorema variacional, temos que

$$\begin{aligned} E[\psi_0] &< E[\psi] \\ F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle &< F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ E[\rho_0] &< E[\rho]. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

de onde temos que a energia do estado fundamental é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$.

Assim, temos o problema descrito em termos da densidade eletrônica, que *a priori* é desconhecida. Contudo, ainda é necessário uma maneira de se obter os operadores dos observáveis físicos em termos das densidades. Por volta de 1965 *Kohn* e *Sham* propuseram substituir o problema original de muitas partículas interagentes por um problema semelhante em que têm-se partículas independentes não interagentes mas com o mesmo $\rho(\vec{r})$ do sistema interagente, submetido à um potencial efetivo V_{KS} . O que acaba por substituir um problema com $3N$ variáveis por um problema de N equações de 3 variáveis.

A.2.2 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham propuseram uma maneira de calcular a estrutura eletrônica a partir da *densidade eletrônica* $E[\rho]$. Para tanto, consideramos a energia total do sistema como sendo a

soma da energia cinética (T) dos elétrons, energia potencial (U) dos elétrons e a energia potencial (V) da interação núcleo-elétron:

$$E = T + U + V. \quad (\text{A.26})$$

De acordo com o *ansatz* de Kohn-Sham, pode-se escrever os termos de E como dependentes da densidade eletrônica do sistema. Dessa forma, para $T = [\rho]$, temos um termo de correlação eletrônica, $T_C[\rho]$, somado ao termo de energia cinética dos elétrons não interagentes, $T_S[\rho]$; para $U = U[\rho]$, devemos levar em consideração o potenciais de troca, $U_x[\rho]$, (*exchange*), a energia de Hatree, $U_H[\rho]$, e o termo de correlação eletrônica, $U_C[\rho]$. Temos, então,

$$\begin{aligned} T &= T[\rho] \\ T &= T_S[\rho] + T_c[\rho] \\ U &= U[\rho] \\ U &= U_H[\rho] + U_x[\rho] + U_C[\rho] \\ E[\rho] &= T_S[\rho] + T_c[\rho] + U_H[\rho] + U_x[\rho] + U_C[\rho] + V[\rho]. \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Da Eq.(A.27), os termos $V[\rho]$, $U_H[\rho]$ e $T_S[\rho]$ são conhecidos e possuem solução exata. Enquanto que os demais não são conhecidos ou não se pode obter uma solução exata e de fácil manipulação para os mesmos. Dessa forma, pode-se reescrever a soma desses últimos como sendo um único fator que descreve a correlação eletrônica e o termo de *exchange* da interação elétron-elétron em um único termo chamado de *termo de troca e correlação*, $E_{xc}[\rho]$. Levando a expressão (A.27) à

$$\begin{aligned} E[\rho] &= S[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho] \\ E[\rho] &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}') + \\ &\quad + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3r + E_{xc}[\rho]. \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Utilizando o teorema variacional, com o vínculo de que a carga eletrônica total seja fixa,

$$\int \rho(\vec{r})d^3r = N,$$

temos que a condição de extremo nos leva à

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d^3r - N \right) \right] = 0$$

, de onde obtêm-se

$$\int \delta\rho \left\{ \frac{\delta T_S}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3r = 0. \quad (\text{A.29})$$

A solução da Eq.(A.29) pode ser obtida ao resolver a equação de Schrödinger de uma partícula com o potencial de Kohn-Sham($v_s[\rho]$), então com as seguintes equações:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s[\rho] \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{A.30})$$

com

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (\text{A.31})$$

Que são as equações de Kohn-Sham.

Dessa forma, conhecendo-se a solução para $\rho(\vec{r})$, pode-se obter os observáveis físicos. A solução para as equações de Kohn-Sham é obtida a partir de métodos auto consistente, no qual é proposto uma densidade eletrônica $\rho^j(\vec{r})$ para se calcular o potencial $v_S(\vec{r})$. Utiliza-se este ultimo nas equações de Kohn-Sham a fim de se calcular a densidade eletrônica final. Finalmente é utilizado um critério de convergência com o intuito de avaliar se o resultado é matematicamente aceitável. Em caso afirmativo, pode-se obter os observáveis físicos. Em caso negativo, utiliza-se esta nova densidade como a suposição da densidade inicial para uma nova iteração do ciclo auto consistente. A Fig.A.3.

Note que o método foi estruturado de forma que as informações acerca do problema de muitos corpos foi condensado no termo E_{xc} . É nele que reside as informações as quais não são de fácil obtenção. Então aproximações se fazem necessárias para introduzir as informações acerca da interação entre as muitas partículas que compõem o sistema.

