

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

**TRANSPORTE ELETRÔNICO DE NANOFITA DE GRAFENO SOB A
INFLUÊNCIA DE CONSTRICÇÕES E OXIDAÇÃO**

MÁRIO EDSON SANTOS DE SOUSA

DM 31 /2014

UFPA/ ITEC/ PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

MÁRIO EDSON SANTOS DE SOUSA

**TRANSPORTE ELETRÔNICO DE NANOFITA DE GRAFENO SOB A INFLUÊNCIA
DE CONSTRIÇÕES E OXIDAÇÃO**

DM 31 /2014

UFPA/ ITEC/ PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

MÁRIO EDSON SANTOS DE SOUSA

**TRANSPORTE ELETRÔNICO DE NANOFITA DE GRAFENO SOB A INFLUÊNCIA
DE CONSTRIÇÕES E OXIDAÇÃO**

Dissertação submetida à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da UFPA para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Elétrica na área de Eletromagnetismo Aplicado.

UFPA/ ITEC/ PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Sousa, Mário Edson Santos de, 1982-
Transporte eletrônico de nanofita de grafeno sob a
influência de constrições e oxidação / Mário Edson
Santos de Sousa. - 2014.

Orientador: Jordan Del Nero;
Coorientador: Marcos Allan Leite dos Reis.
Dissertação (Mestrado) - Universidade
Federal do Pará, Instituto de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Elétrica, Belém, 2014.

1. Nanotecnologia - materiais. 2.
Eletrônica molecular. 3. Carbono. I. Título.

CDD 22. ed. 620.5

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

“TRANSPORTE ELETRÔNICO DE NANOFITA DE GRAFENO SOB A INFLUÊNCIA DE CONSTRIÇÕES E OXIDAÇÃO”

AUTOR: MÁRIO EDSON SANTOS DE SOUSA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, SENDO JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA NA ÁREA DE TELECOMUNICAÇÕES.

APROVADA EM: 14/11/2014

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Jordan Del Nero

(Orientador – PPGEE/UFPA)



Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis

(Co-Orientador – FACET/UFPA)



Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes

(Avaliador Interno – PPGEE/UFPA)



Prof. Dr. Vicente Ferrer Pureza Aleixo

(Avaliador Externo ao Programa – CAMPANANIN/UFPA)

VISTO:



Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes

(Coordenador do PPGEE/ITEC/UFPA)

“Tu te tornas eternamente responsável por
aquilo que cativas”

A. S. Exupéry

DEDICATÓRIA

Primeiramente dedico a Deus, pois Ele merece todo reconhecimento diante daquilo que minhas mãos podem fazer.

A minha amada esposa e braço direito Íris pela enorme paciência e sobre tudo por seu amor sem medida (Te amo do tamanho do Universo), à minha mãe, amada mãe, por todo apoio que me dedicou e até aqui permanece firme comigo (Eterno amor).

Também dedico ao Prof. Dr. Jordan Del Nero por me receber em seu grupo e por ter me incentivado dando-me condições para explorar esta área de conhecimento.

Ao amigo Prof. Dr. Marcos Allan pelas irrefutáveis maneiras de ensinar, dialogar e disciplinar. Você que deu a chance que eu precisava, Obrigado professor.

Aos meus amigos do peito Julia Helena, Charles Bastos, Madison Cleiton, Lucivaldo Correia, que sabem da nossa árdua jornada na área científica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a UFPA, pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, ao coordenador do PPGEE Prof. Dr Evaldo Pelaes pela dedicação em sua coordenação.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

Agradeço aos amigos da UFPA e do grupo de Nano, Shirsley, José Neto, Barbara, Miraci, Alessandra Braga, Alexandre e Tiago Madeira pelo apoio e amizade de todos.

Resumo

Neste trabalho, investigamos os efeitos da funcionalização de grupos oxidativos sobre a estrutura de nanofitas de grafeno zigue-zague e também os efeitos de constrições, onde estes efeitos foram analisados por meio de transporte eletrônico via campo externo longitudinal. Nossos cálculos foram parametrizados pelo modelo semi-empírico de Huckel estendido-ETH, adotando-se o método das funções de Green de não equilíbrio- NEGF. As correntes foram calculadas via equação de Landauer que usa a função de transmissão da região espalhadora ao fluxo de elétrons com energia (E) vinda do eletrodo esquerdo. Por meio dessa abordagem, foi possível analisarmos o comportamento dos portadores de carga em cada um dos dispositivos propostos, bem como, a natureza de tal comportamento. Verificaram-se nas curvas $I(V)$ dois regimes de transporte: Ôhmico e NDR, verificando máximos de corrente e, também a tensão de limiar ($V_{Th1} < V_{Th2} < V_{Th3} < V_{Th4}$) em que ocorre a mudança de regime de transporte para a nanofita (*sem oxidação, alta oxidação, media oxidação e baixa oxidação, respectivamente*) isso sugere estados eletrônicos localizados devido à presença de duas nanoconstrições na nanofita de grafeno como regiões de confinamentos quânticos e proporcionais a funcionalização. Observou-se que o poro ao centro da fita criou duas nanoconstrições nas laterais da fita, permitindo assim o confinamento eletrônico nos dispositivos baseados em nestas fitas, caracterizando-as como um diodo de tunelamento ressonante-DRT verificado pela relação pico/vale 7:1. Podemos concluir que nossa proposta de dispositivo está consoante aos resultados experimentais para nanodispositivos e que suas aplicabilidades não se restringirão diante dos estados de oxidação, sendo um fator positivo e que contribui para os aspectos fenomenológicos de transporte eletrônico em grafeno e para a fabricação de nanodispositivos de baixo custo.

Palavras-chaves: Nanofitas de grafeno, constrição, oxidação, semi-empírico.

Abstract

In this work we investigate the effects of oxidative functionalization groups on the structure of graphene nanoribbons and also the effects of constrictions caused by the emergence of a nanopore to the tape, where these effects were analyzed by means of electron transport via longitudinal external field center. Our calculations were parameterized by the semi-empirical model of the theory of extended Huckel-ETH, adopting the method of Green's functions of non equilibrium- NEGF. The currents were calculated through the Landauer equation that uses the transmission function of the region spreader to the flow of electrons with energy E coming out of the electrode. By means of this approach, it was possible to analyze the behavior of charge carriers in each of the proposed devices, as well as the nature of such behavior. Were found to curves $I(V)$ two transport regimes: Ohmic and NDR, checking maximum current and also the threshold voltage ($V_{Th1} < V_{Th2} < V_{Th3} < V_{Th4}$) in which occurs the regime change of transport for the nanoribbon (without oxidizing, high oxidation and low average oxidation, respectively) located suggests that due to the presence of two nanoconstricões in the graphene nanoribbon as regions of quantum confinement and electronic proportional states at the functionalization. It was observed that the center pore of the tape has created two nanoconstricões in the sides of the ribbon, thus allowing the electronic confinement devices based on these ribbons, characterizing it as a resonant tunneling diode DRT verified by the peak / valley ratio. We can conclude that our proposed device is according to experimental results for nanodevices and their applicability not be restricted on the oxidation states, being a positive factor that contributes to the phenomenological aspects of electronic transport in graphene and fabrication of nanodevices low cost.

Keywords: Graphene nanoribbon, Constrictions, Oxidation, Semi-empirical.

SUMÁRIO

RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XIII
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1: CARBONO, GRAFENO E AS NANOFITAS DE GRAFENO.	2
1.1 O CARBONO E SEUS ALÓTROPOS	2
1.2 O GRAFENO	5
1.2.1 TRANSPORTE EM GRAFENO	8
1.3 NANOFITAS DE GRAFENO	10
1.4 PONTOS QUÂNTICOS EM CONSTRIÇÕES DE GRAFENO	11
1.5 DEFEITOS PASSIVAÇÃO E OXIDAÇÃO EM NANOFITAS GRAFENO	14
1.6 DIODO DE TUNELAMENTO RESSONANTES - DTR	17
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	19
2.1.1 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	19
2.1.2 APROXIMAÇÃO DO ELÉTRON INDEPENDENTE	22
2.1.3 CLOA: O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS	23
2.1.4 A APROXIMAÇÃO DE TIGHT-BINDING	24
2.2 FUNÇÕES DE GREEN DE NÃO EQUILÍBRIO-NEGF	26
2.2.1 MÉTODO DA FUNÇÃO DE GREEN (FG)	26
2.3 MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS	27
2.4 MÉTODOS HÜCKEL ESTENDIDO	29
CAPÍTULO 3: TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NANOFITAS DE GRAFENO SOB A INFLUÊNCIA DE CONSTRIÇÕES E OXIDAÇÃO	31
3.1 DISPOSITIVOS DE NANOFITA DE GRAFENO SOB INFLUÊNCIA DE CONSTRIÇÕES	31
3.2 TUNELAMENTOS RESSONANTES EM NANORRIBONS	33
3.3 CONFINAMENTOS E TUNELAMENTOS RESSONANTES EM NANOFITAS OXIDADAS	36
3.3.1 CONFINAMENTOS EM NANOFITAS OXIDADAS	36
3.3.2 TUNELAMENTOS ATRAVÉS DE ESTADOS RELACIONADOS À GEOMETRIA E OXIDAÇÃO	42
CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS	48
APÊNDICE A: ARTIGOS, PUBLICADO E SUBMETIDO.	54
APÊNDICE B: NEGF	60

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
CAPÍTULO 1: Carbono, Grafeno e as Nanofitas de Grafeno.	
FIGURA 1.1: Estrutura cristalina de um diamante.	2
FIGURA 1.2: Estrutura de um cristal de grafite.	3
FIGURA 1.3: FULERENO (3D).	3
FIGURA 1.4: MWNT observados Iijima (1991) à direita e SWNT ao centro (1993) e a esquerda uma representação molecular de nanotubo Armchair sob uma folha de grafeno.	4
FIGURA 1.5: (a) Célula unitária do grafeno no espaço real e (b) a primeira zona de Brillouin.	5
FIGURA 1.6: Representação da dispersão de energia no grafeno.	7
FIGURA 1.7: Níveis de energia como função da tensão aplicada, caracterizando os portadores de carga (elétrons-buracos).	8
FIGURA 1.8: Efeito de campo elétrico ambipolar de uma camada de grafeno.	9
FIGURA 1.9: Rede cristalina do grafeno mostrando as duas possíveis configurações de nanofitas a partir de cortes específicos no grafeno.	11
FIGURA 1.10: Representação esquemática de um dispositivo formado por um ponto quântico. Em (a) um ponto quântico acoplado entre uma fonte e um dreno sobre duas barreiras. Em (b) a corrente devido ao potencial de porta.	13
FIGURA 1.11: Imagem de um dispositivo de ponto quântico feito de fita de grafeno, retirado da referência.	14
FIGURA 1.12: Diferentes tipos de defeitos em Nanofitas de grafeno (vacâncias, contorno de grão, Stone-Wales, substituição e funcionalização e rugas ou dobras) que causam grandes efeitos no transporte térmico em grafeno.	15
FIGURA 1.13: Nanofita zigue-zague saturada por átomos de H nas ligações pendentes das bordas, evidenciando o orbital pz.	16
FIGURA 1.14: Comportamento de um diodo de tunelamento ressonante molecular.	17
FIGURA 1.15: Curva característica I(V) de um dispositivo de tunelamento ressonante com três barreiras.	18
CAPÍTULO 3: Transporte Eletrônico em Nanofitas de Grafeno sob a influência de Condições e Oxidação.	
FIGURA 3.1: Modelo teórico da nanofita de grafeno, em destaque duas regiões de constrição.	32
FIGURA 3.2: Curva característica I(V) modelada para um dispositivo de nanofita de grafeno (a), e (b) circuito baseado na fita com um nanoporo ao centro.	33
FIGURA 3.3: (a) Densidade de estados e espectro de transmissão em zero polarização, em (b) plote dos orbitais moleculares HOMO/LUMO do dispositivo em zero campo.	35
FIGURA 3.4: Modelo de três dispositivos baseados em nanofitas de grafeno oxidadas por grupos cetona, éter, carboxila, e hidroxila.	36
FIGURA 3.5: Curvas I(V) para a geometria planar de uma fita de grafeno oxidada e não oxidada, com um nanoporo hexagonal centrado à folha.	37
FIGURA 3.6: Densidade de estados das folhas oxidadas e da folha não oxidada.	39
FIGURA 3.7: Espectro de transmissão em zero polarização caracteriza os efeitos da oxidação e das nanoconstrições.	41
FIGURA 3.8: Curva característica I(V) de tunelamento ressonante para os estados de oxidação do dispositivo.	42
FIGURA 3.9: Principais picos de ressonância dos três dispositivos em função da oxidação.	44

LISTA DE TABELAS**CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.****TABELA 1:** Métodos Semi-empíricos.Pág.
28**CAPÍTULO 3: TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NANOFITAS DE GRAFENO SOB A INFLUÊNCIA DE CONSTRIÇÕES E OXIDAÇÃO****TABELA 2:** Plote do Orbital molecular sem campo externo para todas as configurações com a probabilidade de estados localizados na fita.

40

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVEATURAS**SÍMBOLOS**

m

 μ

n

PREFIXOSMili (10^{-3})Micro (10^{-6})Nano (10^{-9})**UNIDADES ELÉTRICAS**

S

 e

V

mV

 eV

Condutância (Siemens)

Carga elementar (Elétrons)

Voltagem (Volt)

milivolt

Elétron-volt

ABREVEATURA

HOMO

LUMO

THE

HIGHEST OCCUPIED MOLECULAR ORBITAL

LOWEST UNOCCUPIED MOLECULAR ORBITAL

TEORIA DE HUCKEL EXTENDIDA

Introdução

O carbono é o elemento em maior abundância da terra e de maior importância para os seres vivos. Dentre todas suas utilidades e composições o carbono manifesta-se de outras formas na natureza, como por exemplo, na forma de uma geometria bidimensional (2-D) de hibridização sp^2 , reunidos em uma estrutura cristalina hexagonal, conhecido como grafeno um alótropo do carbono, que ganhou destaque devido suas incríveis propriedades físico-químicas, excelente condutividade elétrica ($>6.000S.cm^{-1}$) [1] e térmica (5.000 W/m.k.) [2], excelente mobilidade de portadores de carga, alto módulo de Young [98] e, também é biocompatível e, é um sistema ideal para nanoeletrônica e biosensores [3].

A indústria de dispositivos à base de silício estava diante de limitações físicas referentes à dopagem em pequenas dimensões. Diante desse quadro a alternativa foi partir para uma nova pesquisa que pudesse romper todos os limites até então encontrados [4]. O grafeno estava sendo explorado e o mais cotado para a substituição do silício devido sua altíssima eficiência em relação ao silício e mobilidade de portadores de carga. Verificou-se que ao ser cortado em direções específicas o grafeno era modelado em fitas, ou em nanofitas de grafeno (GNRs), que possuem tamanhos e largura nanométricas, e, portanto, unidimensional (1-D). As fitas apresentam em sua estrutura de bandas um gap de energia, isso o torna mais atraente que o grafeno (2-D) que não apresenta band gap. No entanto, a presença de grupos funcionais como oxidantes sobre a superfície da rede do GNR, leva-o a apresentar um estado não mais de semicondutor e sim condutor de gap nulo. A geometria planar das fitas permite a aplicação de técnicas litográficas experimentais convencionais para a concepção de uma variedade de dispositivos flexíveis [5]. As nanofitas de grafeno apresentam menor estabilidade quando estão totalmente hidrogenadas, entretanto, a funcionalização por meio de hidroxilação, cetonação, e carboxilação, conduz a uma considerável estabilização energética da estrutura das fitas [6].

A nanofita de grafeno oxidada (GNR-O) como é conhecida após a funcionalização, vem sendo largamente estudado, com intuito de promover aplicações tecnológicas, como por exemplo, a entrega de drogas locais, um processo de nanoterapia [7], e dispositivos de memória não volátil [8] entre outras aplicações [9]. Neste trabalho, foi modelado via cálculo semi-empírico e funções de Green de não equilíbrio, dispositivos de nanofitas de grafeno com defeito estrutural e funcionalização. Os defeitos consistiam em grupos oxidativos nas bordas e na rede da fita, também caracterizado como defeito estrutural de vacância o poro ao centro da fita. Foram feitas, análises via transporte quântico da fita não oxidada e das fitas oxidadas com respectivos graus de oxidação. No capítulo 1, foi apresentado o estado da arte bem como o histórico sobre os materiais de carbono, o capítulo 2 tratou da metodologia implementada nesse estudo de transporte quântico de sistemas a base de carbono. No capítulo 3 segue com as análises das curvas características $I(V)$, densidade de estados, transmissão e projeção dos orbitais atômicos sobre as regiões de confinamentos característicos de ponto quântico.

Capítulo 1

Carbono, Diamante, Fulereo, Grafeno e as Nanofitas de Grafeno.

1.1 O Carbono e seus Alótropos

O carbono é o elemento químico que se apresenta com maior abundância na terra, ele possui uma configuração eletrônica do tipo $1s^2 2s^2 2p^2$. Os alótropos do carbono são derivados de sua distribuição eletrônica, são constituídos pelo mesmo elemento químico, o carbono, entretanto, possui estrutura diferenciada devido a suas diferentes hibridizações que podem ser sp , sp^2 ou sp^3 . Dentre os mais diversos alótropos do carbono, destacam-se: o diamante, grafite, nanotubos e fulerenos e os grafenos.

Da hibridização sp^3 constitui-se o diamante, um alótropo do carbono que possui seus elétrons de valência distribuídos pelos orbitais de igual modo, este orbital é formado pela combinação do orbital $2s$ com três orbitais $2p$ do carbono. Tendo, portanto, quatro ligações covalentes tetraédrica de $1,56 \text{ \AA}$, formando-se um cristal de como de diamante. Na figura 1.1 pode-se ver um cristal de diamante de natureza direcional quanto à sua distribuição eletrônica e estrutura tetraédrica, que o caracteriza como um material altamente resistente [10], e devido seus elétrons estarem localizados especificamente nas ligações σ fazem com que o diamante seja um material isolante.

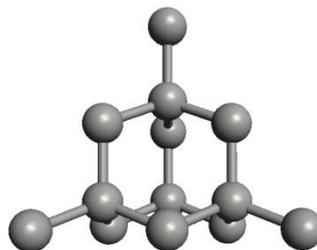


Figura 1.1: Estrutura cristalina de um diamante.

O grafite é uma estrutura trigonal de hibridização sp^2 , ou seja, o orbital $2s$ e dois orbitais $2p$ de cada carbono formam três orbitais híbridos na qual os átomos de carbono fazem uma ligação C-C entre si intraplano de $1,44 \text{ \AA}$ [11]. A figura 1.2 mostra uma estrutura de grafite com folhas de grafenos empilhadas, cujo espaçamento entre as folhas é de $3,354 \text{ \AA}$ [12]. Considerando-se que os orbitais que participam da hibridização do grafite estão em relação às direções x e y , que são os orbitais p_x e p_y restando apenas um orbital em relação a direção z , o orbital p_z conhecido também orbital como π , fazendo uma ligação fraca com outro átomo do mesmo tipo, também responsável pela estabilidade entre as folhas do grafite, apesar de seu fraco acoplamento.

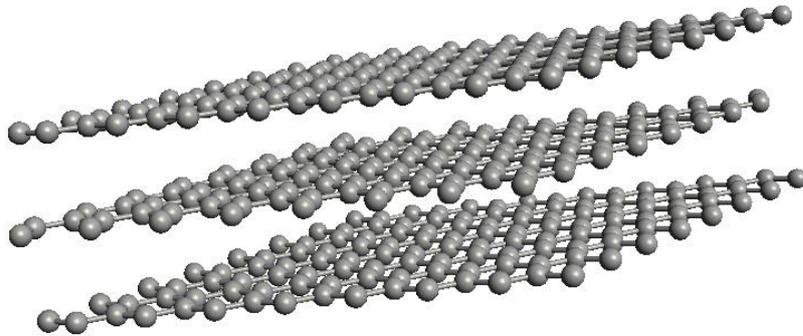


Figura 1.2: Estrutura de um cristal de grafite.

Os fulerenos, foram descobertos em 1985 [13], são formados por 60 átomos de carbono, com hibridização sp^2 e estrutura similar à de uma bola de futebol, formados por doze pentágonos e vinte hexágonos, figura 1.3 [14]. Os buckminsterfulerenos como também são conhecidos, foram sintetizados durante experimentos visando entender o mecanismo pelos quais moléculas de carbono com cadeias longas são formadas no espaço interestelar e atmosferas estelares [15] [17].

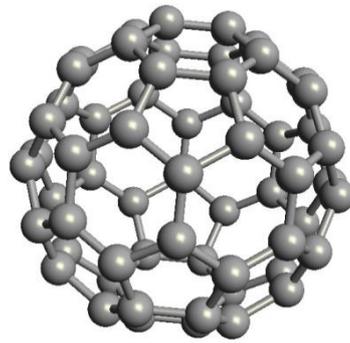


Figura 1.3: Fulereo (3D)

Em 1991 nanotubos de multicamadas foram observados por Iijima durante uma descarga de arco direta entre dois eletrodos de grafite para preparação de fulerenos em um recipiente contendo argônio. Em 1993, nanotubos de carbono de camadas simples foram obtidos quase simultaneamente também usando descarga de arco e catalisadores por Iijima e Ichihashi. Eles usaram uma câmara de descarga de arco elétrico, dentro dela instalaram dois eletrodos verticais com um pedaço pequeno de ferro encheu de uma mistura de gás de metano e argônio. A figura 1.4 mostra os nanotubos observados por Iijima [16] e sua forma molecular obtida a partir de uma folha de grafeno enrolada em dimensões nanométricas com uma cavidade oca.

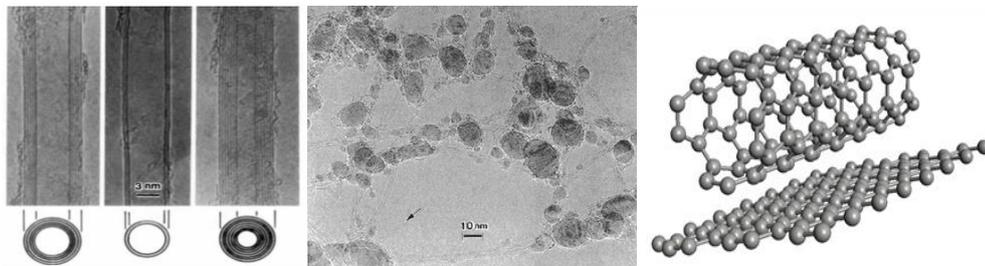


Figura 1.4: MWNT observados Iijima (1991) à direita e SWNT ao centro (1993) e a esquerda uma representação molecular de nanotubo Armchair sob uma folha de grafeno.

