

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

**TRANSPORTE ELETRÔNICO EM ALÓTROPOS DE CARBONO ANÁLOGO AO
GRAFENO**

JÚLIO CÉSAR DA SILVA DOS SANTOS

DM 20 / 2018

UFPA/ITEC/PPGEE
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO GUAMÁ
66.075-110 – BELÉM – PARÁ – BRASIL
2018

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

JÚLIO CÉSAR DA SILVA DOS SANTOS

**TRANSPORTE ELETRÔNICO EM ALÓTROPAS DE CARBONO ANÁLOGO AO
GRAFENO**

DM 20 /2018

UFPA/ITEC/PPGEE
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO GUAMÁ
66.075-110 – BELÉM – PARÁ – BRASIL
2018

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

JÚLIO CÉSAR DA SILVA DOS SANTOS

**TRANSPORTE ELETRÔNICO EM ALÓTROPOS DE CARBONO ANÁLOGO AO
GRAFENO**

DM 20 /2018

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 Telecomunicações.

UFPA/ITEC/PPGEE
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO GUAMÁ
66.075-110 – BELÉM – PARÁ – BRASIL
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S237t Santos, Júlio César da Silva
TRANSPORTE ELETRÔNICO EM ALÓTROPAS DE CARBONO ANÁLOGO AO GRAFENO / Júlio
César da Silva Santos. — 2018
86 f. : il. color
- Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica (PPGEE), Instituto de
Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Jordan Del Nero
Coorientação: Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Júnior.
1. Phagrapheno. 2. Grafeno. 3. Sistema Híbrido. 4. Heterojunção. 5. DFT/NEGF. I. Nero, Jordan Del ,
orient. II. Título
-

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

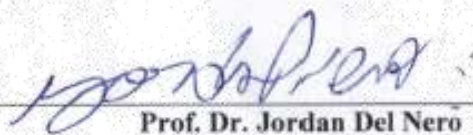
“TRANSPORTE ELETRÔNICO EM ALÓTROPOS DE CARBONO ANÁLOGOS AO GRAFENO”

AUTOR: JÚLIO CÉSAR DA SILVA DOS SANTOS

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: 20/04/2018

BANCA EXAMINADORA:



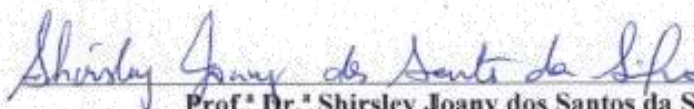
Prof. Dr. Jordan Del Nero
(Orientador – PPGEE/UFPA)



Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Júnior
(Co-Orientador – UFPA/ANANINDEUA)




Prof. Dr. Gervásio Protásio dos Santos Cavalcante
(Avaliador Interno – PPGEE/UFPA)



Prof.ª Dr.ª Shirsley Joany dos Santos da Silva
(Avaliadora Externa ao Programa – UFPA/ANANINDEUA)

VISTO:



Prof.ª Dr.ª Maria Emilia de Lima Tostes
(Coordenadora do PPGEE/ITEC/UFPA)

Dedico ao meu filho Samuel

*“Eu sou apenas um rapaz
Latino-Americano
Sem dinheiro no banco
Sem parentes importantes
E vindo do interior...”*

(Belchior)