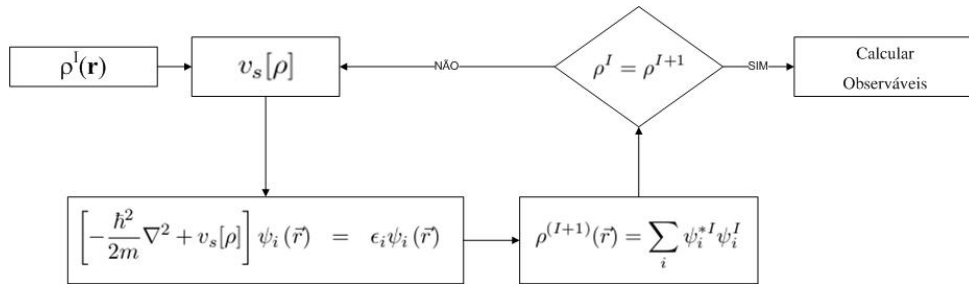


Figura A.3: Esquema para o ciclo autoconsistente, para DFT.

A.3 Aproximações em DFT

A.3.1 Para funcionais de troca e correlação

Aproximação de densidade local (LDA)

A aproximação *LDA*³ leva em consideração afirmações feitas por Khon e Sham, tendo como referências os trabalhos de Thomas-fermi, em que era afirmado que sólidos podem ser considerados como um sistema cujo limite tenderia à um gás homogêneo de elétrons. Dessa forma, pode-se a expressão para o termo de troca e correlação ara a aproximação LDA seria:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \epsilon_{xc}^{homo} \Big|_{\rho \rightarrow \rho(\vec{r})} \quad (\text{A.32})$$

com $\epsilon_{xc}^{homo} = \epsilon_x^{homo} + \epsilon_c^{homo}$. Em que ϵ_i^{homo} é a energia do mais alto orbital molecular ocupado, que pode ser obtidas por métodos de tais como monte Carlo quântico ou teoria de perturbação.

Aproximação generalizada do gradiente (GGA)

Esta aproximação é útil para sistemas onde a densidade eletrônica é não uniforme. Com isso, pode-se expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ em termos de uma correção do modelo *LDA* para densidade eletrônica não uniforme. De acordo com o modelo de Thomas-Fermi, têm-se

$$E_{cx}^{GGA}[\rho] = \int d^3r f^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla(\vec{r})), \quad (\text{A.33})$$

em que o termo $f^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla(\vec{r}))$ deve ser calculado numericamente.

³Do inglês Local Density Approximation

A.3.2 Pseudopotencial

A aproximação de pseudo potencial leva em conta apenas os elétrons das camadas de valência de cada átomo. O pseudo potencial é modelado de forma que represente tão bem quanto possível, o potencial real sentido pelos elétrons. Para isso, se estabelece um raio de corte e procura-se obter um potencial real, acima deste raio de corte.

A.4 NEGF

Uma descrição qualitativa da corrente elétrica no sistema foi apresentada na seção 1.5. Nesta seção será apresentada a fundamentação matemática para os cálculos para encontrar a expressão para a corrente elétrica no sistema estudado por esse trabalho.

Sabendo que a equação de Schrödinger para um sistema não perturbado é

$$\hat{H} |n\rangle = E |n\rangle.$$

E considerando um sistema Reservatório - canal - Reservatório, como o da Fig. xx, temos o seguinte sistema de equações:

$$\begin{bmatrix} H_1 & \tau_1 & 0 \\ \tau_1^\dagger & H_d & \tau_2^\dagger \\ 0 & \tau_2 & H_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_d\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_d\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix} \quad (\text{A.34})$$

Em que H_1 , H_2 representam a hamiltoniana dos eletrodos 1 e 2 isolados do sistema, H_d é hamiltoniana do canal isolado. Os termos τ_i e τ_i^\dagger estão associados ao acoplamento do canal com os eletrodos.