Os nanotubos podem ser classificados de acordo com o número de camadas apresentando-se de duas formas: nanotubos multicamadas (*MWNTs - Multi-Wall Carbon Nanotubes*) e os de camadas simples (*SWNTs - Single-Wall Carbon Nanotubes*). Um caso especial de MWNT é o de camada dupla (folhas de Grafeno), (*DWNTs - Double-Wall Carbon Nanotubes*).

As propriedades dos SWCNT estão relacionadas com seu diâmetro e com o ângulo quiral conhecido também como ângulo de Helicidade φ que são os índices de Hamada (n, m) [17]. Entretanto os estados eletrônicos permitidos nos nanotubos são diferentes aos do grafeno, isto devido à quantização do comprimento de onda está relacionado às funções de onda dos elétrons. Para nanotubos semicondutores os estados preenchidos estão localizados abaixo do nível de Fermi, já para os metálicos tais estados estão exatamente localizados sobre o nível de Fermi. Portanto o caráter metálico e semicondutor será determinado pela forma como será enrolada a folha de grafeno bem como pela sua simetria. Assim, são classificados como metálicos todos os nanotubos do tipo armchair e, os nanotubos do tipo quiral e zigzague como semicondutores e ou metálicos [18, 19].

1.2 O Grafeno

Desde a sua descoberta em 2004[20], o grafeno tem atraído a atenção de pesquisadores pelo mundo inteiro, isso devido a suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas entre outras, tornando-se um dos candidatos à substituição de tecnologia a base de silício. Isso porque ele possui alta mobilidade de portadores de carga [21].

O grafeno é um alótropo do carbono, sendo constituído por uma camada atômica arranjada em forma hexagonal, cujos átomos de carbono que ocupam seus vértices, no estágio de hibridização sp^2 , fazem ligações hexagonais planares, conhecido como orbitais σ e um orbital π perpendicular ao plano, sendo este último, portanto, os elétrons que estão mais fracamente ligados aos átomos de carbono. Essa estrutura hexagonal pode ser considerada como uma rede triangular com dois átomos na base que formam as sub-redes A e B. A distância de ligação entre os átomos é $a_{c-c}=1,42\text{Å}$. No plano perpendicular da folha do grafeno o orbital $2p_z$ faz uma ligação π covalente. A figura 1.5 mostra em (a) uma célula unitária no espaço real, composta pelos átomos da sub-rede, em (b) a primeira *zona de Brillouin*.

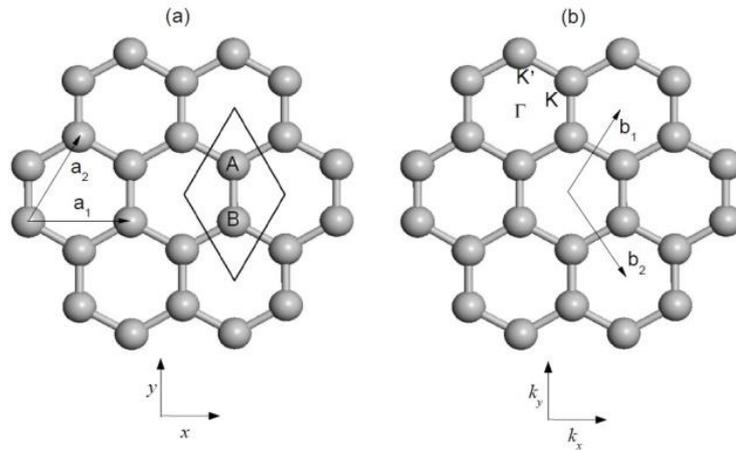


Figura 1.5: (a) Célula unitária do grafeno no espaço real e (b) a primeira zona de Brillouin [22].

O espaço real é composto pelos vetores da célula primitiva do espaço real, que são:

$$a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right) \text{ e } a'_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right) \quad (1.1)$$

Em que através de uma repetição periódica os vetores da rede geram a folha de grafeno composta por dois átomos de carbono, tendo sua constante de rede definida em $a=2,46 \text{ \AA}$. Enquanto que na rede recíproca, os vetores de rede são:

$$b_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \text{ e } b'_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.2)$$

Também podemos destacar da figura 1.5 (b) os pontos de máxima simetria no espaço recíproco que são: Γ ao centro do hexágono, corresponde ao vetor de onda igual à zero ou ao comprimento de onda infinito, onde as propriedades eletrônicas do grafeno estão descritas dentro desta região limitadas pelos pontos K 's posicionados nos vértices do hexágono e M é um ponto médio da região que compreende a primeira zona de Brillouin.

Na figura 1.6 verifica-se a dispersão dos elétrons no grafeno, tomando o hexágono de carbonos descrito anteriormente pela hibridização sp^2 que forma a primeira zona de Brillouin como a região que descreve os estados de energia. A região entre os estados abaixo e acima dos vértices do hexágono é a região conhecida como nível de Fermi, que caracteriza o estado onde os elétrons possui energia mais alta com temperatura a zero Kelvin, desta forma, a zero Kelvin os estados abaixo (*banda de valência*) do nível de Fermi estão todos ocupados enquanto os estados acima (*banda de condução*) estarão todos desocupados, obedecendo

assim ao princípio da exclusão de Pauli que prediz que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico.

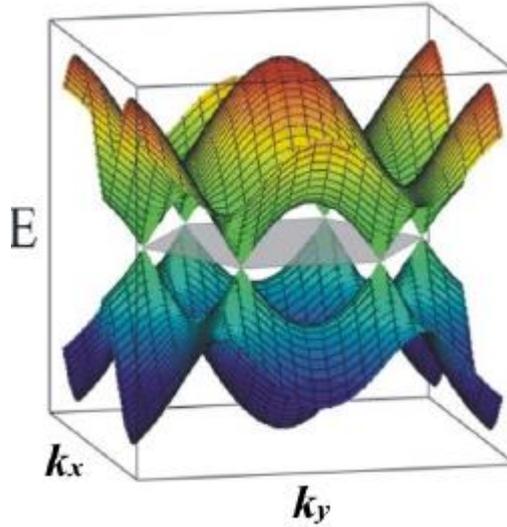


Figura 1.6: Representação da energia de dispersão no grafeno [23].

Quando a banda de valência toca a banda de condução, os elétrons que estão na banda de valência podem pular para a banda de condução permitindo assim a condução de eletricidade, absorção de luz entre outros fenômenos de transporte. Materiais deste tipo são chamados de metálicos, contudo, quando as bandas de energia não se tocam, temos, portanto, um material semiconductor. Um ponto interessante que pode ser destacado na figura 1.6 é que apesar do grafeno ser um material metálico, apenas os estados nas proximidades dos seis vértices contribuem eletronicamente para o transporte, ou seja, exatamente nos pontos K 's da primeira zona de Brillouin, onde a banda de valência toca na banda de condução. A equação 1.3 é a equação da energia de dispersão que depende linearmente do vetor de onda em torno dos pontos K ou K' :

$$E = \pm \hbar k v_F, \quad (1.3)$$

onde $v_F = 3ta_0 / 2\hbar \approx 1 \times 10^6 \text{ m/s}$, que corresponde a velocidade de Fermi que é a velocidade dos elétrons, 300 vezes menor que a velocidade da luz, portanto, não pode ser considerada como relativística, apesar de muitos trabalhos classificarem como sendo, entretanto o que se tem é uma semelhança na forma do Hamiltoniano que descreve o comportamento dos

elétrons, com o Hamiltoniano que descreve o comportamento das partículas de Dirac sem massa.

1.2.1 Transporte em Grafeno

O grafeno, assim como outras estruturas em escala atômica, apresenta uma característica de transporte balístico, no qual o transporte de portadores de carga ocorre no regime de difusão, os portadores não sofrem colisões com o canal de condução. Além disso, os elétrons no grafeno se comportam como se fossem partículas relativísticas e sem massa, sendo, portanto, condizentes com a equação de Dirac [24]. Desta forma, mesmo diante de defeitos estruturais e impurezas, os portadores de carga se movem com elevada mobilidade o que independe da energia que eles possuam, fazendo com que o sistema conduza energia sem praticamente ter perdas, sendo esta uma justificativa plausível para a substituição de semicondutores e do silício na eletrônica atual.

Em dispositivos de grafenos, devido sua pureza e menos defeitos, os portadores de cargas fazem um longo percurso antes de se espalharem, podendo chegar a centenas de nanômetros, além disso, a densidade dos portadores de carga muda quando se aplica uma tensão e conseqüentemente, altera o nível de Fermi [25]. Portanto, na figura 1.7, pode-se ver uma representação em forma de cone (*cone de Dirac*) das bandas de condução e valência ao de nível de Fermi, para uma folha de grafeno perfeita quando submetido a uma tensão e na ausência de tensão. Observa-se que na ausência de campo, as bandas de valência e condução se tocam em um ponto conhecido como pontos de Dirac (imagem ao centro), imediatamente, quando se aplica uma tensão positiva ou negativa entre a fonte e dreno ocorre uma indução de portadores de carga, ou seja, elétrons e buracos são induzidos alterando o nível de Fermi nas bandas de valência e condução respectivamente.

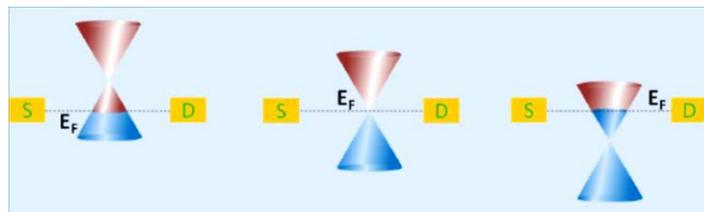


Figura 1.7: Níveis de energia como função da tensão aplicada, caracterizando os portadores de carga (elétrons-buracos), extraído da referência [25].

A mobilidade de carga no grafeno e em outros materiais é uma propriedade elétrica muito importante, pois, designa muitas de suas aplicações tecnológicas. Devido à aplicação da tensão, os portadores de carga contribuem para o transporte no grafeno, diminuindo sua resistência e também, a tensão aplicada controla o tipo de portador que estará em cada banda, assim, a resistência terá seu máximo exatamente quando a condutividade for mínima, ou seja, isso ocorre nos pontos Dirac [26].

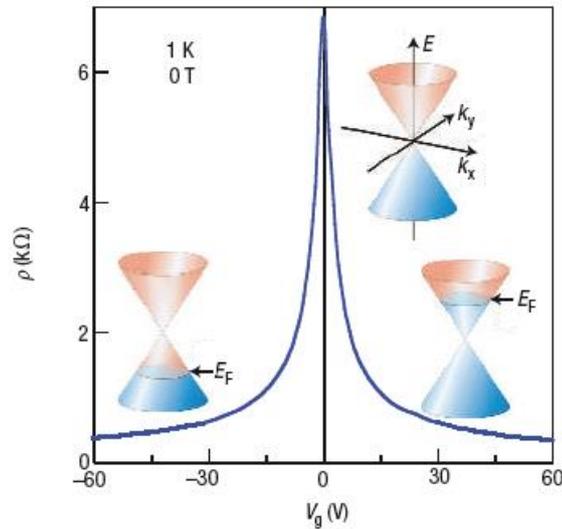


Figura 1.8: Efeito de campo elétrico ambipolar de uma camada de grafeno, retirado da referência [24].

A figura 1.8 apresenta o efeito de campo elétrico ambipolar, que devido à alta qualidade do grafeno os portadores de carga podem ser ajustados de forma contínua entre elétrons e buracos. As imagens inseridas no gráfico em forma de cone representam a mudança na posição dos valores de energia do nível de Fermi em função da tensão de porta V_g . Neste caso, quando se aplica uma tensão positiva, são induzidos elétrons pelo dispositivo e, seu transporte representado pela curva no eixo positivo de (V). Quando se aplica uma tensão negativa, teremos neste caso, a indução de buracos, curva em polarização negativa.

Uma característica importante é, quando temos energias acima do zero os portadores de carga são elétrons. Já para o caso de energias abaixo de zero (negativas) o comportamento característico de cargas são de buracos, o que significa que os estados nesta representação estarão carregados positivamente, mas, isto só ocorre, quando a banda de valência (HOMO, do inglês: *Highest Occupied Molecular Orbital*) estiver totalmente preenchida, levando aos

estados desocupados na banda de condução (LUMO, do inglês: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) ser carregados com carga positiva.

1.3 Nanofitas de Grafeno

Em 1987 [27], bem antes que o grafeno fosse descoberto já se faziam pesquisas sobre as nanofitas de grafeno, com o objetivo de entender seu band gap, Stein et. al. [28] estudaram moléculas hexagonais simétricas, ou seja, praticamente uma tira de grafeno pequena, observando que o gap de energia HOMO-LUMO diminuía quando eles aumentavam o comprimento da molécula.

As propriedades das nanofitas de grafeno estão fortemente relacionadas com os estados de borda [29]. Basicamente, uma GNR (do inglês, *Graphene nanoribbon*) possui duas configurações de bordas, sendo, portanto, a configuração *armchair* e *zigue-zague* suas representações quanto a sua natureza. O tipo de borda é uma característica importante que determina as propriedades eletrônicas da nanofita. As fitas de bordas *armchair*, podem ser metálicas ou semicondutoras, e as fitas de bordas no formato em *zigue-zague* são sempre metálicas.

As nanofitas de grafeno são determinadas a partir de cortes específicos em folhas de grafeno feitos por litografia e, são devido a esses cortes que se criam propriedades específicas devido ao surgimento de bordas no formato de *zigue-zague* e *armchair*, sendo, portanto constatado um gap de energia que não depende de sua orientação [30-33].

Uma particularidade das nanofitas de grafeno *zigue-zague* (ZGNR) é que elas possuem propriedades ainda mais interessantes que o próprio grafeno, ou seja, existem estados magnéticos nas proximidades do nível de Fermi [34], e a localização de estados nas bordas é outra característica importante, pois, indica um nível de energia degenerado na região de Fermi, ou seja, local onde os estados quânticos se encontram [35].

Quando o grafeno é cortado em nanofitas, surge um efeito devido ao corte, a redução de dimensão faz com que os portadores intrínsecos do sistema fiquem confinados numa zona unidimensional ou quase unidimensional, conhecido como *confinamento quântico* [36]. Desta forma, a quantização da energia devido ao confinamento, faz surgir um gap de energia,

possibilitando sua aplicação em dispositivos lógicos [37]. As direções de corte no grafeno são duas, cujo ângulo entre elas devem ser de 30° onde o resultado será uma borda diferente para cada tipo de corte. A figura 1.9 ilustra o corte de ambas as fitas sobre uma folha de grafeno.

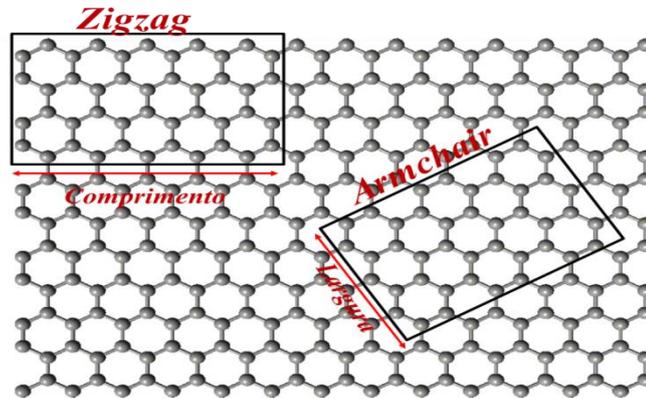


Figura 1. 9: Rede cristalina do grafeno mostrando as duas possíveis configurações de nanofitas a partir de cortes específicos no grafeno.

O surgimento do *gap de energia* devido ao confinamento quântico que traz uma característica semicondutora à nanofita, só é possível nas nanofitas de bordas *Armchair* [38]. Neste trabalho se optou por estudar a nanofita de borda *zigue-zague* que possui caráter metálico em função de defeitos nas bordas e na rede cristalina causada por oxidação, e também na presença de um nanoporo ao centro com o intuito de criar uma dupla constrição na GNR e com isso, obter regiões de confinamento eletrônico que nos permita modelar este sistema como um nanodispositivo.

Devido sua hibridização, o grafeno quando cortado apresentará estabilidade energética diferente para ambas as bordas. A técnica utilizada para fazer os cortes destes modelos de fitas é a litografia de feixe de elétrons, entretanto, esta técnica causa deformações nas bordas das fitas, o que parece ser isto, um obstáculo em busca de fitas com bordas perfeitas [39-41].

1.4 Pontos Quânticos em Constrições de Grafeno

Pontos quânticos são nanoestruturas quase zero-dimensional (0-D) que apresentam confinamento quântico nas 3 dimensões e, são conhecidos como átomos artificiais [42, 43]. Os elétrons ficam confinados numa região, onde seus níveis de energias são quantizados, gerando com isso, excelentes propriedades para o transporte eletrônico.

Um sistema caracterizado como ponto quântico produzido para o transporte eletrônico possui extensivos estudos em diferentes materiais [44], consiste na formação de uma ilha acoplada a uma fonte e um dreno (fios condutores, por exemplo), onde os elétrons têm que tunelar por dentro e por fora da ilha por meio de um fluxo de corrente [45, 46]. A energia do estado fundamental de uma ilha, para uma quantidade N de elétrons, e o potencial eletroquímico μ_N é dada na equação 1.4.

$$\mu_N = E_C \left(N - \frac{1}{2} \right) - e \frac{C_g}{C_\Sigma} (V_g - V_g^{(0)}) + \varepsilon_N(B), \quad (1.4)$$

Onde C_g é a capacitância da ilha, C_Σ é a capacitância total da ilha e V_g^0 é a tensão de gate que não contém elétrons. Os dois primeiros termos da expressão 1.4 representam o potencial eletrostático descrito pela energia de carregamento, ou seja, $E_c = e^2/C_\Sigma$ que também depende da tensão de gate. O potencial da ilha está relacionado pela razão C_g/C_Σ . O ultimo termo é a energia de uma única partícula definida pelo potencial de confinamento induzido pela geometria e pelo campo magnético B .

A figura 1.10 (a) mostra um típico procedimento para um sistema composto por um ponto quântico em contato com dois condutores metálicos, em (b) devido à aplicação de um potencial são medidas correntes sobre o sistema proposto como função da tensão entre a fonte e o dreno e da tensão de porta, observando que sempre que o potencial químico dos contatos está alinhado com o potencial do ponto quântico surgem picos de correntes mais acentuados nas características do dispositivo. Semelhantemente, quando o potencial químico do ponto quântico está abaixo do potencial dos contatos surge então nos picos de corrente uma supressão, referente ao bloqueio de Coulomb [47].

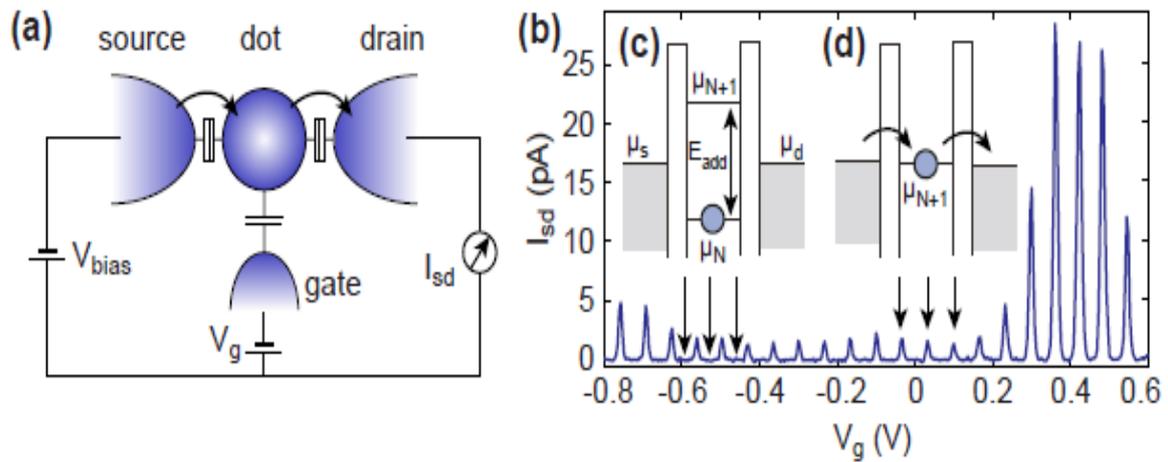


Figura 1.10: Representação esquemática de um dispositivo formado por um ponto quântico. Em (a) um ponto quântico acoplado entre uma fonte e um dreno sobre duas barreiras. Em (b) a corrente devido ao potencial de porta. Retirado da referência [46].

O efeito de bloqueio de Coulomb é visível em transporte quântico quando o ponto (dot) é muito pequeno de maneira que a energia carregada seja bastante grande comparada à energia térmica, ou seja, $E_c \gg k_B T$ e a característica da condutância diante dos tunelamentos devem ser menor que a condutância quântica, ou seja, $G < \frac{e^2}{h}$.

Pontos quânticos também são produzidos por constrições de grafeno, na qual formam a base para a construção básica de confinamento dos portadores de carga em nanoestruturas de grafeno, como por exemplo, as nanofitas de grafeno (GNRs). Neste caso, os confinamentos dos portadores vão estar associados às restrições do movimento em uma das duas dimensões ou, em três dimensões, onde temos os pontos quânticos. Os pontos quânticos, que são fabricados a partir de constrições são semelhantes aos da figura 1.11, quando são maiores que 100 nm se comportam como transistor de elétron único, pode-se ver na imagem a ilustração dos tunelamentos dos elétrons nas regiões de confinamento da nanofita. Entretanto, quando se observa pontos quânticos de dimensões menores que 100 nm, os picos de condutância tornam-se não periódico o que indica uma maior contribuição ao confinamento quântico [48].

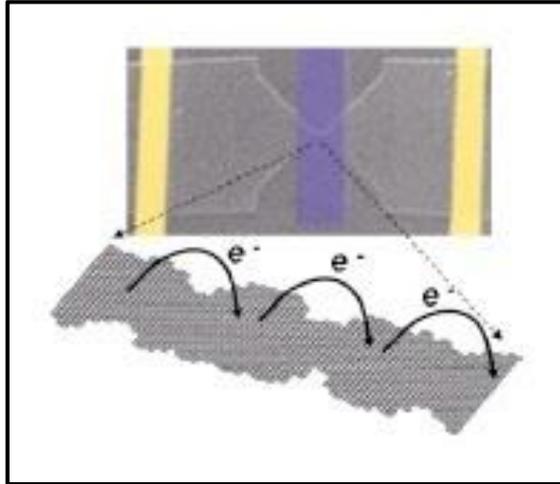


Figura 1.11: Imagem de um dispositivo de ponto quântico feito de fita de grafeno, retirado da referência [49].