Agradecimentos

- Primeiramente gostaria de agradecer a meu bom Deus pelo o dom da vida e nunca me faltar nos momentos bons e ruins em minha vida.
- Gostaria de agradecer ao meu orientador Jordan Del Nero pelo apoio, companheirismo e compreensão no decorrer nessa árdua caminhada e por me dar a oportunidade de sonhar mais alto.
- Gostaria de agradecer a minha família, primeiramente ao meu pai José Maria (*in memoriam*) por todos os ensinamentos que me passou em sua breve passagem por este mundo, sinto muito a sua falta. A minha guerreira mãe Luiza, e aos meus irmãos, Denny César, Paulo César e Lucely Santos pelo apoio e carinho. Sem vocês tudo seria mais difícil.
- A minha esposa Dairla Farias que sempre esteve ao meu lado me apoiando em tudo. Ao meu filho Samuel (*samuquinha*) a razão da minha vida, obrigado por existir em minha vida meu filho. Papai te ama muito.
- Gostaria de agradecer ao grupo no qual faço parte, em especial ao meu xará Júlio Reis, ao Denner, Mayra, Samuel, Mirací, Alessandre e Weliton.
- Aos meus amigos: Marcelo Siqueira, Herbson, Tercio, Douglas, Alberto Guedes, José Francisco, Antônio Maia e aos demais que sempre estiveram ao meu lado.
- Gostaria de agradecer ao meu amigo Nagildo e sua família – Shirley, a minha comadre Stéfany, Nando e Mariane por me acolherem de portas abertas em sua casa, me dando o total apoio nessa minha caminhada acadêmica. Muito obrigado!
- Gostaria de agradecer a banca, Prof.Dr. Gervásio Protásio dos Santos Cavalcante, Prof. Dr^a Shirsley Joany dos Santos da Silva e ao meu Co-orientador prof. Dr Carlos Alberto Brito da Silva Júnior.
- Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, pela oportunidade de participar deste programa de pós-graduação de excelente qualidade.
- Ao CNPQ/ CAPES pelo auxílio financeiro, nos quais foram de grande importância para realização dessa dissertação.

Sumário

Capítulo 1	1
1.1 Considerações Iniciais	1
1.2 Justificativa.....	3
1.3 Objetivos	7
1.3.1 Geral	7
1.3.2 Específicos	7
1.4 Organização da Dissertação.....	8
Capítulo 2	9
2.1 O Nascimento da Eletrônica	9
2.2 Conceitos e Aspectos da Nanotecnologia	14
2.3 O Advento da Nanotecnologia	15
2.4 Nanotecnologia e Aplicações na Nanoeletrônica.....	16
2.5 Carbono e suas formas alotrópicas	18
2.5.1 Alótropos do Carbono.....	19
2.5 Phagrapheno.....	22
2.6 Grafeno	24
2.6.1 Propriedades Eletrônicas do Grafeno	26
2.7 Transporte Eletrônico em Grafeno	28
Capítulo 3	29
3.1 Metodologia	29
3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	30
3.2 Teoria Funcional de Densidade	32
3.2.1 Equações de Khon-Sham	33
3.2.2 Funcionais de Troca-Correlação.....	35
3.3 Função de Green de Não Equilíbrio.....	38
3.3.1 Funções de Geen para Sistemas em Não Equilíbrio.....	41
3.4 Siesta	43
Capítulo 4	45
4.1 Resultados e Discussões	45
4.2 Estrutura de Banda	46
4.3 Corrente Elétrica e Condutância Diferencia Diferencial	48
4.4 Taxa de Retificação.....	50
4.5 Espectroscopia de Voltagem de Transição – EVT	51
4.6 Transmitância em 2-D	53

4.6.1 Transmitância e Densidade de Estados (DOS) V_e (min)	54
4.7 Orbital Molecular de Fronteira (OMFs)	56
Capítulo 5	60
5.1 Considerações Finais	60
5.2 Perspectivas	62
Referências Bibliográficas	63
Apêndice A	71
Produções	71