Se impusermos uma perturbação no sistema, a equação de Schrödinger para o sistema tomara a forma

$$E |\psi\rangle = E |\psi\rangle + |\nu\rangle \quad (\text{A.35})$$

$$|\psi\rangle = -[E - H]^{-1} |\nu\rangle \quad (\text{A.36})$$

Definindo

$$[E - H]G(E) = I, \quad (\text{A.37})$$

e identificando $G(E)$ como a função de green do sistema, temos

$$|\psi\rangle = -G(E) |\nu\rangle.$$

Essa função de green nos dá a resposta do sistema para uma perturbação constante na equação de Schrödinger. E na prática é mais fácil encontrar $G(E)$ do que resolver a equação de autovalor. Como um exemplo, sabendo a função de green podemos calcular a função de onda do contato 1 $|\psi_1\rangle$ ou do contato 2 $|\psi_2\rangle$ sabendo a função de onda do canal $|\psi_d\rangle$, a partir da eq.(A.40). Que é:

$$\begin{aligned} \tau_2 |\psi_d\rangle + H_2 |\psi_d\rangle &= E |\psi_2\rangle \\ |\psi_2\rangle &= [E - H_2]^{-1} \tau_2 |\psi_d\rangle \\ |\psi_2\rangle &= [E - H_2]^{-1} \tau_2 |\psi_d\rangle \\ |\psi_2\rangle &= g_2 \tau_2 |\psi_d\rangle \end{aligned} \tag{A.38}$$

da mesma forma, para $|\psi_1\rangle$ temos

$$|\psi_1\rangle = g_1 \tau_1 |\psi_d\rangle \tag{A.39}$$

sendo

$$g_1 = [E - H_1]^{-1}$$

e

$$g_2 = [E - H_2]^{-1},$$

as funções de green dos contatos 1 e 2 isolados do sistema.

Como estamos considerando sistemas infinitos, teremos duas soluções para as funções de green, a retardada e adiantada. A primeira (denotada por G ou G^R), representa a onda que sai do contato enquanto que a segunda (G^\dagger ou G^R) representa a onda que entra no contato. Matematicamente a diferença entre elas dada pelo sinal de uma pequena parte imaginária acrescentada ao termo da energia. E suas soluções podem ser alcançadas tomando o limite quando essa parte imaginária tende a zero.

Queremos agora, encontrar a função de Green que nos permitam descrever as funções de onda no interior do canal. Para tanto, partimos da definição da função de green eq.(A.37) na forma matricial, levando em conta g_1 e g_2 ,

$$\begin{bmatrix} [E - H_1] & -\tau_1 & 0 \\ -\tau_1^\dagger & [E - H_d] & -\tau_2^\dagger \\ 0 & -\tau_2 & [E - H_2] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_1 & G_{1d} & G_{12} \\ G_{d1} & G_d & G_{12} \\ G_{21} & G_{2d} & G_2 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{bmatrix}, \tag{A.40}$$

podemos obter

$$[E - H_1]G_{1d} - \tau_1 G_d = 0 \quad (\text{A.41})$$

$$-\tau_1^\dagger G_{1d} + [E - H_d]G_d - \tau_2^\dagger G_{2d} = I \quad (\text{A.42})$$

$$-\tau_2 G_d + [E - H_2]G_{2d} = 0 \quad (\text{A.43})$$

de (A.41) e (A.43) tiramos

$$G_{1d} = [E - H_1]^{-1} \tau_1 G_d = g_1 \tau_1 G_d \quad (\text{A.44})$$

$$G_{2d} = [E - H_2]^{-1} \tau_2 G_d = g_2 \tau_2 G_d, \quad (\text{A.45})$$

que substituindo em (A.42) nos dá

$$-\tau_1^\dagger g_1 \tau_1 G_d + [E - H_d]G_d - \tau_2^\dagger g_2 \tau_2 G_d = I, \quad (\text{A.46})$$

que pode ser simplificada se definirmos

$$\Sigma_1 \equiv \tau_1^\dagger g_1 \tau_1 \quad (\text{A.47})$$

$$\Sigma_2 \equiv \tau_2^\dagger g_2 \tau_2. \quad (\text{A.48})$$

Ficamos, então, com

$$[-\Sigma_1 + [E - H_d] - \Sigma_2]G_d = I,$$

que leva à

$$G_d = [[E - H_d] - (\Sigma_1 + \Sigma_2)]^{-1}. \quad (\text{A.49})$$

Que é a função de green que descreve o canal. Note que o efeito de adicionar os contatos ao canal é adicionar duas matrizes de autoenergia Σ_1 e Σ_2 à hamiltoniana. Deve-se atentar ao fato de que este procedimento só deve ser efetuado para calcular a função de green do canal, não podendo ser estendido para o cálculo dos autovalores a partir da equação de Schrödinger propriamente dita.