Dispositivos de pontos quânticos podem apresentar diversos fenômenos devido ao confinamento, como por exemplo, o efeito Kondo, e fenômenos de interferência [50]. Existem também dispositivos de dois ou mais pontos quânticos que oferece os mesmos fenômenos que são fortemente correlacionados com a interferência. Os pontos quânticos podem ser associados em série e em paralelo, dos quais, mesmo na ausência de interação, surgem vários caminhos de tunelamento, levando o transporte características dos efeitos de interferência. Em particular, os tunelamentos não ocorrem de um ponto quântico para outro, contudo eles interagem via potencial de Coulomb de longa distancia [50, 51].

1.5 Defeitos, Passivação e Oxidação em Nanofitas Grafeno.

Alguns defeitos estruturais são comuns nos grafenos, e são positivos quanto à estabilidade energética [52, 53], e também podem ser produzidos por litografia de feixe de elétrons e de íons sobre a estrutura planar do grafeno. É a partir dessa técnica que surge as vacâncias, os poros e o surgimento de anéis com cinco e sete átomos de carbono, que consequentemente farão surgir novos defeitos, como por exemplo, *Stone-Wales* (SW), que consiste em um giro de 90° entre átomos de carbonos vizinhos. Estudos mostram que ao se substituir por um pentágono e ou um heptágono, um hexágono do grafeno ele torna-se atrativo ou repulsivo, respectivamente [54].

A figura 1.12 apresenta uma ilustração dos possíveis defeitos encontrados na superfície do grafeno, essas alterações ou defeitos podem reduzir a condutividade térmica do grafeno, ficando mais baixa que a condutividade intrínseca do próprio grafeno. Simulações com estas alterações na estrutura do grafeno são estudadas a fim de se entender como se comporta o fluxo de calor devido essas mudanças preservando-se a alta condução eletrônica do grafeno.

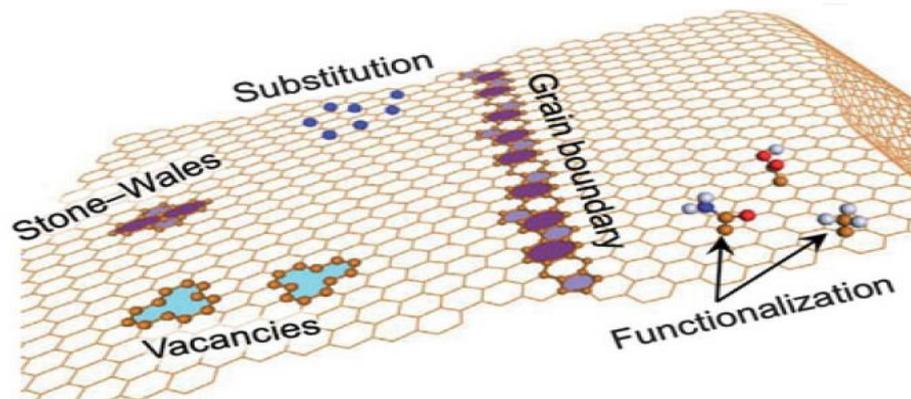


Figura 1.12: Diferentes tipos de defeitos em Nanofitas de grafeno (vacâncias, contorno de grão, Stone-Wales, substituição e funcionalização e rugas ou dobras) que causam grandes efeitos no transporte térmico em grafeno [55].

A passivação das bordas das fitas zigue-zague e armchair por átomo de Hidrogênio se dá por meio de ligações do tipo sp^2 onde cada átomo de hidrogênio se ligará a um átomo de carbono, em condições ambientes este tipo de saturação é mais estável para a nanofita zigue-zague [56, 57].

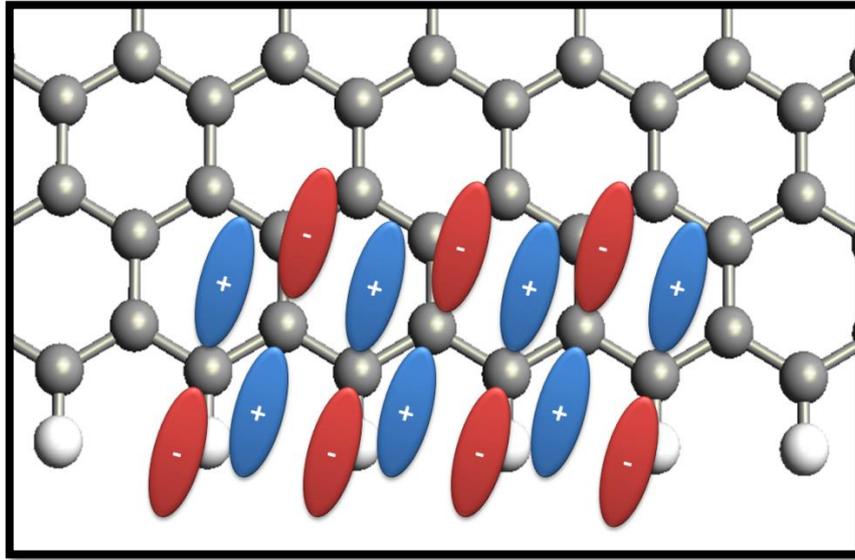


Figura 1.13: Nanofita zig-zague saturada por átomos de **H** nas ligações pendentes das bordas, evidenciando o orbital p_z .

Portanto, quando queremos formar uma fita de bordas zig-zague passivada por hidrogênio, segue-se com um processo que se dá por meio da quebra de ligações σ e uma π por carbono na borda. Ou seja, um hidrogênio vai saturar uma ligação σ , sobrando apenas uma ligação do tipo π . Na figura 1.13 verifica-se a representação do elétron no orbital p_z devido a simetria do grafeno, os elétrons do carbono da borda podem alinhar-se energeticamente e formar estados na borda da nanofita zig-zague.

Destacam-se também neste contexto, as vacâncias, que consiste na ausência de um átomo de carbono que uni três hexágonos simultaneamente, como mostra a figura 1.12, no caso da imagem, existe um divacância, quanto à energia de formação apresenta-se bem maior que a do próprio grafeno [55]. Também temos o defeito de contorno de grão (do inglês, *Grain boundary*) que consiste no surgimento de pares de heptágonos e pentágonos que por algum motivo não conseguiram completar suas ligações no grafeno para formar um hexágono, segundo Terrones et al [58] a densidade de carga na fronteira é maior que a do grafite onde esta densidade apresentou dois estados fortemente localizados. A substituição pode induzir a estados semicondutores e a estados metálicos, dependendo do tipo de dopante e da geometria do grafeno. Finalmente, a funcionalização consiste na passivação com hidrogênio e modificação com grupos funcionais diferentes. Foi verificado que da reação do hidrogênio com o grafeno de gap nulo, surge um isolante chamado grafano [59, 60].

1.6 Diodos de Tunelamentos Ressonantes - DTR

Em baixas dimensões, pode-se obter estados quânticos que produzem espalhamentos favorecendo a tecnologia de dispositivos de alta eficiência, como por exemplo, os transistores de chaveamento rápido e dispositivos que operem na faixa de micro-ondas (osciladores) [41]. Dentre esses diversos dispositivos, destaca-se o diodo de tunelamento ressonante (DTR), característica desse dispositivo é a presença de uma barreira dupla de potencial quantizado.

Desde 1985 [61, 62], a primeira vez em que foi observada uma resistividade diferencial negativa em temperatura ambiente vem se estudando a relação entre a corrente de pico na ressonância dividido pela menor corrente que aparece após o pico de ressonância. Os valores ($I_{\text{pico-vale}}$) vão de 4:1 na época, a, atualmente 30:1 [63]. Estes resultados foram encontrados para ligas, como por exemplo, o arseneto de gálio-alumínio (AlGa)As, que possui grande band gap [64], matérias amorfos [65] e materiais do tipo semicondutores/metais [66], todos apresentaram barreiras duplas, ver figura 1.14 a abaixo.

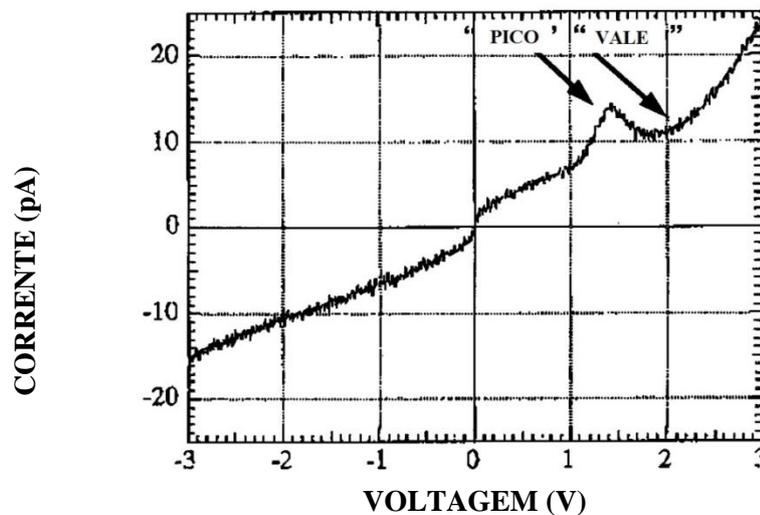


Figura 1.14: Comportamento de um diodo de tunelamento ressonante molecular, retirado da referência [67].

Em polarização reversa o sistema de uma molécula conjugada apresenta uma supressão do pico de ressonância, ou seja, apresenta-se como não simétrico em polarização reversa [67]. Podemos perceber a assimetria da curva $I(V)$ em tensão negativa, que segundo Love et al, são devido à geometria. Quando são observados picos de correntes sob polarização alta estes correspondem a altos níveis de energias não ocupados que definem o

poço de potencial ou a região de confinamento. Portanto, para o desenvolvimento de um dispositivo de circuito lógico, por exemplo, somente um pico é necessário para obter o bit 1 e 0.

Existe ainda a possibilidade em dispositivos convencionais e orgânicos, o surgimento de barreira tripla, como mostra a curva característica da figura 1. 15, na qual, abaixo do pico de ressonância principal existe um segundo pico ressonância. Apresentando uma hipótese válida, pois em sistema de tunelamento ressonantes os estados estarão relacionados a impurezas e ou a defeitos, desta forma, sistemas de dupla barreira podem ainda apresentar uma terceira barreira conforme o grau de impureza no sistema. Neste sentido, a figura apresentou três estados de ressonância principal.

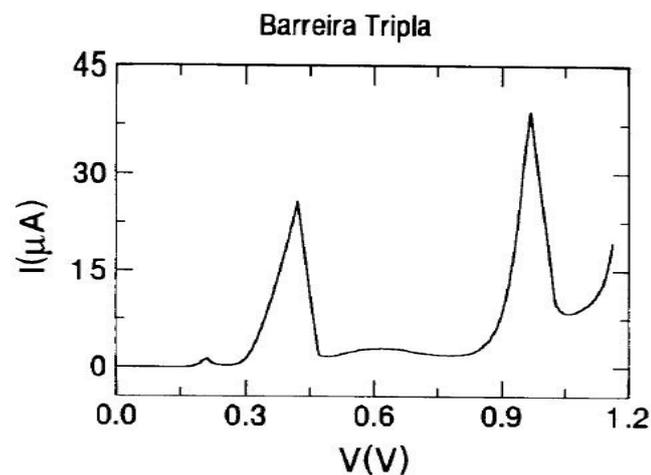


Figura 1. 15: Curva característica I(V) de um dispositivo de tunelamento ressonante com três barreiras, retirado da referência [49].

Apresentamos neste capítulo algumas estruturas derivadas do carbono, bem como, algumas de suas aplicabilidades, como por exemplo, dispositivos de ponto quântico, constrições e diodo de tunelamento ressonante. Vimos também o grafeno e as nanofitas de grafeno como uma proposta de dispositivos para o futuro da nanoeletrônica.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Cálculos de Estrutura Eletrônica

Dentro do formalismo da mecânica quântica, se trata um sistema molecular a partir de seus cálculos para obter resultados das propriedades que estão associadas à estrutura eletrônica de cada elemento do sistema. Antes, torna-se necessário a escolha de uma Hamiltoniana considerando-se as interações entre os elétrons e os núcleos.

O uso de técnicas computacionais promove o aparecimento de novos dispositivos nanoestruturados. Baseados em cálculos semi-empíricos e funções de Green a simulação computacional vem desempenhando um papel fundamental na compreensão e perspectivas de sistemas quânticos orgânicos e em especial baseados em carbono.

Esta seção foi destinada à discussão dos métodos usados como parâmetros aproximativos que compõe e corroboram nos resultados em simulação computacional.

2.1.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer, também conhecida como aproximação adiabática trata a equação de Schrödinger com mais simplicidade, pois, muitos materiais possui a massa do núcleo atômico bem maior que massa de um elétron. Portanto, esta aproximação consiste em supor que tais núcleos sejam considerados como estacionários em relação aos elétrons em movimento. Verifica-se por suposição que, ao incluir um campo externo, este causará um efeito instantâneo nos elétrons, que comparado com a posição do núcleo, estarão relaxados.

A equação 2.1, é conhecida como a equação de Schrödinger, que pode ser separada em uma parte nuclear e uma eletrônica, antes, vejam sua representação para um elétron.

$$\hat{H}|\phi_i\rangle = E|\phi_i\rangle \quad 2.1$$

Onde \hat{H} é o operador Hamiltoniana e ϕ é a função de onda do sistema molecular.

Qualquer autoestado pode ser representado por uma combinação de orbitais atômicos $|\phi_i\rangle$,

$$|\phi_i\rangle = \sum_j c_{ij} |\psi_j\rangle \quad 2.2$$

Em que $|\psi_j\rangle$ é uma representação do orbital molecular assim,

$$\hat{H}(\sum_j c_{ij} |\psi_j\rangle) = E(\sum_j c_{ij} |\psi_j\rangle) \quad 2.3$$

Onde o Hamiltoniano solução da equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística pode ser escrito da seguinte maneira.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{U} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \quad 2.4$$

Em que cada um dos operadores estão representados nas equações 2.5 a 2.9, com suas respectivas formas,

- *Energia Cinética do Elétron*

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2 \quad 2.5$$

Na equação (2.5) O operador ∇ é o operador derivada das coordenadas do espaço e o somatório ocorrerá em todos os elétrons representados aqui pelo índice i .

- *Atração Coulombiana elétron-núcleo*

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_{i,n} \frac{Z_n}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \quad 2.6$$

Na equação (2.6) a soma aqui ocorre sobre os pares de elétrons e núcleos, onde Z_n e \vec{R}_n são o número atômico e a coordenada referente ao núcleo e \vec{r}_i é a respectiva coordenada do elétron.

- *Repulsão Coulombiana elétron-elétron*

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq n} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad 2.7$$

Em (2.7) a introdução do fator 1/2 compensa o fato da soma ser sempre sobre os dois elétrons, portanto, inseridos duas vezes.

- *Energia Cinética do núcleo*

$$\hat{T}_N = -\sum_n \frac{1}{2M_n} \nabla_n^2 \quad 2.8$$

A equação (2.8) representa a energia cinética do núcleo atômico em que M_n é a massa do núcleo n .

- *Repulsão Coulombiana núcleo-núcleo*

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq n} \frac{Z_{nm}}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} \quad 2.9$$

Na equação (2.9) tem-se a representação da interação núcleo-núcleo, ou seja, ocorrem repulsões sobre os pares de núcleos que interagem, assim a soma ocorre sobre todos os pares de núcleos. Os termos dentro de da soma são as cargas e suas coordenadas respectivamente.

Temos,

Até o momento apresentou-se o Hamiltoniano independente do tempo como solução da equação de Schrödinger para um elétron, entretanto, como se mencionou anteriormente, ela pode ser separada em duas partes, uma atômica e outra eletrônica, pois na medida em que estudamos sistemas mais complexo, ou seja, com muitos corpos, surge a necessidade de se fazer aproximações a fim de minimizarmos os problemas da causados pelas interações destes corpos.

Surge a *Aproximação de Born-Oppenheimer* a primeira aproximação que separa os movimentos dos elétrons e núcleos. A aproximação de Born-Oppenheimer se baseia no fato de os núcleos são muito mais pesados que os elétrons e, portanto, movem-se mais lentamente. Por isso, desprezaremos a energia cinética dos núcleos do Hamiltoniano da equação (2.1), agora podemos escrever uma equação de Schrödinger que envolvam somente o movimento dos elétrons, conhecido como Hamiltoniano eletrônico ou equação de Schroedinger eletrônica.

$$\hat{H}_e |\Phi\rangle_e = [\hat{T}_e + \hat{U} + \hat{V}_{ext}] |\Phi\rangle_e = E_e |\Phi\rangle_e \quad 2.10$$

Em que $|\Phi\rangle_e$ é uma função de onda que depende somente das coordenadas eletrônicas e E_e é a energia total do sistema. Agora está claro que os elétrons se movem entorno dos núcleos sob a influência de campo externo devido o surgimento do termo \hat{V}_{ext} deixa claro isso, quando substituí \hat{V}_{eN} [22, 68].

A aproximação de Born-Oppenheimer não descreve por completo o movimento nuclear que é essencial para descrição de uma série de fenômenos físicos importantes.

2.1.2 Aproximação do Elétron Independente

Resolvendo o problema da equação de Schrödinger eletrônica na equação 2.10 com uma aproximação conhecida como aproximação do elétron independente, que consiste em considerar que a função de onda que descreve o sistema molecular possa ser escrita como um produto das para um único elétron. Ou seja, assume-se que as energias potenciais e cinéticas de cada elétron individualmente sejam independentes do movimento e da posição dos demais elétrons. Desta forma a hamiltoniana da equação 2.10 será escrita como uma soma de Hamiltonianas de um único elétron, ou seja:

$$\hat{H}_e = H^{l-e} \quad 2.11$$

Neste sentido, pode-se resolver a equação de Schrödinger para o elétron independente com uma função sobre toda a molécula descrevendo individualmente o elétron. Essa função será descrita por ψ , que são conhecidas como orbital molecular- OM.

$$F(r_i)\psi_1(r_i) = \varepsilon_l \psi_1(r_i) \quad 2.12$$

No qual, além das funções espaciais, os elétrons possuem as coordenadas de spins que assumem as projeções de *spin pra cima* e *spin pra baixo*. Pelo principio da exclusão de Pauli, os elétrons não podem ocupar o mesmo estado, a solução é reescrever a função de onda como um de conjunto de N partículas descritas pelo produto assimétrico de orbitais de spin.

$$\psi_e(r_1 \dots r_N) = \sum_p [\pm]^p P o p \psi_1(r_1), \psi_2(r_2), \dots \psi_N(r_N) \quad 2.13$$

Onde Pop é o operador no qual se faz a permutação, e a soma é sobre todas as permutações dos estados $\psi_I(r_i)$.

Os orbitais são determinados aplicando-se o princípio variacional que está sujeita a condição de ortonormalidade da função de onda. A função que minimiza a energia do estado fundamental essa é a melhor função.

2.1.3 CLOA: O Problema de Muitos Corpos

É um problema que não pode ser resolvido exatamente para mais de um elétron. Por isto, são feitas muitas aproximações a fim de se reduzir o problema em uma solução numérica. Neste sentido, o sistema de transporte será modelado por uma base atômica local que obterá excelentes precisões na estrutura eletrônica de um grande grupo de átomos, conhecido como *combinação linear de orbitais atômicos* – CLOA. O Hamiltoniano do sistema correspondente ao observável energia total E do sistema é determinado como uma soma da energia cinética dos elétrons, por atração Coulombiana do elétron-núcleo, e repulsão Coulombiana elétron-elétron, e a energia cinética dos núcleos, ocorre uma repulsão Coulombiana núcleo-núcleo.

A matriz que representa o tempo de um elétron independente é descrito pelo Hamiltoniano, \vec{H} , e orbital atômico no espaço real é central em todos os átomos no sistema é a função de onda, como foi mencionado anteriormente [69]. Sendo ψ um autoestado, a equação de Schrödinger do sistema terá a mesma forma das equações 2.1, 2.2 e 2.3. Segue, portanto, que podemos escrever os orbitais atômicos em diferentes sítios atômicos não ortogonais para a representação da equação 2.3 na forma de matriz.

$$\begin{bmatrix} H_{00} & H_{01} & H_{0N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N0} & H_{N1} & H_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{i0} \\ \vdots \\ c_{iN} \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} S_{00} & S_{01} & S_{0N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{N0} & S_{N1} & S_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{i0} \\ \vdots \\ c_{iN} \end{bmatrix} \quad 2.14$$

A equação de Schroedinger 2.1 descrita para sistema quântico e mecânicos com dependência temporal. Sua solução descreve todas as propriedades do sistema que pretende analisar. Portanto a equação 2.4 nos dá o Hamiltoniano independente do tempo que foi gerado a partir destes argumentos.

2.1.4 A Aproximação de Tight-Binding

Primeiramente na aproximação Tight-Binding (TB) é necessário escolher uma base atômica com os estados da base individuais definidos pelas suas funções de onda no espaço real, como:

$$\chi_{inlm}(r) = R_{inlm}(|r-r_i|) Y_{lm}(\vartheta(|r-r_i|), \varphi(|r-r_i|)) \quad 2.15$$

Onde $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$, é um harmônico esférico. O número quântico do átomo individual é representado pelo índice i , enquanto que os índices n , l e m são os três números quânticos atômicos (*principal*, *angular* e *magnético*). A função radial $R_{inlm}(r)$ pode ser escolhida de diversas formas afim de que se obtenha uma melhor precisão na aproximação.