Listas de figuras

- Figura 1.1:** Número de trabalhos teórico e experimental publicados de novas estruturas derivadas do carbono ao longo dos anos.....4
- Figura 1.2:** Estrutura geométrica dos modelos de heterojunção construídos por: (a) AA, (b) BB e (c) AB. Sendo que (b) e (c) exibem apenas que a região central dos eletrodos BB e AB no zzGNR e $N_z, N_a L$ corresponde a 6, 13 e 8 nesta ordem. Os anéis de carbono pentagonais e heptagonais são preenchidos com vermelho e verde respectivamente.....6
- Figura 1.3:** Dispositivo constituído por heterojunções (a) sem hidrogênio (zzG-zzPG-zzG) e (b) com hidrogênio (zzGNR-zzPGNR-zzGNR). Ambos dispositivos acoplados a eletrodos de zzG e zzGNR metálico com índices de Hamada (3,3). A linha vertical tracejada em preto separa a região central dos eletrodos. A linha pontilhada representa os defeitos topológicos AA (57575-57575) na região central. A região retangular em azul representa a célula unitária do grafeno e em laranja representa a célula unitária do phagrapheno.....6
- Figura 2.1:** Lee de Forest segurando uma válvula de tríodo.....9
- Figura 2.2:** ENIAC Eletrônico (Integrador e Computador Numérico), em 7 de julho de 1948. Laboratório de pesquisa Balística, Aberdeen. Maryland.....10
- Figura 2.3:** (a) Bardeen e Brattain (em pé) e Shockley (sentado), (b) o Réplica do primeiro transistor.....11
- Figura 2.4:** Primeiro circuito integrado desenvolvido por Kilby. Foi ligado pedaço de germânio a um osciloscópio, passou corrente elétrica através dele e uma onda senoidal simples apareceu na tela.....12
- Figura 2.5:** Lei de Moore, onde se observa o aumento do número de transistor em um único chip no decorrer dos anos.....13
- Figura 2.6:** Logo marca da IBM em escala nanométrica escrita com átomos de Xe em uma superfície de Ni. Este feito se tornou possível mediante ao microscópio de tunelamento.....17
- Figura 2.7:** Representação esquemática da configuração da camada de valência do átomo de carbono, bem como suas possíveis ligações químicas quando ocorre a hibridização do tipo: (a) sp , (b) sp^2 e (c) sp^3 respectivamente.....19
- Figura 2.8:** Diamante e sua estrutura tetraédrica.....20
- Figura 2.9:** A Grafite é formada de múltiplas constituído de camadas de grafeno empilhados separadas por uma distância de 3.374 \AA e a distância C – C é de 1.42 \AA20
- Figura 2.10:** Tipos de fulerenos: (a) C_{20} , (b) C_{60} e (c) C_{180}21
- Figura 2.11:** (a) Nanotubo de parede simples e (b) nanotubo de múltiplas paredes.....21

Figura 2.12: (a) Phagrapheno, as distância $C_1-C_2-C_3$ correspondem a 1.44\AA , C_3-C_4 corresponde a 1.41\AA , C_4-C_5 corresponde a 1.43\AA e C_5-C_6 corresponde a 1.40\AA . (b) Exibe o espectro de dispersão na primeira ZB, onde apresenta uma distorção que é resultante do números deferentes de anéis de carbono.....22

Figura 2.13: Estrutura atômica: (a) nanofita de phagrapheno com borda ziguezague pura com $N_z=7$ e (b) nanofitas de phagrapheno de borda mista (ziguezague-armichair) com $N_M=9$. Os retângulos com linhas tracejadas em vermelho exibem a região da célula unitária para as duas nanofitas e as bolas cinza e branca representam os átomos de carbono e hidrogênio respectivamente.....23

Figura 2.14: (a) grafeno, material bidimensional (2D) considerado a base para construções para outras formas alotrópicas do carbono de todas as dimensionalidades. Ele pode ser (b) embrulhado formando os Fulerenos (bulckfulerenos) 0D, enrolado (c) Nanotubos de carbono 1D ou empilhados formando o (d) Grafite 3D.....24

Figura 2.15: (a) Estrutura da rede do grafeno, constituída por duas redes triangulares interpenetradas, sendo \vec{a}_1 e \vec{a}_2 vetores unitários da rede δ_1 , δ_2 e δ_3 são vetores dos vizinhos mais próximos; (b) é a primeira ZB correspondente e os cones de Dirac se localizam nos pontos K e K'.....25

Figura 2.16: Dispersão eletrônica na rede hexagonal do grafeno onde é feito uma ampliação no ponto K no qual mostra que a banda de valência se toca com a banda de condução (gap nulo).....26