De posse, agora da função que descreve o canal, podemos encontrar a função que nos dá todas as soluções da equação de Schrödinger dada uma perturbação. Note que para uma perturbação v , que leva à um estado perturbado $|\nu\rangle$, têm-se duas possíveis funções de onda como solução. Uma retardada ($|\psi^R\rangle$), que é a onda que sai da região de estudo e a adiantada que é a onda que entra ($|\psi^A\rangle$) na região de estudo.

$$|\psi^R\rangle = -G|\nu\rangle \quad (\text{A.50})$$

$$|\psi^A\rangle = -G^\dagger|\nu\rangle. \quad (\text{A.51})$$

fazendo a diferença dessas duas equações e definindo

$$[G - G^\dagger] = -iA, \quad (\text{A.52})$$

encontramos⁴

$$[|\psi^R\rangle - |\psi^A\rangle] = -iA|\nu\rangle \quad (\text{A.53})$$

que é uma solução da equação de Schrödinger perturbada.⁵ Isso implica que

$$|\psi\rangle = A|\nu\rangle$$

é solução da equação de Schrödinger para qualquer estado perturbado $|\nu\rangle$.

Partindo da expressão da função de Green expandida em suas bases

$$G = [E - H]^{-1} = \int_k \frac{|k\rangle \langle k|}{E + i\eta - \epsilon_n} dk \quad (\text{A.54})$$

$$G^\dagger = [E - H]^{-1} = \int_k \frac{|k\rangle \langle k|}{E - i\eta - \epsilon_n} dk \quad (\text{A.55})$$

substituindo (A.54) e (A.55) em (A.52), temos

$$A = \int_k dk |k\rangle \langle k| \frac{2\eta}{(E - \epsilon_k)^2 + \eta^2},$$

que, tomando o limite para $\eta \rightarrow \infty$, nos dá

$$\begin{aligned} A &= 2\pi \int_k k \delta(E - \epsilon_k) |k\rangle \langle k| \\ A &= 2\pi D(E) |k\rangle \langle k|. \end{aligned} \quad (\text{A.56})$$

Na qual $D(E)$ é a densidade de estados. Note que a equação (A.56) mostra que a função espectral dá todas as soluções para a equação de Schrödinger. O conhecimento da função espectral, é importante para o cálculo da matriz densidade de carga que é essencial para o cálculo da corrente no interior do canal.

Antes do cálculo dessa matriz, precisa-se saber como descrever o movimento dos elétrons saindo de um contato em direção ao outro. Quando o sistema se encontra fora do equilíbrio (mantido devido à uma diferença de potenciais químicos entre os eletrodos, por exemplo), um dos eletrodos injeta elétrons no canal. Tais elétrons são representados por uma onda incidente

⁴com $i^2 = -1$

⁵De fato, $H [|\psi^R\rangle - |\psi^A\rangle] = E [|\psi^R\rangle - |\psi^A\rangle] \Rightarrow [H - E][G - G^\dagger]|\nu\rangle = [I - I]|\nu\rangle = 0$

no canal com uma dada energia ⁶. Isso significa que se considerarmos o eletrodo 1⁷ desconectado do sistema, um elétron que viaja ao longo de seu comprimento seria representado por uma onda $|\psi_{1,n}\rangle$ que seria totalmente refletida ao fim do trajeto.

Podemos calcular a função de onda do sistema inteiro devido à onda advinda do contato 1, considerando que esta onda seria a soma desta onda refletida com a resposta retardada do sistema $|\psi^R\rangle$, ou seja,

$$|\psi_{1,n}\rangle + |\psi^R\rangle.$$

Substituindo essa suposição na equação de Schrödinger temos

$$H_{tot} (|\psi_{1,n}\rangle + |\psi^R\rangle) = E (|\psi_{1,n}\rangle + |\psi^R\rangle) \quad (\text{A.57})$$

em que H_{tot} representaria todos os operadores aplicados sobre a função de onda.

$$H_{tot} = H_1 + \tau_1 + H_d + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger + H_2 + \tau_2.$$

Ao ser aplicado H_{tot} à soma da equação (A.57), os únicos termos que sobrevivem ao serem aplicados à função refletida são os termos que descrevem a energia e a interação sobre o contato 1 vinda do canal, que são $H_1 |\psi_{1,n}\rangle = E |\psi_{1,n}\rangle \tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle$. Reduzindo (A.57) à

$$\begin{aligned} \tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle + H_{tot} |\psi^R\rangle &= E |\psi^R\rangle \\ |\psi^R\rangle &= G\tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle, \end{aligned}$$

que é a função de onda do sistema, dada a injeção de elétron advindos dos eletrodos em seu interior. O que representa a resposta do sistema dado uma perturbação $\tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle$.