As propriedades eletrônicas são determinadas por um pequeno número de orbitais nas proximidades do nível de Fermi, pelo Hamiltoniano dado pelos elementos de matriz destas bases atômicas.

$$H_{inlm, \hat{i} n \hat{l} m} = \langle \chi_{inlm} | \hat{H} | \chi_{\hat{i} n \hat{l} m} \rangle \quad 2.16$$

Desta forma o conjunto de base é dado por:

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \delta_{ij} \\ H_{ij} &= E_i \delta_{ij} \end{aligned} \quad 2.17$$

Onde que E_i é um parâmetro que pode ser alterado para próximo da auto-energia atômica. O termo S_{ij} é a matriz de sobreposição e H_{ij} é o Hamiltoniano definida pela matriz de sobreposição, dados pelas equações (1 e 2):

Equação de Slater

$$S_{ij} = \int_V \varphi_i(r-R_i) \varphi_j(r-R_j) dr \quad 2.18$$

Equação de Hamilton

$$H_{ij} = \frac{1}{4}(\beta_i + \beta_j)(E_i + E_j)S_{ij}$$

No modelo de Hückel estendido, as funções de base são parametrizadas pelos orbitais de Slater para se resolver a integral da equação (Slater).

$$R_{n,l,m}(r) = \frac{r^{n-l}}{\sqrt{2n!}} \left[C_1(2\eta_1)^{n+\frac{1}{2}} e^{-\eta_1 r} + C_2(2\eta_2)^{n+\frac{1}{2}} e^{-\eta_2 r} \right] \quad 2.19$$

Onde os parâmetros de ajustes são: η_1, η_2, C_1, C_2 , que definidos para cada casca angular de orbitais de valência.

Na equação do Hamiltoniano acima, β_i é um parâmetro de ajuste do método de Hückel, geralmente de valor 1,75 e E_i , é a energia total do sistema no local. Na Teoria de Huckel Estendido (EHT) as variantes de ponderação são duas para a energia dos orbitais, como visto nas relações acima,

$$H_{ij} = \frac{1}{2}\beta(E_i + E_j)S_{ij} \quad 2.20$$

Onde $\beta = \frac{1}{2}(\beta_i + \beta_j)$ está relacionada com o parâmetro de Wolfsberg [70] e,

$$\frac{1}{2}(\beta + \alpha^2 + (1-\beta)\alpha^4)(E_i + E_j) \quad 2.21$$

Onde $\alpha = \frac{(E_i - E_j)}{(E_i + E_j)}$ para a parametrização de Hoffmann [71, 72].

2.2 Funções de Green de Não-Equilíbrio-NEGF

2.2.1 Método da função de Green (FG)

Um dos problemas de sistemas de transporte é quanto ao sistema ser aberto, com uma região de espalhamento e dois eletrodos semi-infinitos. Este problema pode ser resolvido através do método da função de Green.

A função de Green descreve a resposta em um ponto devido à excitação em outro qualquer. Em um sistema de eletrodo(E)-molécula-eletrodo(D). O Hamiltoniano total do sistema é escrito como [73].

$$H=H_1+H_2+H_s \quad 2.22$$

Onde H_1 , H_2 e H_s são os Hamiltonianos separados em três seções: Eletrodos direito e esquerdo e da molécula. A função de Green retardada pode ser definida pela relação.

$$G^R=[ES-H+i\eta]^{-1}=[ES-(H_1+H_2+H_s)+i\eta]^{-1} \quad 2.23$$

Em que S é a matriz de *sobreposição* (do inglês: *Overlap*) da função de onda para o caso ortogonalização não está satisfeita. A parte infinitesimal imaginária $i\eta$ ($\eta > 0$) é adicionada a energia desta equação para incorporar nas condições de contorno da função de Green retardada e correspondem as ondas que saem a partir do ponto de excitação. Esta parte imaginária faz com que a função de Green avançada cresça indefinidamente, movendo-se a partir do ponto de excitação, e faz com que a função de Green retardada tenha uma única solução aceitável. Igualmente podemos trabalhar com a função de Green avançada através da introdução de uma parte imaginária infinitesimal negativa na energia. Que é facilmente verificado,

$$G^A=[G^R]^+ \quad 2.24$$

Assim, G^A é o conjugado do Hermitiano de G^R . No apêndice B, é dado a demonstração do cálculo da função de Green para as correntes, densidade de estados e transmissão.

2.3 Métodos Semi-empíricos

Os métodos semi-empíricos trabalham com dois tipos de aproximações. Em uma delas os elementos de matriz da Hamiltoniana efetiva de 1-elétron são dados por valores empíricos ou semi-empíricos, parametrizados, que se correlacionam ou tentam com o resultado dos cálculos experimentais existentes. O segundo faz uma aproximação matemática, no qual despreza alguns dos termos relativos às integrais de superposição. Tais aproximações se ajustam quando são introduzidos parâmetros empíricos baseados em resultados experimentais.

Esses métodos diferem-se quanto à solução da equação de Hartree-Fock-Roothaan no momento em que se desprezam suas integrais, nos conjuntos de base e consequentemente em seus parâmetros. Entretanto, possuem integrais de superposição que se anulam a cada dois elétrons em átomos diferentes, conhecido como (ZDO- zero differential overlap).

O Método de Hückel, um dos primeiros métodos para que se descreve o comportamento do sistema e foi o método usado neste trabalho, despreza por completo as integrais de 2-elétrons. Como uma extensão do método, veio o Método de Hückel Estendido-HE, onde alguns efeitos das interações elétron-elétron foram incluídos através de parametrizações, no tópico seguinte falaremos um pouco mais deste método. Foram desenvolvidos os métodos CNDO (*complet neglect of differential overlap*), INDO (*intermediate neglect of differential overlap*), MINDO (*modified intermediate neglect of differential overlap*), NDDO (*Neglect of diatomic differential overlap*) e MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*) [74]. Na Tabela 1 é dado, as diferenças entre alguns desses métodos semi-empíricos.

Atualmente se utiliza os métodos AM1 [75] (*Austin Model 1*) e PM3 [76] (*Parametric Method 3*). Uma vez que o método AM1 efetuou modificações no MNDO [77] introduzindo novos parâmetros aplicados a função de repulsão do sistema.

Na escolha do método adequado, consoante ao tipo de sistema o resultado será satisfatório.

MÉTODOS	FUNÇÕES
CNDO (CNDO/1, CNDO/2, CNDO/S)	<ul style="list-style-type: none"> • Despreza as integrais de troca. • Retém as integrais de 2-elétrons do tipo $(\mu\mu vv)$. • considera uma simetria esférica para os orbitais atômicos.
INDO (INDO/1, INDO/2, INDO/S)	<ul style="list-style-type: none"> • inclui integral de repulsão de 1- centro entre orbitais atômicos de um mesmo átomo $(\mu\nu^A \lambda\sigma^A)$
MINDO – modificação do INDO (MINDO/2, MINDO/2', MINDO/3)	<ul style="list-style-type: none"> • usa um conjunto de parâmetros para avaliar as integrais de 1- centro.
NDDO	<ul style="list-style-type: none"> • mantém as integrais de 1-centro do INDO. • adiciona algumas integrais de 2- centros. • inclui a direcionabilidade dos orbitais em um mesmo átomo para as integrais de repulsão.
MNDO – modificação do NDDO (AM1 e PM3)	<ul style="list-style-type: none"> • ignora somente as integrais de superposição quando os orbitais atômicos estão centrados em átomos diferentes.
ZINDO (ZINDO/1, ZINDO/2, ZINDO/S)	<ul style="list-style-type: none"> • versão do INDO. • Inclui interação de configuração (CI) simples e duplas • parametrizado para reproduzir transições espectroscópicas no UV visível (ZINDO/S)

Tabela 1: Métodos Semi-empíricos (tabela e texto retirado da ref. [78]).

2.4 Métodos Hückel Estendido

Na década de 1930 foi desenvolvida uma metodologia para o estudo de sistemas π -conjugados que ficou conhecido como à teoria de Hückel, ou o modelo de Hückel (do inglês *Hückel Molecular Orbital – HMO*). Na teoria de Hückel, o hamiltoniano do sistema π era constituído como uma soma de hamiltonianos efetivos unieletrônicos, permitindo uma separação de variáveis e também uma combinação dos orbitais atômicos (CLOA) como visto na seção 2.1.3 deste capítulo.

O método de Hückel foi aplicado no estudo do espectro de eletrônico, aromaticidade e em diversas outras funções que interessasse em sistemas π -conjugados.

Por volta de 1950 e 1960 R. Hoffmann, M. Wolfsberg e L. Helmholz [70, 79] desenvolveram, ou melhor, aprimoraram a teoria de Hückel, criando a teoria de Hückel estendida – (do inglês, *Extended Huckel Theory – EHT*). Simplesmente era uma ampliação da teoria de Hückel para moléculas tridimensionais, onde são incluídos todos os elétrons de valência. Inicialmente esta nova versão da teoria de Hückel foi aplicada ao estudo de íons complexos inorgânicos, entretanto, a *EHT* foi também muito utilizada para o estudo de moléculas orgânicas.

Este método foi parametrizado para todos os elementos até o número atômico 104, a saber, *ruterfórdio*, sendo assim, este é o único método que cobre praticamente todos os elementos da tabela periódica. No método de *EHT* assim como no método de Hückel simples o nível de Fermi é definido como sendo o último orbital ocupado.

O Hamiltoniano é constituído pela matriz H , que é formada pela energia de valência do orbital π ionizado da molécula e pela matriz S , que é a matriz de recobrimento, ou overlap [79, 80]. No *EHT* foi incluído no cálculo os orbitais σ .

Para formar a matriz Hamiltoniana H , a diagonal principal recebe o valor da energia de valência do orbital ionizado, s e p de cada átomo da molécula, os termos fora da diagonal são obtidos pela soma dos termos da diagonal principal, multiplicado pela constante k e pelo valor correspondente ao termo em cálculo da matriz de recobrimento S apresentada resumidamente na equação 2.25.

$$\begin{aligned}H_{ii} &= E_i \\ H_{ij} &= K_{EHT} S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) \Rightarrow i \neq j \\ S &= \int \phi_i^*(r) \phi_j(r) d^3 r\end{aligned}\tag{2.25}$$

Onde, i e j são os orbitais atômicos, S_{ij} é a matriz de sobreposição entre as funções bases do orbital ϕ_i e ϕ_j , K_{EHT} é um parâmetro da teoria de Hückel Estendida normalmente usado para moléculas tabelado em 1.75 [80].

A *EHT* tem sido amplamente utilizada para análises de orbitais atômicos, potenciais de ionização e número de elétrons, correlacionados a dados experimentais. Apesar não fornecer absoluta previsão nos resultados, ela facilita a comparação entre as distribuições geométricas semelhantes, sendo uma metodologia que revela aspectos qualitativos e permite interpretar fenômenos intrínsecos do sistema.

Capítulo 3

Transporte Eletrônico em Nanofitas de Grafeno sob a influência de Condições e Oxidação

Nesta seção são apresentados os resultados dos cálculos semi-empíricos pelo formalismo das funções de Green fora do equilíbrio-NEGF este formalismo possui boa concordância com resultados experimentais para função de onda do elétron, sendo assim, utilizado em muitos outros trabalhos [81-83]. Centralizamos este estudo no transporte eletrônico em nanofitas de grafeno zigue-zague - ZGNR sob oxidação dos grupos *cetona*, *éter*, *carboxila*, e *hidroxila* e, passivada de H e também sob o efeito de nanocondições. Na seção 3.1 serão discutidos os resultados da nanofita de grafeno passivada de hidrogênio em suas bordas externa e interna (*nanoporo*), ou seja, hidrogenada, portanto, sem oxidação, na seção subsequente, 3.2, os resultados obtidos para os dispositivos sem oxidação e para três dispositivos com oxidação: i) baixa oxidação; somente na borda externa da fita, ii) média oxidação; nas bordas interna e externa e iii) alta oxidação; oxidação da rede da fita e bordas.

3.1 Dispositivos de Nanofita de grafeno sob Influência de Condições

Foi feito um estudo sobre as propriedades elétricas de dispositivos baseados em nanofitas de grafeno foram feitos através da análise das curvas característica corrente em função da tensão $I(V)$ aplicada ao dispositivo e pela projeção dos orbitais HOMO/LUMO, densidade de estados e pela transmissão $T(E)$. O grafeno possui excelente condutividade elétrica (σ), devido sua hibridização sp^2 entre os átomos de carbono da rede cristalina, cujo valor mínimo (σ_{min}) corresponde aproximadamente ao da condutância quântica por canal (e^2/h) [15].

Em dispositivos cujo comprimento é menor que 30 nm, o comportamento físico do sistema experimental é dominado pelo confinamento quântico [84]. O grafeno tem sido o material que vem evidenciando este tipo de comportamento, mesmo em dimensões de uma cadeia de anéis benzênicos, sendo, portanto, um fator de extrema importância para o confinamento eletrônico.

Na figura 3.1, apresentamos uma perspectiva do sistema de grafeno sem oxidação, na qual, duas regiões de confinamentos são destacadas por retângulos, tais regiões surgem devido à presença do nanoporo ao centro da fita. Esta região de confinamento está associada à constrição na rede cristalina da nanofita de grafeno. Esta configuração H-C que consiste em um H por átomo C em fitas zigue-zague apresenta-se mais estáveis em baixas pressões [85, 86].

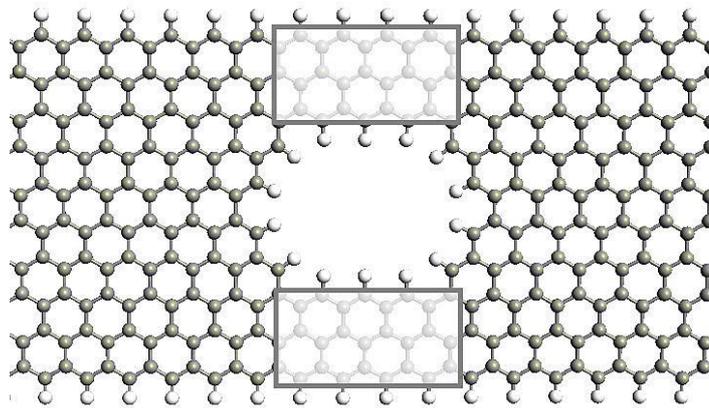


Figura 3.1: Modelo teórico da nanofita de grafeno, em destaque duas regiões de constrição.

Como pode-se ver, as nanoconstrições surgem devido à presença do nanoporo ao centro da fita cuja área é descrita como aproximadamente a área de uma elipse em virtude da conformação dos átomos de hidrogênio saturados em cada átomo carbono da borda interna da fita. Uma característica das nanofitas zigue-zague é o surgimento dos estados de borda devido ao corte feito durante sua produção, às técnicas mais usadas são: Litografia de feixe de elétrons [87], litografia utilizando um microscópio de varredura por tunelamento [88] e uma técnica bem recente usa nanotubos de carbono, abrindo-o e desenrolando o mesmo [89].

Visto que, este estudo ocorreu em condições críticas de dimensão, ou seja, < 10 nm para uma nanoconstrição, trabalhos anteriores experimentais [90] criaram constrições nestas condições por meio de técnica de litografia para construção de NCFET (*Transistor de Efeito de Campo em Nanoconstrição*).

3.2 Tunelamentos Ressonantes em Nanorribbons

A figura 3.2 mostra a curva característica $I(V)$ em temperatura ambiente do dispositivo de nanofita sem oxidação, ou seja, não dopada intencionalmente pelos grupos, *cetona*, *éter*, *carboxila*, e *hidroxila*, no qual temos a primeira evidência de DTR. Onde apresenta uma característica de transporte, no qual, exibe um efeito de tunelamento característico de ponto quântico, em que se observa uma região de resistividade diferencial negativa (RDN), isto é, um aumento na voltagem produzindo uma queda na corrente, cuja relação entre as correntes de pico-vale ($I_{\text{pico-vale}}$) é de 7:1 em temperatura ambiente.

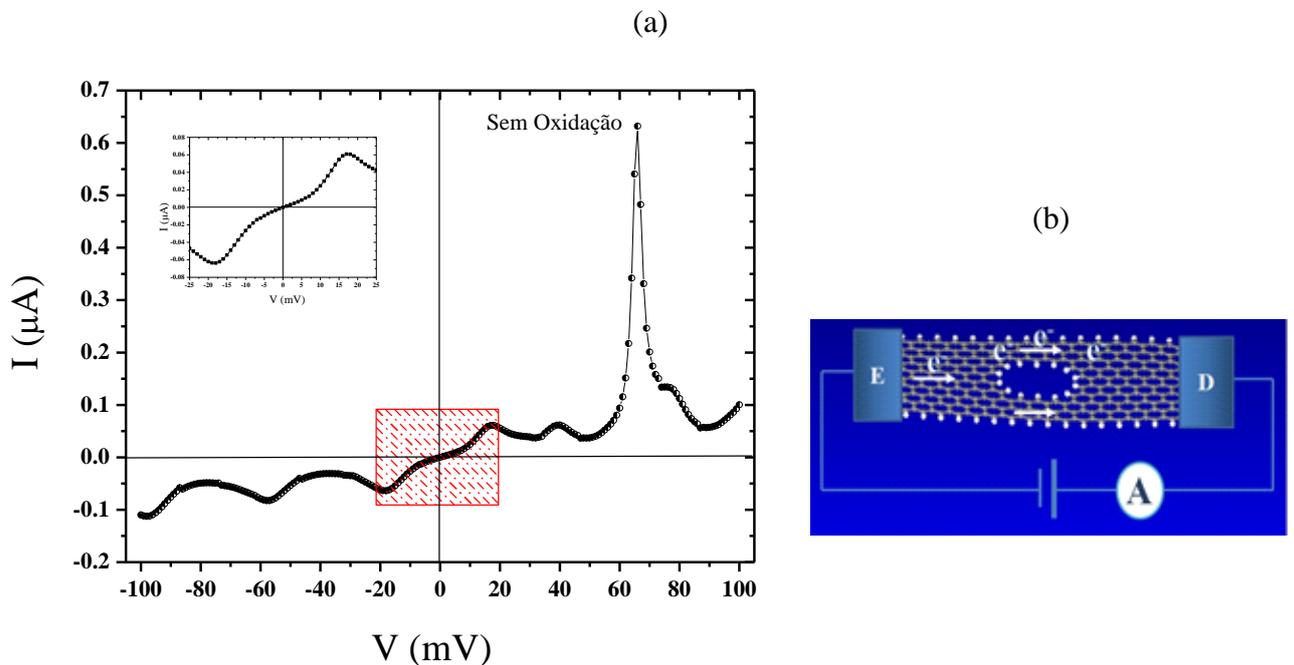


Figura 3.2: Curva característica $I(V)$ modelada para um dispositivo de nanofita de grafeno (a), e (b) circuito baseado na fita com um nanoporo ao centro.

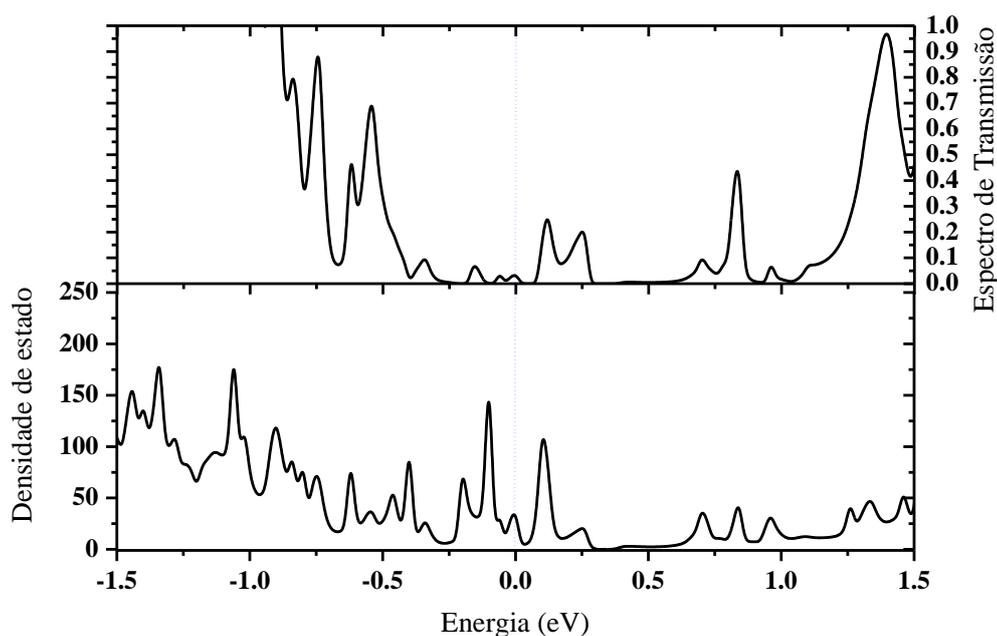
Segundo [89] os picos menores encontradas abaixo do pico de ressonância principal na curva da figura 3.2 são gerados por tunelamentos de estados localizados devido a presença de impurezas na região de espalhamento. Na proposta deste trabalho, tem-se um poro saturado por hidrogênio ao centro da nanofita, classificado aqui, como defeito de vacância. Como aqui não estamos levando em conta a polarização de spin, portanto, os efeitos dos estados de borda desta nanofita não influenciam no surgimento dos picos de ressonância e os picos adicionais a

baixo dos estados ligados, sendo, portanto, característico da presença do poro, feito intencionalmente com o intuito de se criar as regiões de confinamento (constrições), como já foi mencionado antes.

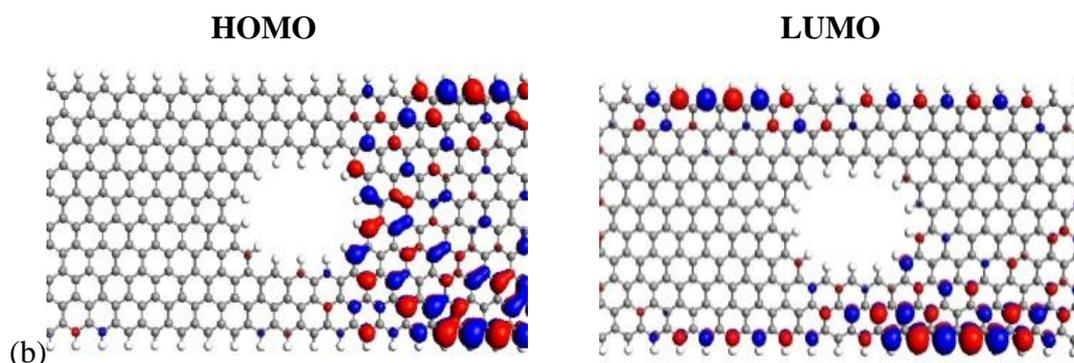
Na tensão negativa, observou-se uma assimetria nas características $-I(-V)$ e que houve uma supressão do pico de ressonância. Isto ocorre devido característica do sistema que após a geometrização e relaxação não manteve sua forma totalmente plana ao longo da direção de transporte apresentando alguma torção nas proximidades do eletrodo esquerdo, desestabilizando a fita e também devido ao poro. E, segundo [90], quando uma estrutura de grafeno é torcida ou até mesmo comprimida ao centro, novas propriedades e características surgem, como por exemplo, estados semicondutores.