Considerando que a região espalhadora só possui o $|\psi_d\rangle$, temos

$$|\psi_d\rangle = G_d\tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle, \quad (\text{A.58})$$

da mesma forma, usando a equação (A.38), temos

$$|\psi_2\rangle = g_2\tau_2 G_d\tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle. \quad (\text{A.59})$$

A equação para $|\psi_1\rangle$ deve levar em conta a existência de $|\psi_{1,n}\rangle$ o que leva a adição deste termo sobre a equação (A.39), ficando com

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= |\psi_{1,n}\rangle + g_1\tau_1 G_d\tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle \\ |\psi_2\rangle &= (1 + g_1\tau_1 G_d\tau_1^\dagger) |\psi_{1,n}\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.60})$$

⁶por um determinado número quântico

⁷Não há motivo especial para a escolha deste eletrodo.

O conhecimento dessas equações nos permite inferir o comportamento do sistema com respeito à injeção de elétrons no canal.

Finalmente, para conhecer a corrente elétrica como quantidade física, que atravessa o material, encontraremos a matriz que representa a densidade de carga no canal, cuja definição é

$$\rho = \sum_k f(E_k, \mu) |\psi_k\rangle \langle \psi_k|, \quad (\text{A.61})$$

na qual a soma é feita sobre todos os estados de ocupação da função $f(E_k, \mu)$, identificada como a função de distribuição de *Fermi-Dirac*

$$f(E_k, \mu) = [1 + e^{\beta(E_k - \mu)}]^{-1},$$

que representa a maneira com que o reservatório preenche os estados no interior do canal dada um valor de energia E_k mantido à um potencial químico μ .

Primeiro, consideramos a função de onda no canal, levamos em conta a onda vinda do contato 1

$$|\psi_d\rangle = G_d \tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle \rightarrow \langle \psi_d| = \langle \psi_{1,n}| \tau_1 G_d^\dagger \quad (\text{A.62})$$

e fazendo a troca [45]

$$\sum_k f(k) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) \quad (\text{A.63})$$

temos

$$\rho = \int_{-\infty}^{\infty} D(E) f(E, \mu) dE |k\rangle \langle k| \quad (\text{A.64})$$

substituindo (A.62) na equação anterior temos

$$\begin{aligned} \rho &= \int_{-\infty}^{\infty} f(E, \mu) dE G_d \tau_1^\dagger \left[\underbrace{\sum_k D(E) |\psi_{1,k}\rangle \langle \psi_{1,k}|}_{\frac{a_1}{2\pi}} \right] \tau_1 G_1^\dagger \\ \rho &= \int_{-\infty}^{\infty} f(E, \mu) dE G_d \tau_1^\dagger \frac{a_1}{2\pi} \tau_1 G_1^\dagger. \end{aligned}$$

Definindo

$$\Gamma_1 \equiv \tau_1^\dagger a_1 \tau_1 = i \left[\Sigma - \Sigma^\dagger \right], \quad (\text{A.65})$$

temos que a densidade de carga no canal devido ao contato 1 seria

$$\rho_{d1} = \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu) G_d \Gamma_1 G_d^\dagger.$$

Ao fazer o mesmo considerando o contato 2, temos uma expressão semelhante. A equação para a densidade de carga do canal⁸, considerando o sistema todo é dada por

$$\rho = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \sum_{i=1}^2 f(E, \mu_i) G_d \Gamma_i G_d^\dagger.$$

Que é uma das quantidade físicas procuradas quando se trata de problemas fora do equilíbrio.

Como uma etapa final, precisamos da corrente de probabilidade para deduzir a expressão da corrente elétrica. Sabe-se que a probabilidade de se encontrar o elétron no dispositivo, por

$$\sum_i |\psi_i|^2,$$

é conservada. Isso implica que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_i |\psi_i|^2 \right] &= 0 \\ &= \sum_i \frac{\partial}{\partial t} [\langle \psi | i \rangle \langle i | \psi \rangle] \\ &= \sum_i \left[\frac{\partial \langle \psi | i \rangle}{\partial t} \langle i | \psi \rangle + \langle \psi | i \rangle \frac{\partial \langle i | \psi \rangle}{\partial t} \right] \\ &= \sum_i \left[\frac{i}{\hbar} \langle \psi | H | i \rangle \langle i | \psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \psi | i \rangle \langle i | H | \psi \rangle \right] \end{aligned}$$

como

$$\sum_i |i\rangle \langle i| \psi\rangle = |\psi_d\rangle,$$

temos

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_i |\psi_i|^2 \right] = \frac{i}{\hbar} [\langle \psi | H | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | H | \psi \rangle].$$

Neste ponto, os operadores em questão são os hamiltoniano do canal somado com os operadores que representam os acoplamentos dos contatos com o canal (segunda coluna da matriz em (A.40)):

$$H = H_d + \tau_1 + \tau_2$$

⁸Multiplicado por um fator de 2 devido ao spin.

, o que leva à

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_i |\psi_i|^2 \right] &= \frac{i}{\hbar} [\langle \psi | [H_d + \tau_1 + \tau_2] | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | [H_d + \tau_1 + \tau_2] | \psi \rangle .] \\
 &= \frac{i}{\hbar} \left\{ \left[\langle \psi_1 | \tau_1 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_1^\dagger | \psi_1 \rangle \right] + \left[\langle \psi_2 | \tau_2 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_2^\dagger | \psi_2 \rangle \right] \right\} \\
 &= \frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^2 \left[\langle \psi_j | \tau_j | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_j^\dagger | \psi_j \rangle \right] \tag{A.66}
 \end{aligned}$$

em que

$$I_j = \frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^2 \left[\langle \psi_j | \tau_j | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_j^\dagger | \psi_j \rangle \right] \tag{A.67}$$

que é a corrente de probabilidade para o elétron ser encontrado no canal advindo do contato j . Podemos encontrar a corrente elétrica multiplicando a carga elétrica $-e$ pela expressão anterior. Levando à

$$I_j = -\frac{ie}{\hbar} \sum_{j=1}^2 \left[\langle \psi_j | \tau_j | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_j^\dagger | \psi_j \rangle \right]. \tag{A.68}$$

Embora tenhamos encontrado a expressão para a corrente elétrica na eq. (A.68), esta não se torna prática para resolver os problemas de transporte. Precisamos encontrá-la em termos das matrizes definidas no desenvolvimento do texto. Para isso, considerando os elétrons incidente do terminal 1 em direção ao 2

$$I_{2,1} = -\frac{ie}{\hbar} \left[\langle \psi_2 | \tau_2 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_2^\dagger | \psi_2 \rangle \right]. \tag{A.69}$$

substituindo as expressões (A.58) e (A.59) na anterior e tratando termo a termo, temos

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_2 | \tau_2 | \psi_d \rangle &= \langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \tau_2^\dagger g_2^\dagger \tau_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \\
 \langle \psi_d | \tau_2^\dagger | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \tau_2^\dagger g_2^\dagger \tau_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \\
 \langle \psi_2 | \tau_2 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_2^\dagger | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \underbrace{\tau_2^\dagger [g_2^\dagger - g_2] \tau_2}_{i\Gamma_2} G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \\
 &= i \langle \psi_2 | \tau_1 G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_d \rangle .
 \end{aligned}$$

Substituindo a subtração da equação anterior em (A.69) temos

$$I_{2,1} = \frac{e}{\hbar} \langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle . \tag{A.70}$$

Integrando sobre a energia e somando sobre todos os modos que o reservatório 1 pode preencher o canal, temos

$$\begin{aligned}
 I_{2,1} &= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) D(E) \sum_n \langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \\
 &= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) D(E) \sum_{n,m} \langle \psi_{1,n} | \tau_1 | m \rangle \langle m | G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \\
 &= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \times \\
 &\quad \times \sum_m \langle m | G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger \left[\sum_m D(E) | \psi_{1,n} \rangle \langle \psi_{1,n} | \right] \tau_1 | m \rangle \\
 &= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_m \langle m | G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger \frac{a_1}{2\pi} t_1 | m \rangle \\
 &= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_m \langle m | G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \underbrace{\tau_1^\dagger a_1 t_1}_{\Gamma_1} | m \rangle \\
 &= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_m \langle m | G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \Gamma_1 | m \rangle \\
 &= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \text{Tr} \left[G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \Gamma_1 \right].
 \end{aligned} \tag{A.71}$$

Temos, então que a corrente que entra para o eletrodo 2 é

$$I_{2,1} = \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) f(E, \mu_1) dE. \tag{A.72}$$

em que $T(E)$ é a transmitância.