A figura 3.3(a) apresenta os picos de densidade de estados e de transmissão como função da energia para a nanofita de grafeno sem campo externo. A transmissão total de polarização zero como função da energia da figura 3.3(a), não apresenta semelhança com a densidade de estados, entretanto, como pode ser visto no plote do orbital molecular, observa-se um pico largo dividido na banda de condução próximo ao nível de Fermi característico da hibridação, confirmando seu mecanismo de transporte.

Na figura 3.3(b), a densidade de estados mostra que o orbital de fronteira (HOMO) está concentrado nas bordas internas e externa da fita e também em sua rede cristalina, como pode ser visto no orbital molecular que caracteriza estados localizados próximos ao nível de Fermi. O orbital de fronteira (LUMO) concentra-se nas bordas laterais da fita como previsto por [91], conhecido como estados de borda, sendo este orbital de grande importância para o mecanismo de transporte deste tipo de sistema, apesar de não estarmos analisando via polarização de spin verifica-se que é intrínseco do sistema este tipo de projeção. Também se percebe que a DOS é não nula no nível de Fermi, estando de acordo com estudos anteriores, tal fato se deva ao não uso da polarização característica deste tipo de nanofita.



(a)



(b)

Figura 3.3: (a) Densidade de estados e espectro de transmissão em zero polarização, em (b) plote dos orbitais moleculares HOMO/LUMO do dispositivo em zero campo.

A passivação com um átomo de H por um átomo de carbono da borda satura a ligação (σ), restando apenas uma ligação (π). Por exemplo, os elétrons situados nos átomos das bordas da nanofita de grafeno zigzeague por simetria, são equivalentes, ou seja, C e C'. Como já se mencionou no capítulo 1, os elétrons no orbital p_z podem se alinhar magneticamente formando um estado de borda na nanofita com bandas localizadas próximo ao nível de Fermi [92, 93].

3.3 Confinamentos e Tunelamentos Ressonantes em nanofitas Oxidadas

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos para as curvas características $I(V)$ de nosso dispositivo baseado em nanofita de grafeno zigue-zague sob os aspectos de oxidação e. Como já se mencionou anteriormente, Devido à presença do poro (em forma hexagonal) ao centro da nanofita criam-se duas nanoconstrições, assunto que será abordado num tópico posterior desta seção.

Foi empregado um critério para a oxidação que, consistia em baixa, média e alta oxidação, caracterizado neste trabalho como *grau de oxidação*.

3.3.1 Confinamentos em Nanofitas Oxidadas

O grafeno é um material altamente resistente, ele possui hibridização sp^2 entre os átomos de carbono, e apresenta uma resistência superior à hibridização sp^3 do diamante [55]. Logo, quando ocorre uma alteração do tipo oxidação, entre os átomos da superfície do grafeno, ocorrem modificações em sua conformação e quebra das ligações covalentes em sua estrutura por grupos que reagirão em locais específicos na folha, modificando sua propriedade de transporte. A figura 3.4, temos uma simples demonstração dos três tipos de oxidação em perspectiva de dispositivo.

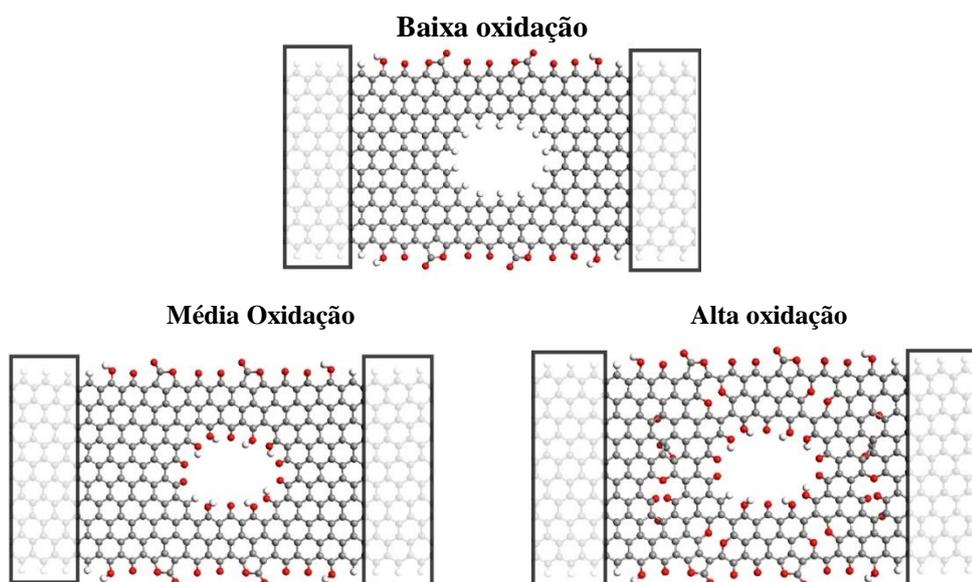


Figura 3.4: Modelo de três dispositivos baseados em nanofitas de grafeno oxidadas por grupos *cetona, éter, carboxila, e hidroxila*.

As oxidações simuladas e descritas anteriormente consistiam em uma oxidação de borda externa, oxidação de borda externa e interna (poro) e a oxidação das bordas mais a oxidação da rede cristalina da GNR respectivamente.

A figura 3.5(a) mostra as características $I(V)$, variando-se o grau de oxidação da fita. Pode-se notar que devido à presença dos grupos oxidativos houve uma grande mudança com relação à magnitude do pico de corrente da nanofita não oxidada, consequentemente, o aumento do nível de dopantes na fita, afeta diretamente na condutividade de cada dispositivo presente nesse trabalho. Todas as curvas apresentaram comportamento similar, com magnitudes inferiores da fita não oxidada. Na figura 3.5(b), as curvas semi-logarítmicas apresentam exatamente o ponto em que acontece a mudança de regime. Os regimes de transportes são: Ôhmicos e RDN, que estão relacionados com a tensão V_{Th} , conhecido como tensão de limiar (do inglês: *threshold voltage*), onde é percebido que é cada vez menor a tensão de limiar na medida em que se aumenta a oxidação da fita. Também verifica-se que a fita não oxidada apresenta uma baixa tensão para mudança de regime de transporte.

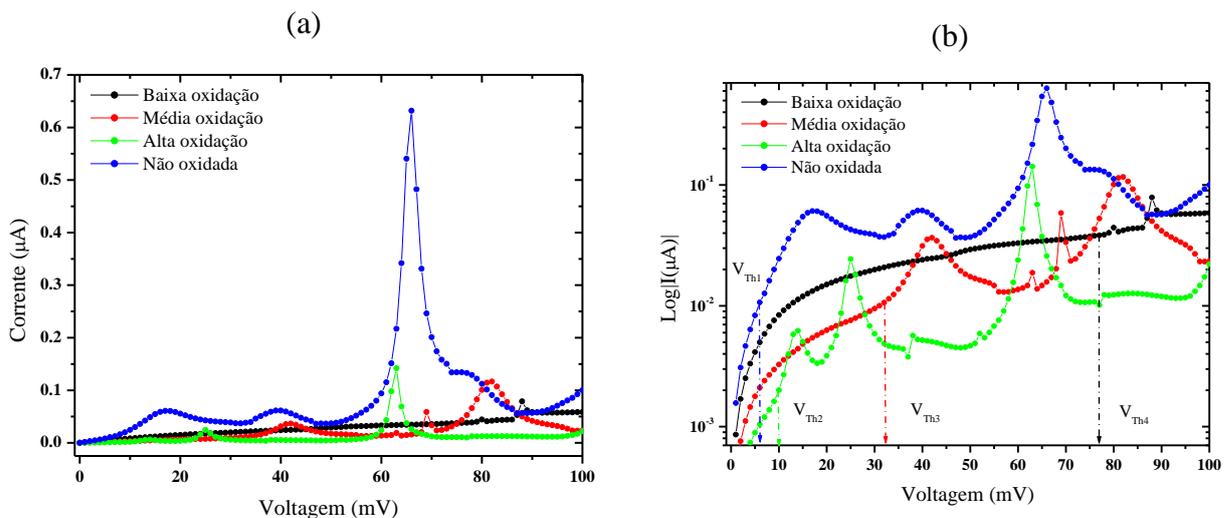


Figura 3.5: Curvas $I(V)$ para a geometria planar de uma fita de grafeno oxidada e não oxidada, com um nanoporo hexagonal centrado à folha. Todas as curvas vão de zero mV à 100 mV que caracterizam dois regimes, ôhmicos e RDNs com máximos de corrente (a). Em (b) apresenta-se as curvas $I(V)$ para tensão direta em escala logarítmica, destacando a tensão de limiar V_{Th} .

O processo de oxidação sobre a fita de grafeno ocorre devido aos elétrons que foram doados ao sistema e que, a partir de então auxiliaram no transporte quântico [94-96]. Infere-se então que, a fita de grafeno não oxidada deveria apresentar uma alta tensão de limiar, contudo, devido à ausência de impurezas bem como defeitos, o nosso dispositivo baseado em GNR não oxidado, quanto aos portadores de carga, possuem maior mobilidade antes de qualquer zona de espalhamento, e na presença de campo elétrico os portadores de carga intrínsecos da rede do grafeno (*férmions de Dirac*) [97], apresentam um fluxo de carga mais rápido do que em outros materiais.

Na figura 3.6 têm-se os picos da densidade de estados para as fitas oxidadas e comparação com a fita não oxidada, mostrando que a condutividade elétrica está relacionada com o número de átomos dopantes e com suas respectivas posições na fita de grafeno. Dessa relação podemos perceber o deslocamento de um pico acentuado (*seta preta indicando o sentido do pico*). Na medida em que acrescentamos mais doadores a ZGNR, há, portanto, um aumento do pico de densidade, bem como, aproximação deste pico localizado na banda de valência em direção ao nível mais energético (E_f). Também podemos ver claramente a contribuição destes grupos através do ganho de um pico na banda de condução (*região em círculo tracejado*), na sequência (d)-(a) da figura 3.6, para cada representação de oxidação, deixando claro mais uma vez que o processo de oxidação consiste na doação de elétrons, processo que corresponde num aumento energético de condutividade da fita. Também foi possível notar que as fitas com baixa e média oxidação apresentaram gaps quase nulos ao nível de Fermi, o mesmo efeito não foi observado para o processo de alta oxidação. A densidade de estados para média oxidação (cor verde) observa-se claramente três picos nas proximidades do nível de Fermi, característico para confinamento.

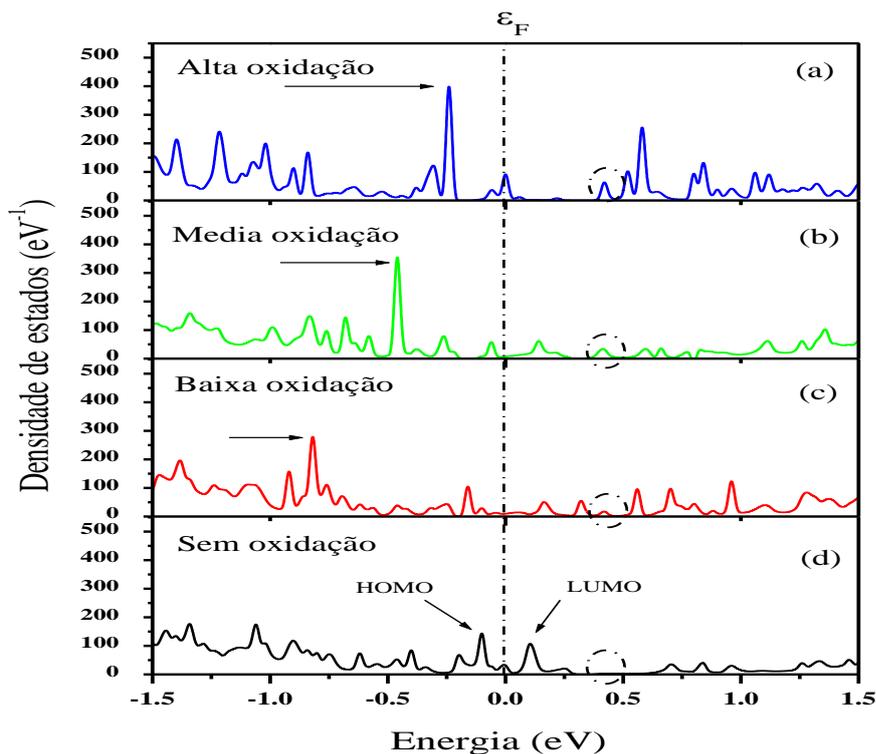


Figura 3.6: Densidade de estados das folhas oxidadas e da folha não oxidada.

O orbital molecular da tabela 2 de todas as fitas auxilia na identificação das regiões de confinamento característico da geometria dos sistemas, com base nas análises anteriormente apresentadas da densidade de estados. Segue, portanto que, claramente podemos perceber a localização de estados na região ativa da nanofita em diferentes posições, o que confirma o deslocamento do pico no sentido do nível mais energético em função da quantidade de dopantes nas fitas.

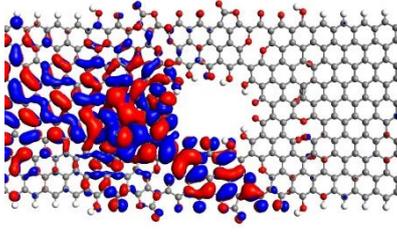
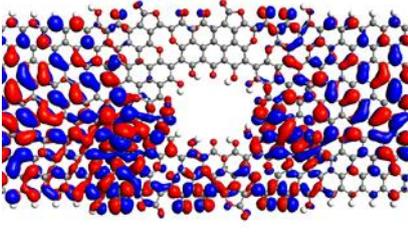
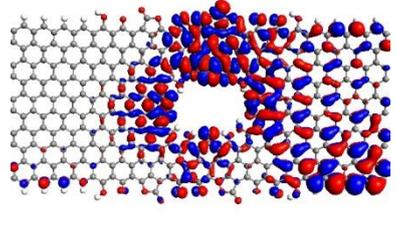
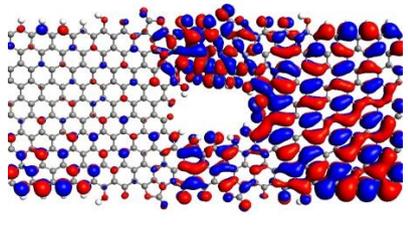
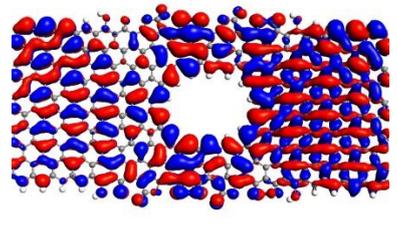
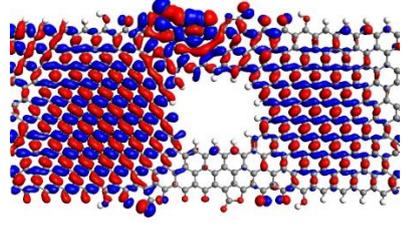
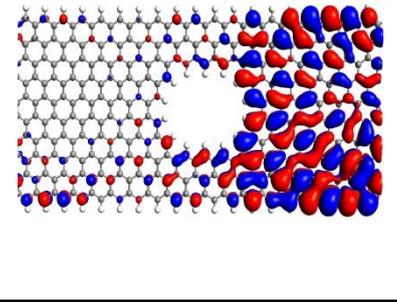
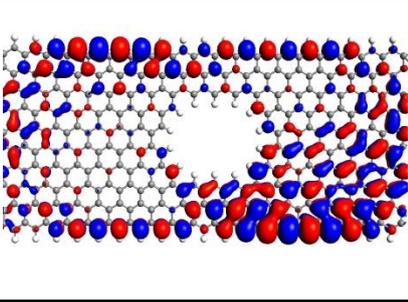
HOMO/LUMO Alta Oxidação		
Média Oxidação		
Baixa Oxidação		
Sem Oxidação		

Tabela 2: Plote do Orbital molecular sem campo externo para todas as configurações com a probabilidade de estados localizados na fita.

A figura 3.7 mostra o espectro de transmissão sem campo externo para as três fitas oxidadas e para a fita não oxidada. Está claro que os espectros de transmissão dependem fortemente da concentração de dopantes no processo simulado. Para a fita não oxidada, porém passivada de hidrogênio, existe dois largos picos de transmissão acima do nível de Fermi. Para a fita com oxidação na borda externa, ou seja, baixa oxidação há um ganho em ambos os lados do nível de Fermi de dois picos grandes causados pela dopagem de borda da fita, onde ocorre a troca da passivação de hidrogênio por agentes oxidantes, apresentando uma delocalização eletrônica pela fita mostrada na projeção do orbital molecular ao lado.

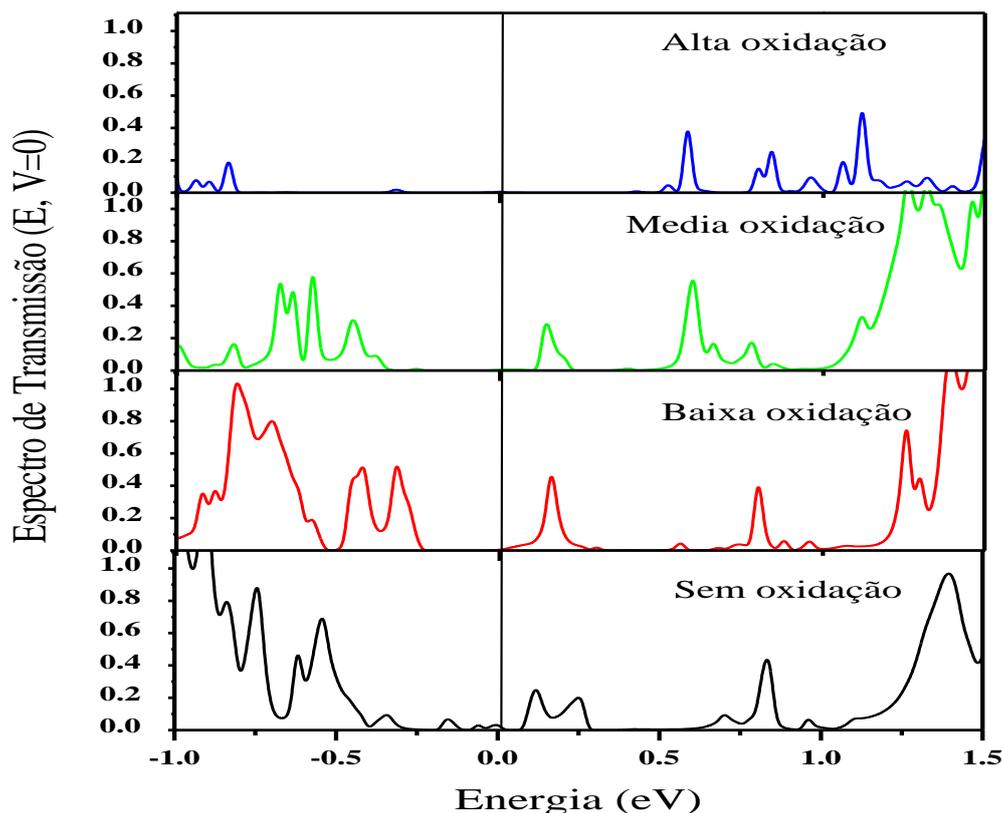


Figura 3.7: Espectro de transmissão em zero polarização caracteriza os efeitos da oxidação e das nanoconstruções.

Na média oxidação, aumentando-se o numero de átomos dopantes, agora na borda interno (poro), podemos ver estados localizados nas bordas e na constricção entre as bordas oxidadas (tabela 2, média oxidação) consequentemente picos maiores e largos na banda de condução. Finalmente temos a dopagem das bordas e da rede cristalina da fita de grafeno, que também apresentou estados localizados característicos da concentração de agentes dopantes na rede cristalina da fita, apresentando três picos na banda de condução distantes do nível de Fermi, porém causado pelo efeito da oxidação, não foram analisados neste trabalho quais regiões causam estes picos, contudo, pela imagem do orbital molecular projetados na tabela 2 infere-se que são referentes às constricções e ao grau de grupos oxidantes.

3.3.2 Tunelamentos Ressonantes Através de Estados Relacionados à Geometria e Oxidação

Neste tópico são apresentados resultados que mostram a influência tanto da geometria como do grau de oxidação sobre a região na qual se considera ativa e detém os fenômenos quânticos de transporte, que caracteriza nossos sistemas com tunelamento ressonante. A curva característica $I(V)$ para os dispositivos utilizados seguindo o mesmo padrão apresentado anteriormente para o dispositivo sem oxidação está na figura 3.8, lembrando que todos os resultados estão relacionados à 300K.

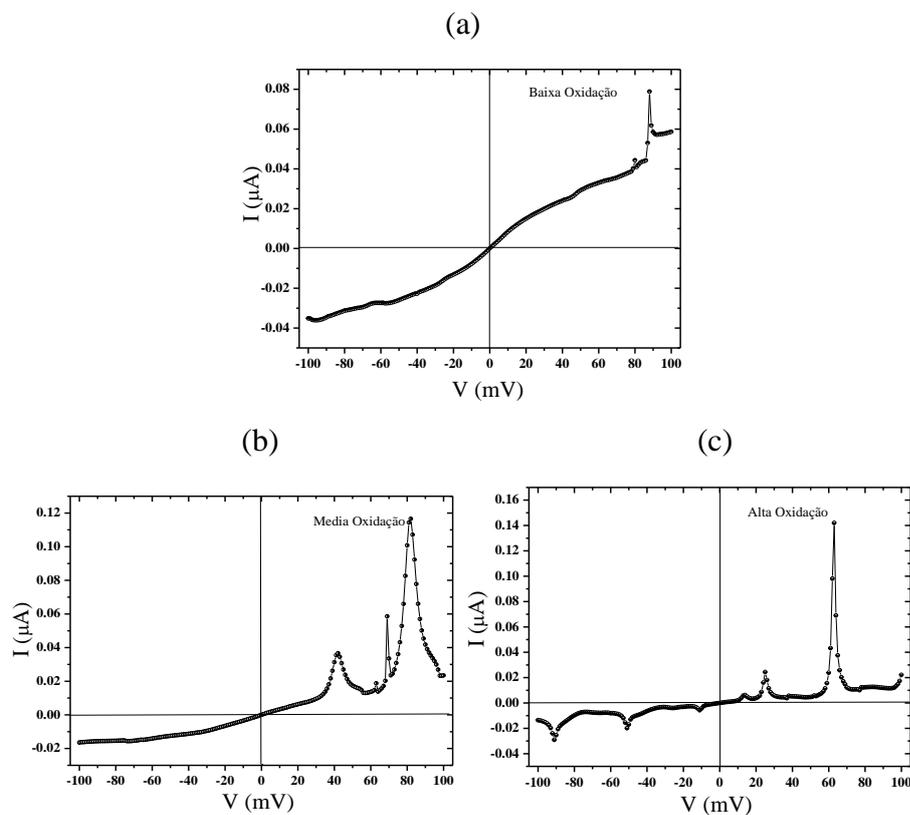


Figura 3.8: Curva característica $I(V)$ de tunelamento ressonante para os estados de oxidação do dispositivo.