Finalmente, a corrente total que atravessa o sistema é a soma das correntes que saem do eletrodo 1 e entra no eletrodo 2. Fazendo os cálculos para o eletrodo 1, encontramos uma equação semelhante, mas com o sinal trocado. O que finalmente nos leva à equação para a corrente elétrica no dispositivo dados as interações com os dois eletrodos.

$$I = \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) [f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)] dE. \tag{A.73}$$

Apêndice B

Programas Utilizados

B.1 Simulação

Para a obtenção dos resultados, utilizou-se do método SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), que é um método de cálculo [46], [47] já implementado na forma de um software que permite o cálculo da dinâmica molecular e estrutura eletrônica, via primeiros princípios. O método utiliza-se do formalismo DFT para prever propriedades tais como estrutura de bandas, densidades de estados, novas posições de equilíbrio (relaxadas), forças e stresses entre átomos, densidade de elétrons, autovalores da hamiltoniana de Kohn-Sham, dentre outros.

As implementações mais recentes¹ já trazem incorporados no código fonte, um módulo de transporte eletrônico chamado *Transiesta*. Tal módulo permite o cálculo de transporte, utilizando-se resultados do próprio siesta para os parâmetros de entrada no método NEGF para o cálculo do transporte eletrônico.

O software é livre para o público acadêmico e seu código fonte está disponível em www.icmab.es/siesta, mediante o preenchimento de um formulário, que será avaliado junto aos desenvolvedores.

Pode-se compilar o código em sistemas preferencialmente UNIX, sendo que os resultados obtidos com esse trabalho foram extraídos de simulações que rodaram em máquinas baseadas no sistema MacOS e Ubuntu Linux. Têm-se, também, a opção de se compilar uma versão com

¹A partir da SIESTA-3.0-b, lançada em 30/09/2009 e SIESTA-3.1, de 26/08/2011

processamento paralelo, ideal para clusters.

B.2 Geometria e gráficos

Para a modelagem geométrica das nanofitas de carbono e plotagem dos gráficos, utilizou-se de rotina o software chamado *Octave*² e para a visualização das estruturas em 3D, utilizou-se os aplicativos GDIS³ e Jmol⁴, ambos softwares livres baseados em sistemas UNIX, além de diversas rotinas em shellscript⁵ para automatizar certas tarefas, tais como fazer o loop de tensões para o cálculo de características IV.

²Software livre que pode ser instalado em sistemas unix

³<http://gdis.sourceforge.net/>

⁴<http://jmol.sourceforge.net/>

⁵Scripts com programação baseada em comandos UNIX.

Referências Bibliográficas

- [1] José David M. Viana, Adalberto Fazzio, Sylvio Canuto, *Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional*, Livraria Da Física, São Paulo (2004), ISBN 8588325160, 9788588325166
- [2] Joanna Maria Ramos, Antônio Orlando Izolani, Claudio Alberto Téllez e Maria Josefa Gomes dos Santos, *Química Nova na Escola* **28** (2008).
- [3] Pauling, L. The nature of the chemical bond: Application and results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal American Chemical Society*. v. **53**, p. 367, 1931.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004).
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* 438, 197 (2005).
- [6] Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature* 438, 201 (2005). 4 R. Nair, P. Blake, A. Grigorenko, K. Novoselov, T. Booth, T. Stauber, N. Peres, and A. Geim, *Science* 320, 1308 (2008).
- [7] O. Klein, *Z Phys.* 53, 157 (1929).
- [8] Moore, Gordon E. "Progress in Digital Integrated Electronics." *Technical Digest 1975, International Electron Devices Meeting, IEEE*. 1975.
- [9] Ashcroft, Neil W., Mermin, N. David, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, (1976).
- [10] M. Fujita and K. Wakabayashi et. al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 65, 1920 (1996);

- [11] Y. Niimi et. al., Phys. Rev. B 73, 085421 (2006).
- [12] I. Gierz, C. Riedl, U. Starke, C. R. Ast and K. Kern, Atomic hole doping of graphene. Nano Lett., 8 (2008) 4603.
- [13] Enoki, T., Pati, S. K., Rao, C. N. R., *Graphene and Its Fascinating Attributes.*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore (2011)
- [14] Y. W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. 97, 216803 (2006).
- [15] Castro Neto et al. Rev. Mod. Phys., **Vol. 81**, No. 1 (2009)
- [16] N. Troullier and J. L. Martins, Solid State Commun. 74, 613 (1990).
- [17] ue-Wen Fu et al., Phys. Lett. 99, 213107 (2011)
- [18] M. Topsakal, V. M. K. Bagci, S. Ciraci Phys. Rev. B **81**, 205437 (2010?).
- [19] M. Topsakal and S. Ciraci, Phys.Rev.B **81**, 024107 (2010?).
- [20] Choi S. M.,Jhi S. H., Son Y. W., Phys.Rev.B **81**, 081407 (2010)
- [21] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **77**, 035427 (2008)
- [22] J.C. Brant,*Transporte elétrico em nanoestruturas de grafeno: influência da funcionalização, da geometria e da dopagem do substrato*, **UFMG** (2011).
- [23] M.Y. Han, J.C. Brant, and P. Kim, Electron Transport in Disordered Graphene Nanoribbons. Phys. Rev. Lett. 104, 056801(2010).
- [24] L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M.I. Katsnelson, R. Yang, E.W. Hill, K.S. Novoselov and A.K. Geim, Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots. Science 320, 356(2008).
- [25] C. Stampfer, E. Schurtenberger, F. Molitor, J. Güttinger, T. Ihn, and K. Ensslin, Tunable graphene single electron transistor. Nano Lett. 8, 2378(2008).
- [26] S. Schnez, F. Molitor, C. Stampfer, J. Güttinger, I. Shorubalko, T. Ihn, and K. Ensslin Observation of excited states in a graphene quantum dot. Appl. Phys. Lett. 94, 012107(2009).
- [27] M. Han, B. Özyilmaz, M.Y. Han, Y. Zhang, and P. Kim, Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. Phys. Rev. Lett. 98, 206805(2007).

- [28] C. Stampfer, J. Güttinger, S. Hellmüller, F. Molitor, K. Ensslin, and T. Ihn, Energy Gaps in Etched Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* 102, 056403(2009).
- [29] F. Molitor, A. Jacobsen, C. Stampfer, J. Güttinger, T. Ihn, and K. Ensslin, Transport gap in side-gated graphene constrictions. *Phys. Rev. B* 79, 075426(2009).
- [30] K. Todd, H.-T. Chou, S. Amasha, and D. Goldhaber-Gordon, Quantum dot behavior in graphene nanoconstrictions. *Nano Lett.* 9, 416(2009).
- [31] Y.W. Son, M.L. Cohen, and S.G. Louie, Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* 97, 216803(2006).
- [32] S.Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor*, Cambridge University Press, 2nd edition, United Kingdom (July 11, 2005).
- [33] SEDRA, Adel S.; SMITH, Kenneth Carless. **Microelectronic circuits**. 5th ed. Oxford: Oxford University, 2004. 1 CD-ROM ISBN 0195142519 (enc.)
- [34] X. Li, H. Zhu, K. Wang, A. Cao, J. Wei, C. Li, Yi Jia, Z. Li, X. Li, and D. Wu, *Adv.Mater.* **22**, 2743 (2010).
- [35] Kargar, A., Chengkuo Lee, "Graphene nanoribbon schottky diodes using asymmetric contacts,"Nanotechnology, 2009. IEEE-NANO 2009. 9th IEEE Conference on, pp.243-245, **26-30** July 2009
- [36] Muhammad R Islam et al 2011 *New J. Phys.* **13** 035021 doi: 10.1088/1367-2630/13/3/035021
- [37] Chun-Chung Chen, Mehmet Aykol, Chia-Chi Chang, A. F. J. Levi, Stephen B. Cronin. *Nano Letters* 2011 **11** (5), 1863-1867
- [38] Frank Schwierz. *Nature* 472, 41742 (07 April 2011) doi:10.1038/472041a
- [39] J. Pezoldt, Ch. Hummel, F. Schwierz, Graphene field effect transistor improvement by graphene-silicon dioxide interface modification, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, In Press, Corrected Proof, Available online 10 May 2011, ISSN 1386-9477, DOI: 10.1016/j.physe.2011.05.008.
- [40] *Appl. Phys. Lett.* 98, 213104 (2011); doi:10.1063/1.359395

-
- [41] Making a field effect transistor on a single graphene nanoribbon by selective doping, Bing Huang, Appl. Phys. Lett. 91, 253122 (2007) ; doi:10.1063/1.2826547
- [42] Yu-Ming Lin, *et al.*, Science 10 June 2011: 332 (6035), 1294-1297. [DOI:10.1126/science.1204428]
- [43] Martin, Richard, M., *Electronic structure: basic theory and practical methods*, University Press, Cambridge, United Kingdom (2004).
- [44] Akinwande, Deju., Wong Phillip H. -S., *Carbon Nanotubes and Graphene Device Physics*, University Press, Cambridge, United Kingdom (2011).
- [45] Salinas, Silvio R.A., *Introdução à Física Estatística*, Edusp, São Paulo(2005).
- [46] José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón and Daniel Sánchez-Portal J. Phys.: Condens. Matter 14, 2745-2779 (2002), arXiv:cond-mat/0111138, 8 Nov 2001.
- [47] P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, Phys. Rev. B 53, 10441, (1996).