Pela figura observa-se claramente para cada um dos sistemas, picos de corrente de tunelamento relacionados ao primeiro estado ligado da região de confinamento quântico que ocorrem em, $V \sim 90\text{mV}$, $V \sim 85\text{mV}$ e $V \sim 70\text{mV}$ para *baixa*, *média* e *alta oxidação* respectivamente, ou seja, os picos de ressonância principal. Também podemos notar que

sempre, seguido do máximo pico de corrente surge uma resistência diferencial negativa. Em polarização negativa para baixa e média oxidação, não se observa simetria correspondente ao pico na curva $I(V)$, entretanto, mantém-se um padrão linear de supressão dos picos de tunelamento. A polarização reversa para o dispositivo com alta oxidação apresentou dois picos de Dirac pequenos localizadas em $V \sim -50\text{mV}$ e $V \sim -90\text{mV}$ respectivamente, também com supressão do pico de tunelamento ressonante. Entretanto, há neste sistema um segundo pico e menor, sendo este um possível segundo estado de ressonância.

Neste sentido na figura 3.8(b) pode-se ver claramente este efeito de tripla barreira no qual caracterizamos o pico de ressonância principal como função da presença do nanoporo, criando regiões de confinamentos e, aos picos adicionais ficaram caracterizados pelo grau de oxidação ou nível de impureza na nanofita. Visto que, se trata do sistema com bordas interna e externas oxidadas. Este padrão se repete para o dispositivo que contem uma alta oxidação, figura 3.8(c), entretanto houve um deslocamento de ambos os picos de tunelamentos, tal fato, está atribuído ao nível de dopagem na fita de grafeno, ou seja, agora, além das bordas dopadas temos também a região ativa da fita de grafeno, na qual estão espalhados sistematicamente e intencionalmente os grupos oxidativos. Considera-se esta última etapa de oxidação, a etapa em que temos uma fita altamente cheia de defeitos como, por exemplo, vários nanoporo dopados de cetona e éter e também o grupo carboxila, concomitantemente distribuídos sobre a fita e nas suas bordas causando deformações, torções e em alguns casos a diminuição de um hexágono para um pentágono.

A magnitude do pico que acredita-se estar associado à alta oxidação é de: $\sim 0.024\mu\text{A}$, que é muito menor comparado ao pico de ressonância principal do sistema, correspondente a $V \sim 70\text{mV}$ e $I \sim 0.14\mu\text{A}$. Verifica-se que nestes dispositivos, houve um aumento do pico de ressonância proporcional ao grau de oxidação, ou seja, $I_{p3} \sim 0.08\mu\text{A} < I_{p2} \sim 0.11\mu\text{A} < I_{p1} \sim 0.14\mu\text{A}$. Tal fato ocorre devido à presença dos grupos oxidativos, cada vez mais espalhados intencionalmente sobre a fita como pode ser visto na figura 3.9.

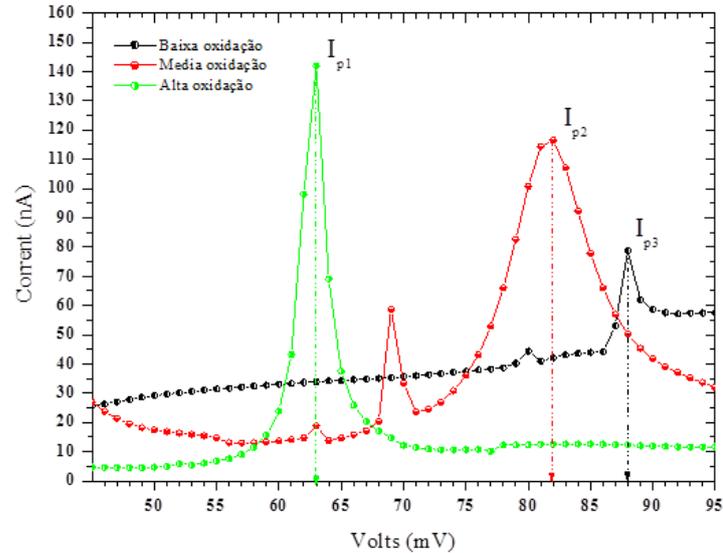


Figura 3.9: Principais picos de ressonância dos três dispositivos em função da oxidação.

A partir da media oxidação onde temos oxidação das bordas interna e externa e da alta oxidação em que temos além das bordas a região cristalina da fita, podemos observar um ganho de um pico abaixo do pico de ressonância principal. Como já se mencionou antes, este pico de ressonância principal está associado às constrições, que surgiram intencionalmente ao se inserir o poro ao centro da nanofita de grafeno. Este padrão é então seguido em todas as fitas diante da variação do grau de oxidação, logo, verificamos que os picos adicionais são advindos do processo de oxidação e que o numero de estados disponíveis para o tunelamento dos elétrons, pode ser controlado por introdução de dopagem.

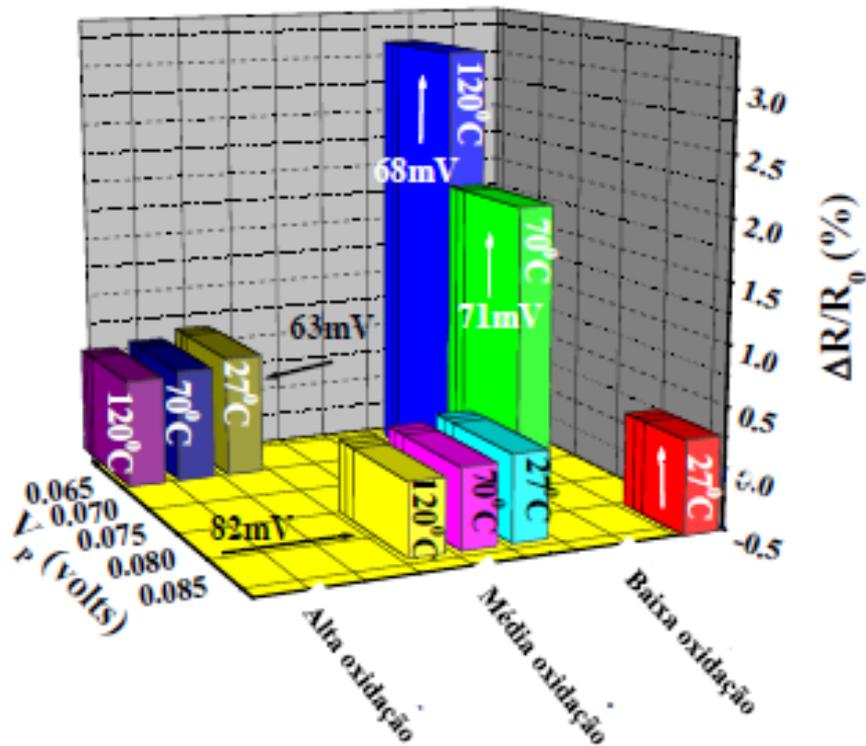


Figura 3.10: Sensitividade dos dispositivos analisados via resistência, em função da temperatura e da tensão aplicada e pelo grau de oxidação.

A análise da resposta desse sistema em relação à tensão aplicada, e como função da temperatura foi apresentada na figura 3.10, onde esta relação foi calculada pela fórmula:

$$Sensitividade = \frac{R_{oxi} - R_{0(puro)}}{R_{0(puro)}} \quad (3.1)$$

Onde, R_{oxi} é a resistência dos dispositivos baseados em GNRs oxidados e, $R_{0(puro)}$ a resistência da NFG sem oxidação. Observa-se que, a folha em baixa oxidação variando-se a temperatura, houve um deslocamento da tensão de pico V_p , conseqüentemente intensidades diferente das correntes de pico I_p . Verifica-se que ocorre um aumento da intensidade do pico de corrente com o aumento da temperatura, nesse sentido, a fita de grafeno em baixa oxidação apresenta uma intensidade de pico máxima à 120°C sob uma tensão de 63 mV. O comportamento de NDR foi observado nas três simulações de variação de temperatura, entretanto, aconteceram em tensões diferentes.

Seguindo com os resultados da figura 3.10, na média e na alta oxidação acontece a diminuição do pico de corrente, ou seja, variação de I_p em uma mesma tensão V_p , em virtude do aumento da temperatura, que também pode ser provocado pelo aumento do espalhamento inelástico de elétrons em condições de variação de temperatura, ou seja, dI/dV diminui com o aumento da temperatura, mostrando-se menos acentuada à temperatura ambiente.

Verifica-se que devido a variação de temperatura em 27°C à 120°C pode-se notar que o sistema a baixa oxidação foi sensível em condições elevadas de temperatura.

Conclusão

Investigamos neste trabalho o transporte eletrônico em nanofitas de grafeno com dos defeitos: Estrutural e oxidativos. Foi mostrado que ao ser tomada uma nanofita de grafeno perfeita de largura ($w \sim 2.5 \text{ nm}$) e comprimento ($L \sim 4.6 \text{ nm}$) e intencionalmente se insere um poro em seu centro com área de $\sim 6.3 \text{ nm}^2$, surge duas constrições entre o poro e as bordas laterais, equivalentemente a dois hexágonos. Neste sentido, o transporte eletrônico foi analisado e caracterizado como transporte via tunelamento ressonante muito semelhante a dispositivos de DTR. Este efeito foi analisado e identificado como causa do defeito ao centro da região ativa da fita e, seguido das regiões de confinamento quântico (QDs) nas laterais da mesma.

Foi analisada a curva característica $I(V)$ não oxidada, mas com as mesmas características descritas anteriormente e passivada de hidrogênio. Verificou-se que, devido ao defeito central ocorreu um tunelamento característico de dispositivo de chaveamento, cuja relação entre a corrente de pico e vale foi de 7:1, considerada uma boa taxa para dispositivos de chaveamento ou osciladores de frequência.

Quando analisamos as fitas oxidadas diante de um padrão de oxidação consistindo em baixa, média e alta oxidação verificou-se que o sistema mantém seu comportamento ressonante de tunelamento característico de barreira dupla, entretanto, surgem picos abaixo do pico principal de tunelamento ressonante devido a presença dos grupos oxidantes nas fitas e, também se verificou que tais picos podem ser característicos de triplas barreiras de tunelamentos ressonantes.

Finalmente concluímos que diante resultados experimentais já existentes, que os resultados para os modelos de dispositivo feito de fita de grafeno nas condições apresentadas estão de acordo com fenômenos quânticos e são explicados fisicamente diante de resultados prévios. Sendo com isso um modelo de sistema de baixo custo e excelente aplicabilidade tecnológica.

Referências

- [1] Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*. 10, 457 (2009).
- [2] SUNGJIN PARK AND RODNEY S. RUOFF, Chemical methods for the production of graphenes, *Nature Nanotechnology* 4, 217 - 224 (2009).
- [3] K. RANA, J. Singh and J-H. Ahn, *J. Mater. Chem. C*, 2, 2646 (2014).
- [4] MOORE, Gordon E., “Cramming More Components Onto Integrated Circuits” in *Electronics*, vol. 38, no 8, pp. 114-117 (1965).
- [5] K. S. NOVOSELOV, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, *Science* 315, 1379 (2007).
- [6] O. HOD, V. Barone, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, *Nano Lett.* , 7 (8), pp 2295-2299 (2007).
- [7] Wang Y, Li Z, Wang J, Li J, Lin Y. Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends Biotechnol*, 29:205–12 (2011).
- [8] H. Y. Jeong, O.J. Y. Kim, •J. W. Kim, J. O. Hwang, J.-E. Kim, J. Y. Lee, T. H. Yoon, B. J. Cho, S. O. Kim, R. S. Ruoff, and S.-Y. Choi,- *Nano Lett.* , 10, 4381–4386 (2010).
- [9] Huang, X.; Li, S. Z.; Huang, Y. Z.; Wu, S. X.; Zhou, X. Z.; Li, S. Z.; Gan, C. L.; Boey, F.; Mirkin, C. A.; Zhang, H. *Nat. Commun.* 2, 292 (2011).
- [10] C. B. COLLINS¹, F. Davanloo¹, T. J. Lee¹, H. Park¹ and J. H. You¹, *J. Vac. Sci. Technol. B* 11, 1936, (1993).
- [11] WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.*, v 71, n. 9, p. 622-634, (1947).
- [12] YOON, M. et al. Polygonization and anomalous graphene interlayer spacing of multi-walled carbon nanofibers. *Phys. Rev. B*, v. 75, p. 165402, (2007).
- [13] KROTO, H. W. et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*. v. 318, n. 14, (1985).
- [14] O’CONNELL, M. J. *Carbon Nanotubes: properties and applications*. USA: Taylor & Francis Group, (2006).
- [15] POOLE, C. P. Jr., OWENS, F. J., *Introduction to nanotechnology*, Wiley–interscience, (2003).
-

-
- [16] IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, v. 354, p. 56-58, 1991.
- [17] HAMADA, N.; Sawada, S.; *Phys. Rev. Lett.* 1992, 68, (1579).
- [18] SOUZA FILHO, A. G.; Fagan, S. B.; *Quim. Nova*, 30, 7, 1695-1703 (2007).
- [19] X. LU AND Z. Chen, "Curved Pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes (<C60) and single walled carbon nanotubes," *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 10, pp. 3643–3696, (2005).
- [20] 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, 666-69 (2004).
- [21] KATSNELSON, M. I. Graphene: Carbon in two dimension. *Materials Today*, v. 10, n. 1-2, p. 20-27, (2007).
- [22] SARAIVA; S. A., Tese de Doutorado, "Electronic Transport in Molecular Systems", Universidade Federal do Ceará, (2012).
- [23] BRANT, J. C.; Tese: Transporte eletrônico em nanoestruturas de grafeno: Influência da funcionalização, da geometria e da dopagem do substrato, UFMG-BH, (2011).
- [24] A. K. GEIM, and K. S. Novoselov, The Rise of Graphene. *Nature Mat.* 6, 183 (2007).
- [25] A. K. GEIM, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Nature Materials* 6, 183-91 (2007).
- [26] S. MOROZOV, K. Novoselov, M. Katsnelson, F. Schedin, D. Elias, J. Jaszczak and A. K. Geim, *Physical Review Letters* 100, 11-14 (2008).
- [27] TANAKA, K.; Yamashita, S.; Yamabe, H.; Yamabe, T. *Synthetic Metals* 17, 143 (1987).
- [28] Stein, S. E.; Brown, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 3721 (1987).
- [29] NAKADA, K.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* 54, 17954 (1996).
- [30] 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).
- [31] 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).
-

- [32] 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).
- [33] K. TODD, H.-T. Chou, S. Amasha, and D. Goldhaber-Gordon, Quantum dot behavior in graphene nanoconstrictions. *Nano Lett.* 9, 416 (2009).
- [34] SON, Y.-W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Nature* 444, 347 (2006).
- [35] SON, Y.-W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Phys. Rev. Lett.* 97, 216803 (2006).
- [36] C. STAMPFER, J. Guttinger, S. Hellmuller, F. Molitor, K. Ensslin, and T. Ihn, Energy gaps in etched graphene nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.* 102, 056403 (2009).
- [37] Y. SON; M. L. Cohen and S. G. Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 97:216803, (2006).
- [38] T.LUO Q.W. Shi H. Zheng, Z. F. Wang and J. Chen. Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B*, 75:165414, (2007).
- [39] D.V. KOSYNKIN, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, and J.M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* 458, 872 (2009).
- [40] YE LU, BRETT GOLDSMITH, Douglas R. Strachan, Jonghsien Lim, Zhengtang Luo, A.T. Charlie Johnson. High On/Off Ratio Graphene Nanoconstriction Field Effect Transistor, *small*, 6, No. 23, 2748–2754 (2010).
- [41] HIROKI SUGIYAMA, Safumi Suzuki, and Masahiro Asada, *NTT Technical Review*, Vol. 9 No. 10 Oct. (2011).
- [42] L. P. KOUWENHOVEN, D. G. Austing, and S. Tarucha, Few-electron quantum dots, *Reports on Progress in Physics* 64, 701 (2001).
- [43] M. A. KASTNER, Artificial atoms, *Physics Today* 46, 24 (1993).
- [44] L. KOUWENHOVEN, C. Marcus, P. McEuen, S. Tarucha, R. Westervelt, and N. Wingreen, Mesoscopic electron transport, vol. 345 of *Nato ASI conference proceedings*, Kluwer, Dordrecht, (1997).
- [45] D. H. COBDEN, M. Bochkrath, P. L. McEuen, A. G. Rinzler and R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* 81, 681 (1998).
- [46] G. JOHANNES, Tese de doutorado., "Graphene Quantum Dots", ETH ZURICH, No. 19582, (2011).
- [47] H. GRABERT and M. Devoret, eds., *Single charge tunneling: Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*, NATO Science Series B: Physics, (1992).
-

-
- [48] L. A. PONOMARENKO, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Science*, vol. 320, (2008).
- [49] Barbaros Özyilmaz, Pablo Jarillo-Herrero, Dmitri Efetov, and Philip Kim, *Electronic Transport in locally gated graphene nanoconstrictions*, *Appl. Phys. Lett.* 91, 192107 (2007).
- [50] ROBERT, M. Konik *New J. Phys.* 9 257, (2007).
- [51] V. MOLDOVEANU and B. Tanatar, *EPL*, 86, 67004, (2009).
- [52] P. M. AJAYAN, V. Ravikumar, and J. C. Charlier, *Phys.Rev.Lett*, 81, 1437-1440 (1998).
- [53] A. HASHIMOTO et al., *Nature*, 430, 870-873 (2004).
- [54] R. TAMURA and M. Tsukada, *Phys.Rev.B*, 49, 7697 (1994).
- [55] POP, E., Varshney, V. & Roy, A.K. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin* 37, 1273 (2012).
- [56] LU, Y. H. et al. Effects of edges passivation by hydrogen on electronic structure of armchair graphene nanoribbon and band gap engineering. *Appl. Phys. Lett.*, v.94, p. 122111, (2009).
- [57] POSSAGNO R., Dissertação, “Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono”, Universidade Federal do Paraná, (2005).
- [58] TERRONES. Humberto, Ruitao Lv, Mauricio Terrones and Mildred S Dresselhaus, The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D Nanoribbons, *Rep. Prog. Phys.* 75 062501, (2012).
- [59] CAN CAO, Lingna Chen, Weirong Huang and Hui Xu., “Electronic Transport of Zigzag Graphene Nanoribbons with Edge Hydrogenation and Oxidation”, *O. Chem. Phys. Journal*, 4, 1-7, (2012).
- [60] MARTHINS, T. B.; Miwa, R. H.; Silva, A. J. R. Da.; Fazzio, A. σ – and π – Defects at Graphene Nanoribbon Edges: Building Spin Filters. *Nano Letters*, v. 8, n. 8, p. 22933-2298, (2008).
- [61] T. J. SHEWCHUK, P. C. Chapin, P. D. Coleman, W. Kopp, R. Fischer and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* 46, 508 (1985).
- [62] M. TSUCHIYA, H. Sakaki and J. Yoshinomi, *Jap. J. Appl. Phys.* 24, L466 (1985).
-

-
- [63] T. INATA, S Muto, Y. Nakata, S. Sasa, T. Fujii and S. Hiyamaizu, Jap J. Appl. Phys. 26, L1332 (1987).
- [64] E. E. MENDEZ, W. I. Wang, B. Ricco and L. Esaki, Appl. Phys. Lett. 47, 415 (1985).
- [65] S. MIYAZAKI, Y. Ihara and M. Hirose, Phys. Ver. Lett. 59, 125 (1987).
- [66] N. TABATABAIE, T. Sands, J. P. Harbison, H. L. Gilchrist and V. G. Keramidis, Appl. Phys. Lett. 53, 2528 (1988).
- [67] ELLENBOGEN, J. C. and LOVE, C. J. Architectures for Molecular Electronic Computer: Logic Structures and an adder designed from molecular electronic diodes, IEEE, pp. 386-426, (2000).
- [68] BORN, M. e OPPENHEIMER, J. R. Zur Quantentheorie der Molekeln. Annalen der Physik, v. 389, n. 20, p. 457-484, (1927).
- [69] SZABÓ, A.; Ostlund. N.S. Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. Dover Publications, (1996).
- [70] M. WOLFSBERG, e L. Helmoltz, J. Chem. Phys., 20, 837, (1952).
- [71] 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).
- [72] M. H. WHANGBO, e R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 68, 5498, (1978).
- [73] J. H. AMPERÍMETRO, HB Burgi, JC Thibeault e R. Hoffmann, J. Sou. Chem. Soe., 100, 3686, (1978).
- [74] COHEN, M. H.; Falicov, L. M.; Phillips, J. C. Phys. Rev. Lett. 8, 316, (1962).
- [75] POPLÉ, J.A., Beveridge, D. L., Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, (1970).
- [76] DEWAR, M.J.S.; Zoebish, E.G.; Healy, E.F.; Stewart, J.J.P. J. Am. Chem. Soc., 107, 3902, (1985).
- [77] STEWART, J.J.P. J. Comp. Chem., 209, 10, 221; MOPAC program, version 6.0, Quantum Chemistry Exchange Program No. 455, (1991).
- [78] LARISSA LIMA, E. S, Tese de Doutorado: Aplicação de Métodos Semiempíricos ao Estudo da Estrutura Eletrônica de Compostos Bioativos, UNICAMP – *Gleb Wataghin*, (2001).
- [79] HOFFMANN, R. J. Chem. Phys., 39, 1397, (1963).
- [80] D. KIENLE, J. I. Cerda, and A. W. Ghosh, J. Appl. Phys., 100, 714-1-043714-9 (2006).
- [81] L. SALEM, W.A. Benjamim, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, London, (1972).
- [82] A. ZIENERT, J. Schuster, and T. Gessner, “Extended Hückel theory for carbon nanotubes: Band structure and transport properties,” J. Phys. Chem. A, vol. 117, no. 17, pp. 3650–3654, Mar. (2013).
- [83] C. KERGUERIS, J-P. Bourgoin, and S. Palacin, Appl. Rev. B. 59, 505 (1999).
- [84] Dewar, M.J.S.; McKee, M.L. J. Am. Chem. Soc., 99, 5231, (1977).
-

- [85] WASSAMANN, P.; MALOLA, S.; Häkkinen, H. Self-Passivating Edge Reconstructions of Graphene. *Phys. Rev. Lett.*, v. 101, p. 096402, (2008).
- [86] LU, Y. H. et al. Effects of edge passivation by hydrogen on electronic structure of armchair graphene Nanorribons and band gap engineering. *Appl. Phys. Lett.*, v. 94, p. 122111, (2009).
- [87] K. TODD, H.-T. Chou, S. Amasha, and D. Goldhaber-Gordon, Quantum dot behavior in graphene nanoconstrictions. *Nano Lett.* 9, 416 (2009).
- [88] L. TAPASZTÓ, G. Dobrik, P. Lambin, and L.P. Biró, Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography. *Nature Nano.* 3, 397(2008).
- [89] M. W. DELLOW, P. H. Beton, C. J. G. M. Langerak, T. j. Foster, P. C. Main, L. Eaves, M. Henini, S. P. Beaumont e C. D. W. Wilkison, *Phys. Rev. Lett.* 68, 1754 (1992).
- [90] A. CORTIJO e M. A. H. Vozmediano. Electronic properties of curved graphene sheets *Eur. Phys. Lett.* 77, 47002, (2007).
- [91] KOBAYASHI, Y.; Fukui, K.; T.; Kusakabe, K. Edge state on hydrogen terminated grafite edges investigated by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 125415, (2006).
- [92] LEE, H.; SON, Y.-W.; Park, N.; Han, S.; Yu, J. Magnetic ordering at the edges of grafitic fragments: Magnetic tail interactions between the edge-localized states. *Phys. Ver. B*, v. 72, p. 174431, (2005).
- [93] A. H. C. NETO, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Rev. Mod. Phys.*, (2007).
- [94] V. MUJICA, M. Kemp, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* 101, 6849 (1994).
- [95] A. K. GEIM and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6, 183 (2007).
- [96] Y. ZHANG, J. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature London* 438, 201 (2005).
- [97] A. H. CASTRO NETO, F. Guinea, and N. M. R. Peres, *Phys. World* 19, 33 (2007).

Apêndice A



Copyright © 2015 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Article

Journal of
Nanoscience and Nanotechnology
Vol. 15, 1–6, 2015
www.aspbs.com/jnn

Study of Oxidation States with Heating on Charge Transport of the Graphene Nanoribbon

Mário Edson Santos de Sousa¹, Marcos Allan L. dos Reis², and Jordan Del Nero^{3,4}

¹Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, 66075-900, Belém, Pará, Brazil

²Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, 68440-000, Abaetetuba, Pará, Brazil

³Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém, Pará, Brazil

In this paper, we present a study based on extended Hückel (ETH) and the Green function of the electron transport in a graphene nanoribbon with a nanopore oxidized in the middle. We consider several types of oxidation: hydroxyl, carboxyl and ketone groups adsorbed in edges, pore and surface of the ribbon. The results indicate that nanoribbons with medium and high oxidation are more thermally stable than the low oxidation nanoribbon that shows greater sensitivity at 120 °C. Finally, Ohmic and Negative Differential Resistance (NDR) were obtained from $I(V)$ curves, thus was possible determine the current peaks and threshold voltages ($V_{TH1} < V_{TH2} < V_{TH3} < V_{TH4}$), which correspond to quantum transport of the nanoribbon not oxidized, high-oxy, med-oxy and low-oxy, respectively, so creating two nanoconstrictions as well as two regions of quantum confinement.

Keywords: Oxidized Graphene nanoribbon, Threshold Voltage, Negative Differential Resistance, Nanoconstriction.

1. INTRODUCTION

Since 2004,¹ graphene came to prominence when it provoked great interest amongst the scientific community due to their atomic structure and two-dimensional geometry (2-D) sp^2 hybridization to forming a hexagonal crystalline structure. Graphene has incredible physical-chemical properties, excellent electrical and thermal conductivity, excellent mobility of charge carriers, high Young's modulus, and is also biocompatible and is ideal for nanoelectronics and biosensors² system. Among the various suggested and devices that have already been shown are the sensors ultrasensíveis³⁻⁵ cells solares,⁶ field-effect transistors,^{7,8} memory devices,^{9,10} devices spintrônicos¹¹⁻¹⁴ composed materials¹⁵ among others.

The industry of devices based on silicon has been physically limited by small dimensions. Given this scenario the alternative was leave for new research that could break all boundaries until then encountered.¹⁶ Graphene was then explored and the leading contender for the replacement of silicon due to its high efficiency compared to silicon.

Soon after, with the advent of graphene nanoribbons (GNRs), which has size and nanometer width and therefore almost one-dimensional (1-D), the ribbons present in their band structure an energy gap, this makes it more attractive than graphene (2-D) that not shows band gap. However, the presence of oxidized functional groups such as carboxyl on the surface of the GNR crystal, it takes him to file a state no more of semiconductor and yes conductor zero gap. The planar geometry of the ribbons enables the use of conventional lithographic techniques to experimental design a variety of flexible devices.¹⁷⁻²¹

The graphene ribbons have less stability when they are fully hydrogenated, however, the chemical passivation by hydroxylation, ketonization and carboxylation leads to a considerable stabilization of the energy of the ribbons.²²

From the graphene and graphene nanoribbons and its resounding success in molecular electronics,²³ researchers from around the world have invested considerable time in discovering new applicability for these nanomaterials, since the surveys were being forwarded to the graphene sheets that had low and chemical purity produced defects in its structure. The graphene oxide—GO has been widely studied because of their intrinsic properties of its structure, for example, local drug delivery, a process of

* Author to whom correspondence should be addressed.

nanotherapeutic²⁴ and nonvolatile memory devices²⁵ and other applications.^{26,27}

In this work, we study an oxidized graphenenanoribbon (GNR-O) as a device. Were made, via quantum transport analysis, varying the degree of oxidation (low, medium and high oxidation) in the ribbon following a pattern of oxidation that will be presented in the next section where we summarize and analyze the results of calculations theoretically modeled. First, we describe the operating principle of the device and its transport mechanism via semi-empirical calculations and Green's functions for the self-consistent Hamiltonian matrix. Second, the choice of type of configuration of the ribbon side edges with a central zigzag nanopore having a hexagonal shape in a metallic state and intrinsically doped hydroxyl, carboxyl, ether and ketone. Third, the current-voltage curves for the three oxidation processes clearly showed a response characteristic of the oxidation level present on the ribbon, which showed an unoxidized transport mechanism level of the primary resonance at ~ 63 mV with magnitude of $\sim 0.7 \mu A$ due to resonant tunneling of electrons from the first bound state. Finally, we have the effects of nanoconstrictions in graphene ribbon that led to the emergence of regions of quantum confinement.

2. METHODOLOGY

Figure 1 show the principle of operation of our device based on an oxidized Zigzag graphenenanoribbon (zGNR), which shape a nanopore in hexagonal format, the first graphenenanoribbon was hydrogenated in their internal and external edges (pore). Our main goal in this study was to analyze the characteristics $I(V)$ of the device as a function of the degree of oxidation. For this, we adopted as standard oxidation three classifications relating to three degrees of oxidation, which are: Low, Medium and High oxidation, which are related oxidations of external borders, internal and external oxidation and oxidation border and

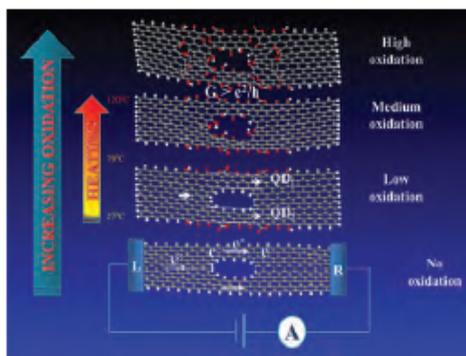


Figure 1. Conceptual image of the graphenenanoribbon in three oxidation states.

2

the edges of the crystal lattice of graphene ribbon, respectively. We chose as oxidizing groups: *Hydroxyl, carboxyl, ether and ketone*. These groups are concomitantly present in the three oxidation processes.

The transverse currents were measured using longitudinal electric field along the z direction of the ribbon, calculated by the Green's function²⁸ that uses the spectral transmission method for the electronic distribution system as well as characterization of the electrical properties, i.e., Density of states, states *MPSH (Projected Molecular Self-consistent Hamiltonian)*, and Differential conductance, among others.

For calculation of electronic transport, the system is initially separated into three regions, right and left electrodes (*semi-infinite*), a sequence of the unit cell of graphene, and a central region (*scattering region*) as shown in Figure 1(b).

The system was optimized via field force MM, then approximate calculations were made by the Extended Hückel Theory (ETH), which is a semi-empirical method for the wave function of the electron that has good agreement with experimental results, therefore, used in many other works,²⁹⁻³¹ which Hamiltonian is constructed by H matrix, formed by the energy of the valence the π orbital ionized of the molecule and the coating matrix S^{32} correcting any loss due to the approximations made by the semi-empirical method. ETH calculations are now also on the σ orbital ionized, shown in (1):

$$H_{ii} = E_i, \quad H_{ij} = K_{\text{EHT}} S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}), \quad \Rightarrow \quad i \neq j \quad (1)$$

$$S = \int \phi_i^*(r) \phi_j(r) \cdot d^3r$$

Where i and j are the atomic orbitals, S_{ij} is the matrix of overlap between the orbital basis functions, ϕ_i and ϕ_j , K_{EHT} is a parameter of the theory of Extended Hückel normally used for molecules tabulated at 1.75.²⁹

Furthermore, ETH calculates the self-consistent Hamiltonian formalism of matrix Green functions out of balance (*NEGF*) in order that the electric currents simulated can give important information about electronic transport, for example, the applied external potential give us and informations about interactions between electrons, and phonons.

Let us consider the formula for the current cross hereinafter known as Landauer formula—Büttiker.³³

$$I_{LR}(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon T_{LR}(\varepsilon) [f(\varepsilon - \varepsilon_L) - f(\varepsilon - \varepsilon_R)] \quad (2)$$

where L and R represent the left and right electrode respectively of the device, the parameter, $\varepsilon_L - \varepsilon_R$ designates the window polarization (V) the system, $f(\varepsilon - \varepsilon_{LR})$ is the Fermi distribution function, and finally, we have the transmission coefficient that T_{LR} that is determined by the Hamiltonian matrix of the system. The electric current (*transverse*) in the above equation is calculated as the sum of all the peaks that are within the polarizing window.

J. Nanosci. Nanotechnol. 15, 1–6, 2015

The total transmission³⁴ is given by:

$$T(E, V) = \text{Tr}[\Gamma_L G \Gamma_R G^\dagger] \quad (3)$$

where it appears that the transmission probability is a function of the polarity applied to each energy level of the system. G and G^\dagger is the Green function of delayed and advanced, which describe the dynamics of electrons in the central region (*scattering region*), where we put the pore in order to analyze their influence on the transport of a oxidized nanoribbon.

3. RESULTS AND DISCUSSION

We analyzed in this paper the $I(V)$ characteristics based on a oxidized zigzag graphenenanoribbon with a pore (*hexagonal*) in the middle of the device, where was used three types of oxidation. These simulations were performed in the edge, external, internal and the on the crystal lattice of the GNR, respectively. Also analyzed the effect of the nanoconstriction on graphenenanoribbon, which decreasing the flow of charge carriers on the surface of grapheme. This occurs because the nanoconstriction works like quantum confinements that behave as a quantum dot, in our case, quantum dots in series.³⁵

Figure 2(a) shows the $I(V)$ characteristics of the ribbon with nanopore and several degree of oxidation. The characteristic curves of the oxidized leaves were plotted along the curve of the sheet is not oxidized (pore) to compare trends as a function of simulated doping process in this article. Graphene is a material with excellent electric conductivity, where it has sp^2 hybridization of carbon atoms in its crystal lattice and has an upper diamond sp^3 hybridized resistance.³⁶ Therefore, changes in its conformation occur when a change of the oxidation type, between the surface atoms of the graphene, occur break at covalent bonds in its structure by groups that react in specific locations on the sheet, modifying its transport property, which explains the large difference in conductivity between the peaks of $I(V)$ curves of pure and oxidized GNR.

In Figure 2(b) semi-logarithmic current curves show the exact point which happens to regime change. Transport schemes are ohmic and NDRs, which are related to the voltage V_{TH} , known as the threshold voltage, where it is noticed that it is threshold voltage getting smaller the due increase in the extent of oxidation ribbon. We can also notice that the ribbon unoxidized presents a low voltage regime change transport. Since we modeled different types of doping on the ribbon, the oxidation process on the ribbon of graphene is due to electrons that were donated to the system and, thereafter assisted in quantum transport.³⁷ Then it is inferred that the unoxidized graphene ribbon should have a high threshold voltage, however, due to the absence of impurities and defects, our device based on unoxidized GNR, as the charge carriers, have greater mobility before any spreading zone, and in the presence of

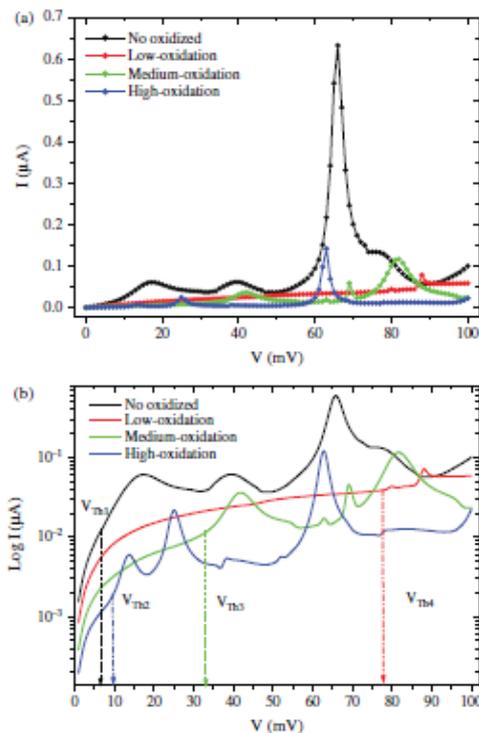


Figure 2. $I(V)$ Curves for the planar molecular geometry of a graphenenanoribbon in oxidized and not oxidized states. All the curves are of 0 mV to 100 mV that were characterized by two regimes: (a) ohmic and NDRs with current peaks. In (b) shows the $I(V)$ curves for direct voltage in logarithmic scale, detaching the threshold voltage V_{th} .

electric field the charge carriers intrinsic graphene network (*Dirac fermions*)³⁸⁻⁴⁰ present a load flow faster than other materials.

The analysis of the response of the system in relation to the applied voltage, and as a function of temperature is shown in Figure 3. The sensitivity of the device, analyzed via resistance dependent on the temperature and the applied voltage and also by the degree of oxidation, where this ratio was calculated by the formula:

$$\text{sensitivity} = \frac{R_{\text{oxi}} - R_{0(\text{pure})}}{R_{0(\text{pure})}} \quad (4)$$

where, R_{oxi} is the resistance of the devices based on GNRs oxidized and R_0 (pure) resistance of GNR without oxidation. It is observed that the foil low oxidation varying the temperature, there was a shift in the peak voltage V_p therefore different from the current intensities I_p peak. We observed that increasing the intensity of the peak current

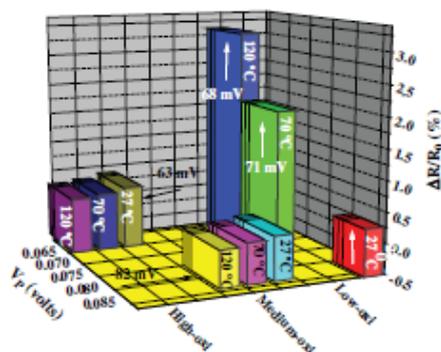


Figure 3. Sensitivity for the oxidation model proposed as function of voltage and temperature. Each modelling went by three temperature variations, 27 °C, 70 °C and 120 °C.

with increasing temperature, accordingly, the graphene ribbon at low oxidation has a peak intensity maximum at 120 °C under a voltage of 63 mV. The NDR behavior was observed in the three simulations of temperature, however, happen at different voltages.

Continuing along with the results of Figure 3, in the medium and high oxidation occurs to decrease the peak current, or variation of I_p in the same voltage V_p due to the temperature increase, which can also be caused by increased inelastic scattering of electrons in terms of temperature, i.e., dI/dV decreases with increasing temperature, being less steep at room temperature.

In Figure 4 we see the density of the density of states for the oxidized ribbons and the ribbons not oxidized,

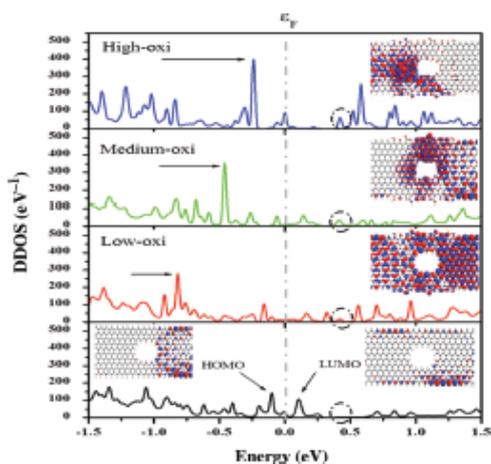


Figure 4. Density of states of the oxidized and non-oxidized sheets. Inset shows molecular orbital of the located states spill of the fermi level.

showing that the electrical conductivity has a strong relationship with the atoms number dopant and their positions on the graphene ribbon. From this relationship we can analyze the displacement of a sharp spike (*black arrow indicating the peak*). Insofar as we add more donors to GNR, occurs thus an increase in the peak density, and, approaching this peak located in the valence band toward more energy level (E_f). We can see clearly the contribution these groups through the gain of a peak in the conduction band (*region in circle*), from the bottom up, in each graph, following the oxidation process, i.e., this process constitutes in donation electrons, increasing levels of driving on graphenenanoribbon.

Figure 5 shows the transmission spectrum under zero bias for the three ribbons oxidized and not oxidized ribbons. It is clear that the transmission spectra strongly depend on the doping concentration in the simulated process. To ribbon unoxidized hydrogen passivated however, there are two broad peaks transmission above the Fermi level. For the ribbon with the outer edge oxidation, i.e., oxidation there is a lower gain at both sides of the Fermi level two major peaks caused by doping edge of the ribbon, where the exchange of hydrogen passivation is by oxidizing agents, with an electronic delocalization by the ribbon shown in the projection of the molecular orbital side. On average oxidation, increasing the number of dopant atoms, now in the inner edge (*pure*), we see

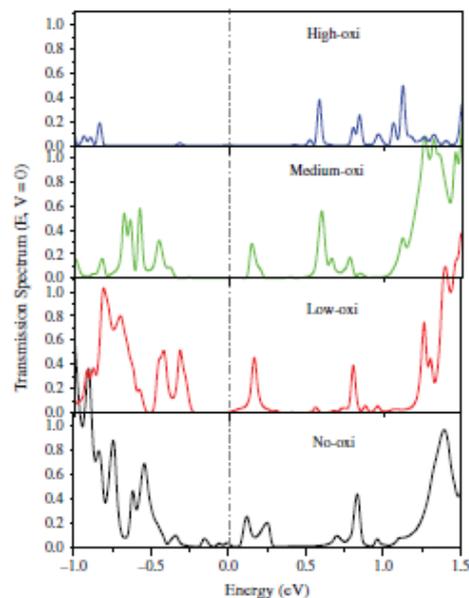


Figure 5. Transmission spectrum in zero polarization characterizes the effects of the oxidation and of the nanoconstrictions.

localized states at the edges and in the channel between the consequently greater oxidized edges (*picture*) and broad peaks in the conduction band. Finally we doping the edges and the crystal lattice of graphene ribbon, which also showed distinctive localized states in the concentration of dopants in the crystal lattice ribbon, showing three peaks in the distant conduction band Fermi level, but caused by the effect of oxidation, were not analyzed in this work which regions cause these peaks, however, the image of the molecular orbital designed to infer side effects that are narrowing the channel to pass on the ribbon by the concentration of oxidants groups.

An interesting point to be highlighted here, due to the presence of the pore in the GNR, created a "graphene nanoconstriction," in our case, always occur twice in the side of the ribbon with the pore. The electrodes provide the graphene constriction remain highly conductive, or ($G > e^2/h$), which consequently leads to a confinement region.^{41,42} Thus, the quantum confinement region consists of the narrow regions situated on the sides between the ribbon and pore channel through which the charge carriers will have their movements restricted energetically located in the z direction of the external field. However, in the x - y plane their movements are not restricted, i.e., the charge carriers are quantized in the z direction in subbands. Panels of Figure 5 we can see the effects caused by nanoconstriction in graphene. The peaks of the transmission spectrum without external electric field located in different states have energy levels for each new configuration of oxidation. This behavior is a clear effect of nanoconstriction as well as the effect of number of dopants on the ribbon.

4. CONCLUSIONS

Analyses were made on the oxidized graphenenanoribbons centered with a nanopore in order to characterize their transport properties by variation of varying parameters such as temperature and degree of doping via oxidation. The oxidized and unoxidized ribbons showed current peak at threshold voltages of ($V_{Th1} = 6.5$ mV $< V_{Th2} = 9.52$ mV $< V_{Th3} = 33$ mV $< V_{Th4} = 77.8$ mV), mainly attributed to then anopore in the middle of the ribbon, which enabled developing nanoconstricões on the surface of the GNR and around nanopore, regions acting as quantum confinement, however, maintaining its electrical properties. Moreover, while the temperature was increased from 27 °C to 120 °C can be noted that the system was sensitive to low oxidation at high temperature conditions. These theoretical results are relevant to the study of new devices produced by oxidized graphenenanoribbons and present satisfactory results for the study of quantum dots in oxidized graphenenanoribbon.

Acknowledgments: MESS thanks CAPES for financial support. MALR and JDN thank CNPq, FAPESPA and CAPES.

References and Notes

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Sci.* 306, 666 (2004).
2. K. Rana, J. Singh, and J.-H. Ahn, *J. Mater. Chem.* 2, 2646 (2014).
3. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6, 652 (2007).
4. J. T. Robinson, F. K. Perkins, E. S. Snow, Z. Wei, and P. E. Sheehan, *Nano Lett.* 8, 3137 (2008).
5. E. H. Hwang, S. Adam, and S. D. Sarma, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 76, 195421 (2007).
6. X. Wang, L. Zhi, and K. Mullen, *Nano Lett.* 8, 323 (2008).
7. M. C. Lemme, T. J. Eichlerneyer, M. Baus, and H. Kurz, *IEEE Electr. Device L.* 28, 282 (2007).
8. Z. H. Chen, Y. M. Lin, M. J. Rooks, and P. Avouris, *Phys. E* 40, 228 (2007).
9. B. Standley, W. Bao, H. Zhang, J. Bruck, C. N. Lau, and M. Bockrath, *Nano Lett.* 8, 3345 (2008).
10. T. J. Eichlerneyer, M. C. Lemme, M. Baus, B. N. Szafrancak, A. K. Geim, and H. Kurz, *IEEE Electr. Device L.* 29, 952 (2008).
11. M. Ohishi, M. Shiraiishi, R. Nozaki, T. Nozaki, T. Shinjo, and Y. Suzuki, *J. Appl. Phys.* 46, 605 (2007).
12. C. Józsa, M. Popinciuc, N. Tombros, H. T. Jonkman, and B. J. van Wees, *Phys. Rev. Lett.* 100, 236603 (2008).
13. E. W. Hill, A. K. Geim, K. Novoselov, F. Schedin, and P. Blake, *IEEE T. Magn.* 42, 2694 (2006).
14. S. Cho, Y.-F. Chen, and M. S. Fuhrer, *Appl. Phys. Lett.* 91, 123105 (2007).
15. D. Li and R. B. Kaner, *Sci.* 320, 1170 (2008).
16. Moore and E. Gordon, *Electron. Mag.* 38, 114 (1965).
17. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Sci.* 306, 666 (2004).
18. Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nat.* 438, 201 (2005).
19. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, *Sci.* 312, 1191 (2006).
20. K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeiler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, *Sci.* 315, 1379 (2007).
21. M. Y. Han, B. Oezylmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Cond-Mat.* 0702511 (2007).
22. O. Hod, V. Barone, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, *Nano Lett.* 7, 2295 (2007).
23. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* 7, 845 (2008).
24. Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, and Y. Lin, *Trends Biotechnol.* 29, 205 (2011).
25. H. Y. Jeong, O. J. Y. Kim, J. W. Kim, J. O. Hwang, J.-E. Kim, J. Y. Lee, T. H. Yoon, B. J. Cho, S. O. Kim, R. S. Ruoff, and S.-Y. Choi, *Nano Lett.* 10, 4381 (2010).
26. X. Huang, S. Z. Li, Y. Z. Huang, S. X. Wu, X. Z. Zhou, S. Z. Li, C. L. Gan, F. Boey, C. A. Mirkin, and H. Zhang, *Nat. Commun.* 2, 292 (2011).
27. J. F. Shen, M. Shi, N. Li, B. Yan, H. W. Ma, Y. Z. Hu, and M. X. Ye, *Nano Res.* 3, 339 (2010).
28. F. Guinea, C. Tejedor, F. Flores, and E. Louis, *Phys. Rev. B* 28, 4397 (1983).
29. D. Kienle, J. I. Cerda, and A. W. Ghosh, *J. Appl. Phys.* 100, 714 (2006).
30. A. Zienert, J. Schuster, and T. Gessner, *J. Phys. Chem. A* 117, 3650 (2013).
31. C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, and S. Palacin, *Appl. Rev. B* 59, 505 (1999).
32. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (2004).

33. R. Landauer, *J. Res. Dev.* 1, 223 (1957).
34. S. Datta, *Cambrid. Uni. P.* 10, 521 (2005).
35. M.-W. Lin, C. Ling, Y. Zhang, H. J. Yoon, M. M.-C. Cheng, L. A. Agapito, N. Kioussis, N. Widjaja, and Z. Zhou, *Nanotech.* 22, 265201 (2011).
36. E. Pop, V. Varshney, and A. K. Roy, *MRS*, 37, 1273 (2012).
37. V. Mujica, M. Kemp, and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* 101, 6849 (1994).
38. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6, 183 (2007).
39. Y. Zhang, J. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nat.* 438, 201 (2005).
40. A. H. C. Neto, F. Guinea, and N. M. R. Peres, *Phys. World* 19, 33 (2007).
41. J. Singleton, *Oxford Uni. P.* (2001).
42. C. Stampfe, E. Schurtenberger, F. Molitor, J. Guttinger, T. Ihn, and K. Ensslin, *Int. J. Mod. Phys. B* 23, 13 (2009).

Received: 14 August 2014. Accepted: 23 October 2014.

Apêndice B

B1. NEGF

Sistema de Não-Equilíbrio

Para facilitar a resolução da equação de Schroedinger, faz-se uso de um tratamento matemático que leva em conta os subespaços dos contatos, ou seja, os eletrodos e da região espalhadora, descrito na forma matricial a seguir:

$$\begin{bmatrix} \hat{H}_1 & \hat{t}_1^\dagger & 0 \\ \hat{t}_1 & \hat{H}_{canal} & \hat{t}_2 \\ 0 & \hat{t}_2^\dagger & \hat{H}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_{canal}\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_{canal}\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix}, \quad \text{B1. (01)}$$

onde \hat{H}_1 e \hat{H}_2 são os operadores Hamiltonianos dos eletrodos 1 e 2, \hat{H}_{canal} o operador Hamiltoniano da região espalhadora e \hat{t}_1 e \hat{t}_2 são os operadores hamiltonianos de acoplamento entre os eletrodos e a região espalhadora.

A solução para o problema está no método da Função de Green, pois a partir desse conceito pode-se calcular a resposta do sistema ao se introduzir uma perturbação v (independente do tempo) na equação de Schroedinger que descreve o sistema. Desta forma, será possível calcular o estado do sistema perturbado sem resolver o problema de autovalor, ou seja,

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle + v|\psi\rangle = E|\psi\rangle + |v\rangle \quad \text{B1. (02)}$$

Rearranjando os termos de tal forma que,

$$|\psi\rangle = -G(E)|v\rangle \quad \text{B1. (03)}$$

Onde, $G(E)$ é a função de Green do sistema perturbado dado por:

$$G(E) = (EI - \hat{H})^{-1} \quad \text{B1. (04)}$$

Desse resultado pode-se voltar à equação B1. (01) e se determinar a igualdade para $|\psi_2\rangle$,

$$\begin{aligned} \hat{H}_2|\psi_2\rangle + \hat{\tau}_2^\dagger|\psi_{canal}\rangle &= E|\psi_2\rangle \\ |\psi_2\rangle &= g_2(E)\hat{\tau}_2^\dagger|\psi_{canal}\rangle \end{aligned} \quad \text{B1. (05)}$$

Onde, $g_2(E)$ é a função de Green do eletrodo 2 isolado. Outro resultado similar e encontrado a $|\psi_1\rangle$,

$$|\psi_1\rangle = g_1(E)\hat{\tau}_1^\dagger|\psi_{canal}\rangle \quad \text{B1. (06)}$$

Neste caso, $g_1(E)$ é a função de Green do eletrodo 1 isolado.

Podemos reescrever a equação B1.(01) de modo que se possam incluir em sua estrutura as funções matriciais de Green do sistema e, a partir delas, calcular a função de Green do canal (*região espalhadora*) não sendo necessário resolver a função de Green de todo o sistema. Isto é,

$$\begin{bmatrix} EI-\hat{H}_1 & -\hat{\tau}_1^\dagger & 0 \\ -\hat{\tau}_1 & EI-\hat{H}_{canal} & -\hat{\tau}_2 \\ 0 & -\hat{\tau}_2^\dagger & EI-\hat{H}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{11} & G_{1canal} & G_{12} \\ G_{canal1} & G_{ccanal} & G_{canal2} \\ G_{21} & G_{2canal} & G_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{bmatrix} \quad \text{B1. (07)}$$

Através do produto entre as matrizes dos operadores e da função de Green da equação acima, pode-se facilmente encontrar um conjunto de equações que relacionam os elementos da função de Green envolvendo os contatos (acoplamento). Ou seja,

$$[EI-\hat{H}_1]G_{1canal} - \hat{\tau}_1^\dagger G_{ccanal} = 0 \quad \text{B1. (08)}$$

$$-\hat{\tau}_1 G_{ccanal} + [EI-\hat{H}_{canal}]G_{ccanal} - \hat{\tau}_2 G_{2canal} = I \quad \text{B1. (09)}$$

$$[EI - \hat{H}_2] G_{2canal} - \hat{\tau}_2^\dagger G_{ccanal} = 0 \quad \text{B1. (10)}$$

Isolando os termos G_{1canal} e G_{2canal} , das equações (B1. 08) e (B1. 09), e respectivamente substituindo seus resultados na (B1. 10), encontra-se a equação (B1. 11),

$$G_{ccanal} = (EI - \hat{H}_{canal} - \Sigma_1 - \Sigma_2)^{-1} \quad \text{B1. (11)}$$

Onde $\Sigma_1 = \hat{\tau}_1 g_1 \hat{\tau}_1^\dagger$ e $\Sigma_2 = \hat{\tau}_2 g_2 \hat{\tau}_2^\dagger$ são as auto-energias dos contatos.

A auto-energia apresenta um significado físico interessante que pode ser visto quando transformada para coordenadas temporais mediante uma Transformada de Fourier. Neste novo espaço, observa-se que sua parte real provoca um deslocamento nos autovalores, enquanto a parte imaginária fica responsável pelo tempo de vida do estado. Por outro lado, voltando ao espaço das energias, esse processo produz um alargamento da densidade de estados. Portanto, pode-se definir a matriz de alargamento $[\Gamma(E)]$ como a parte anti-hermitiana da auto energia da seguinte forma,

$$[\Gamma(E)] = i[\Sigma(E) - \Sigma^\dagger(E)] \quad \text{B1. (12)}$$

A partir desse formalismo, pode-se relacionar a densidade de estados em termos das funções de Green, através da seguinte equação:

$$D(E) = \sum_\alpha \delta(E - \varepsilon_\alpha), \quad \text{B1. (13)}$$

Em que a soma é feita sobre os autovalores de energia.

Outra matriz muito importante e conhecida como função espectral,

$$[A(E)] = 2\pi\delta(E[I] - [H]), \quad \text{B1. (14)}$$

Pela equação (B1. 14), pode-se redefinir a densidade de estados de (B1. 15) pelo o traço dessa nova matriz,

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} \text{Tr} [A(E)], \quad \text{B1. (15)}$$

Onde, $D(E)$ é uma matriz diagonal, cujas autofunções são as autofunções de $[H]$, Tr é o traço que portanto é invariante. Logo, a transformação da densidade de estados vista na equação (B1. 15) para o formalismo das funções de Green será necessário o uso de uma relação matemática com fins de expressar a função como uma Lorentziana no limite que o parâmetro vai a zero, ou seja,

$$\begin{aligned} [A(E)]_{\alpha\alpha} &= 2\pi\delta(E-\varepsilon_\alpha) = \left[\frac{2\eta}{(E-\varepsilon_\alpha)^2 + \eta^2} \right]_{\eta \rightarrow 0^+} \\ &= i[G(E) - G^\dagger(E)]_{\alpha\alpha} \end{aligned} \quad \text{B1. (16)}$$

$$G(E) = \frac{1}{E - \varepsilon_\alpha + i0^+} \quad \text{e} \quad G^\dagger(E) = \frac{1}{E - \varepsilon_\alpha - i0^+} \quad \text{B1. (17)}$$

A nova representação da função espectral encontrada na equação (B1. 16) apresenta o conceito da função de Green Adiantada $G(E)$ e Retardada $G_R(E)$, onde uma é o complexo conjugado da outra. E estas funções de Green são levemente diferentes das que foram definidas na equação (B1. 04), contudo, para efeito de simplificação, os cálculos serão desenvolvidos usando a definição da equação (B1.04).

Agora é possível mostrar que a matriz de alargamento se relaciona com a matriz da função espectral a partir da equação (B1. 16),

$$\begin{aligned} A(E) &= i[G(E) - G^\dagger(E)] \\ \tau[A(E)]\tau^\dagger &= i[\hat{\tau}G(E)\hat{\tau}^\dagger - \hat{\tau}G^\dagger(E)\hat{\tau}^\dagger] = [\Gamma] \end{aligned} \quad \text{B1. (18)}$$

Onde, $\hat{\tau}$ e $\hat{\tau}^\dagger$ são as matrizes genéricas de acoplamento e os termos da equação (B1. 18) são definidos semelhantemente as da equação (B1. 11).

Assim, levando em consideração o contato 1 completamente isolado, para uma determinada energia, tem-se as autofunções $|\psi_{L,n}\rangle$ que serão completamente refletidas na fronteira do contato. E, acoplando-se a este contato, o canal e o contato 2, a sua onda incidente gera uma função de onda resposta no sistema todo $|\psi_R\rangle$ que se espalha

inclusive pelo contato 1. Desta forma a função de onda total do sistema pode ser dada por $|\psi_{L,n}\rangle + |\psi_R\rangle$, A equação para esse sistema fica,

$$\hat{H}^* = \left(|\psi_{L,n}\rangle + |\psi_R\rangle \right) = E \left(|\psi_{L,n}\rangle + |\psi_R\rangle \right), \quad \text{B1. (19)}$$

Onde \hat{H}^* é o Hamiltoniano de todo o sistema. Analisando com mais detalhes essa equação, percebe-se que somente os operadores da primeira coluna da equação (B1. 01) atuarão sobre $|\psi_{L,n}\rangle$, pois, este é definido para o eletrodo 1; por outro lado, todos os operadores agirão sobre $|\psi_R\rangle$ já que este existe no sistema todo. Portanto, pode-se obter a expressão para $|\psi_R\rangle$, como,

$$\hat{H}^* = \left(|\psi_{L,n}\rangle + \hat{\tau}_1 |\psi_{L,n}\rangle + \hat{H} |\psi_R\rangle \right) = E \left(|\psi_{L,n}\rangle + |\psi_R\rangle \right) \quad \text{B1. (20)}$$

$$|\psi_R\rangle = G \hat{\tau}_1 |\psi_{L,n}\rangle$$

Com $G(E) = (EI - \hat{H})^{-1}$, sabendo que $\hat{H}_1 |\psi_{L,n}\rangle = E |\psi_{L,n}\rangle$. Assim, na região de espalhamento só temos $|\psi_R\rangle$,

$$|\psi_{canal}\rangle = G_{ccanal} \hat{\tau}_1 |\psi_{L,n}\rangle \quad \text{B1. (21)}$$

Definindo $|\psi_2\rangle$ basta usarmos a relação (B1. 05), ou seja,

$$|\psi_2\rangle = g_2 \hat{\tau}_2^\dagger G_{ccanal} \hat{\tau}_1 |\psi_{L,n}\rangle \quad \text{B1. (22)}$$

Finalmente, podemos definir $|\psi_1\rangle$ considerando a relação (B1. 05) e o próprio fato de que exista $|\psi_{L,n}\rangle$, logo,

$$|\psi_1\rangle = |\psi_{L,n}\rangle + g_1 \hat{\tau}_2^\dagger |\psi_c\rangle = I + g_1 \hat{\tau}_2^\dagger G_{ccanal} \hat{\tau}_1 |\psi_{L,n}\rangle \quad \text{B1. (23)}$$

Para sistemas fora do equilíbrio, o maior interesse é determinar as matrizes densidade de carga e corrente.

B2. Densidade de Carga

A matriz densidade de carga pode ser definida como,

$$\rho = \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha}, \mu) |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}| \quad \text{B2. (24)}$$

Onde a soma é realizada sobre todos os estados do sistema com número de ocupações $f(\varepsilon_{\alpha}, \mu)$ (ou *funções de Fermi-Dirac*). Esta matriz é facilmente calculada no equilíbrio a partir da função espectral, contudo, fora do equilíbrio, é necessário fazer algumas observações. Para sistemas fora do equilíbrio têm-se dois potenciais químicos a serem considerados: eletrodo 1 (μ_1) e eletrodo 2 (μ_2). Por isso, é necessário definir duas funções de Fermi-Dirac, f_1 e f_2 , respectivamente, referentes aos eletrodos 1 e 2, dados por,

$$f_i(\varepsilon_{\alpha}, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu_i)} + 1}, \quad i=1, 2, \quad \text{B2. (25)}$$

Onde, $\beta = \frac{1}{K_B T}$ e K_B é constante de Boltzmann.

Com isso, na região espalhadora, tem-se uma contribuição para a densidade de carga oriunda dos eletrodos 1 e 2. Portanto, usando as equações (B1. 21) e (B1. 15) e adotando E como variável contínua (limite termodinâmico), pode-se escrever a densidade de carga na região espalhadora (que contém os k estados) provocada pelo eletrodo i como,

$$\rho_c^i = \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} dE D(E) f(E, \mu_i) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|$$

$$\begin{aligned}
&= \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_i) \sum_k D(E) G_{cc} \hat{\tau}_i \left| \psi_{i,k} \right\rangle \left\langle \psi_{i,k} \right| \hat{\tau}_i^\dagger G_{cc}^\dagger \\
&= \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \left(\hat{\tau}_i \frac{a_i}{2\pi} \hat{\tau}_i^\dagger \right) G_{cc}^\dagger
\end{aligned} \tag{B2. (26)}$$

Onde, $a_i = 2\pi \sum_k D(E) \left| \psi_{i,k} \right\rangle \left\langle \psi_{i,k} \right|$ e representa a função espectral do eletrodo i isolado; γ é a degenerescência de Spin. A expressão entre parênteses da equação (B2. 26) pode ser simplificada usando a equação (B1. 18), de maneira que,

$$\rho_c^i = \frac{\gamma}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger \tag{B2. (27)}$$

Para se obter a densidade de carga total do sistema, e necessário somar sobre os dois eletrodos e considerar a degenerescência de Spin ($= 2$), desta forma,

$$\rho = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger \tag{B2. (28)}$$

B3. Corrente

A outra grandeza de interesse é a corrente elétrica que atravessa o sistema. Para isso, será necessário considerar a região espalhadora como estacionária (princípio da conservação da carga), assim, fica mais simples manipular a equação da continuidade desta região. Então, para uma função de onda arbitrária, formada por uma combinação de ψ_1, ψ_2 e ψ_c , a probabilidade de encontrar um elétron na região espalhadora será dada por $\sum_k \langle \psi | k \rangle \langle k | \psi \rangle$, onde a soma é feita em todo o subespaço k da região espalhadora. A equação da continuidade fica,

$$0 = \sum_k \frac{\partial \langle \psi | k \rangle \langle k | \psi \rangle}{\partial t} \quad \text{B3. (29)}$$

$$0 = \sum_k \left(\frac{\partial \langle \psi |}{\partial t} |k\rangle \langle k| \psi \rangle + \langle \psi | k \rangle \langle k| \frac{\partial \langle \psi |}{\partial t} \right)$$

Assumindo a equação de Schrödinger dependente do tempo, e utilizando apenas os operadores Hamiltonianos associados a região espalhadora (funções de onda dentro da região espalhadora), isto é $\hat{H}_c^* = \hat{H}_c + \hat{\tau}_1 + \hat{\tau}_2$, tem-se,

$$0 = \frac{i}{\hbar} \left(\langle \psi | \hat{H}_c^* \underbrace{\sum_k |k\rangle \langle k| \psi \rangle}_{\psi_c} - \underbrace{\sum_k \langle \psi | k \rangle \langle k| \hat{H}_c^* | \psi \rangle}_{\psi_c} \right) \quad \text{B3. (30)}$$

$$0 = \frac{i}{\hbar} \underbrace{\langle \psi_1 | \hat{\tau}_1^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \hat{\tau}_1^\dagger | \psi_1 \rangle}_{-\frac{i1}{e}} + \frac{i}{\hbar} \underbrace{\langle \psi_2 | \hat{\tau}_2^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \hat{\tau}_2^\dagger | \psi_2 \rangle}_{-\frac{i2}{e}}$$

Nesta ultima equação, $-\frac{i1}{e}$ é a densidade de corrente elétrica na região espalhadora devido ao contato 1 e $-\frac{i2}{e}$ é a densidade de corrente elétrica proveniente do eletrodo 2. Desta forma, a corrente elétrica em uma determinada energia e expressa por,

$$i_j = -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \psi_j | \hat{\tau}_j^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \hat{\tau}_j^\dagger | \psi_{lj} \rangle \right) \quad \text{B3. (31)}$$

O próximo passo será calcular a expressão para a corrente final do sistema. Para isso, será necessário calcular as componentes ij vista na equação (B3. 31) em função $|\psi_{1,n}\rangle$ expressando as em termos das matrizes G e Γ . Desta forma, usando-se as equações (B1. 18), (B1. 21) e (B1. 22) pode-se encontrar a corrente na região espalhadora proveniente do eletrodo 1 e acoplado ao eletrodo 2 por τ_2 dado por,

$$i_2 = -\frac{ie}{\hbar} \left(\left\langle \psi_{1,n} \left| \hat{\tau}_j^\dagger G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \hat{\tau}_1 \right| \psi_{1,n} \right\rangle \right) \quad \text{B3. (32)}$$

Integrando a equação (B3. 32) sobre a energia e somando todos os estados n , como também, considerando a degenerescência de Spin, e sabendo que os níveis estão preenchidos pelo reservatório do eletrodo 1, isto é, obedecem a distribuição f_1 , a expressão para a corrente no eletrodo 2 e dada por,

$$I_2 = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_1) \text{Tr}(G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \Gamma_1) \quad \text{B3. (33)}$$

Onde $\Gamma_1 = (\hat{\tau}_1 a_1 \hat{\tau}_1^\dagger)$ e a_1 é a função espectral do eletrodo 1 isolado.

Da mesma forma desenvolvida para I_2 pode ser feita para o I_1 , cujo resultado difere apenas de um sinal,

$$I_1 = -\frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_2) \text{Tr}(G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \Gamma_1) \quad \text{B3. (34)}$$

Por fim, a corrente total que passa pelo sistema e dado pela soma de I_1 e I_2 que é conhecida como equação de Landauer, escrita como,

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)] T(E) \quad \text{B3. (35)}$$

Onde $T(E)$ é conhecida como transmitância ou função de transmissão. E sua expressão é dada por,

$$T(E) = \sum_i \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(E - \varepsilon_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2}\right)^2} \quad \text{B3. (36)}$$

A transmitância pode ser entendida como uma permeabilidade da região espalhadora ao fluxo de elétrons com energia E vindos dos eletrodos. Ela é diretamente proporcional a condutância do sistema e inversamente proporcional a resistência. E

mais, sua medida é dada em unidades de $G_0 = \frac{2e^2}{h} = \left(\frac{51.6}{\mu\Omega}\right)^{-1}$.