Figura 2.17: GNR de (a) bordas armchair na direção Z e (b) GNR de bordas ziguezague ao longo da direção y. E, w representa a largura das GNRs e as bolas de cor branca representam hidrogênio adicionado para passivar as ligações σ pendentes.....27

Figura 3.1: Região da ponte molecular (Fio quântico) acoplada aos eletrodos.....38

Figura 4.1: (a) zzG-zzPG-zzG e (b) zzGNR-zzPGNR-zzGNR. As bolas em amarelo e cinza correspondem aos átomos de Hidrogênio e Carbono, respectivamente. Os dispositivos (a) a região central apresenta uma área total de $4,94\text{nm}^2$ e o dispositivo apresenta uma área de 6.62nm^2 (b) a região central apresenta uma área total de $45,89\text{nm}^2$ e o dispositivo apresenta uma área de $7,88\text{nm}^2$. Ambos dispositivos apresentam o mesmo comprimento para a região central ($43,461\text{\AA}$) e o eletrodo ($7,383\text{\AA}$). A região central dos dispositivos corresponde a própria célula unitária.....45

Figura 4.2: Energia de mínimo local do para os dois sistemas em função dos comprimentos da célula unitária na direção z do transporte.....46

Figura 4.3: (a) e (b) Exibe a estrutura de banda, DOS e Transmitância na célula unitária do dispositivo zzG-zzPG-zzG. (c) e (d) Exibe a estrutura de banda, DOS e Transmitância na célula unitária do dispositivo zzGNR-zzPGNR-zzGNR, respectivamente. Em (a) exibe características de isolante topológico fortemente pois, uma das bandas tocam um número ímpar de vezes ($N=3$) no nível de Fermi e apresenta um gap indireto no caminho $\Gamma-X$ (Homo) e Z (Lumo) e em (b) apesar de existir estados ocupados no nível de Fermi na (DOS), apresenta baixa probabilidade de transmissão. Em (c) exibe características de semiconductor gap indireto no caminho $\Gamma-X$ (Homo) e Z (Lumo) em (d) apresenta estados ocupados no nível de Fermi (DOS) e apresenta baixa probabilidade de transmissão.....48

Figura 4.4: Corrente e condutância diferencial respectivamente em: (a) $zzG-zzPG-zzG$ para $V>0$ apresenta comportamento de: (i) resistor, (ii) FET, (iii e iv) regiões de NDR em (0,6V e 0,8V) e (v) chaveador. Para $V<0$ apresenta comportamento de (i') (resistor), (ii' e iv') regiões de NDR (-0,6V e -0,4V) e (iii' e v') chaveador-limitador de tensão. (b) $zzGNR-zzPGNR-zzGNR$ para $V>0$ apresente comportamento de FET e para $V<0$ apresenta comportamento característico de diodo túnel, confirmados pela presença de uma NDR.....50

Figura 4.5: (a) TR para $zzG-zzPG-zzG$, onde para valores baixos de tensão, o dispositivo apresenta melhor condução em baixas tensões no sentido de polarização direta e, melhor condução para polarização reversa em altas tensões. (b) $zzGNR-zzPGNR-zzGNR$ apresenta melhor condução para tensões intermediárias no intervalo de 0,4V até 0,7V no sentido de polarização direta e, melhor condução no sentido reversa o de polarização para baixas tensões (0V ~0,4V) e altas tensões de (~0,7V -1V).....51

Figura 4.6: FN e ML plot para (a) $zzG-zzPG-zzG$ e (b) $zzGNR-zzPGNR-zzGNR$53

Figura 4.7: Transmitância 2D em função da energia $E-E_F$ para (a) $zzG-zzPG-zzG$ e (b) $zzGNR-zzPGNR-zzGNR$54

Figura 4.9: DOS e Transmitância para o dispositivo $zzG-zzPG-zzG$ analisado para a tensão de equilíbrio (0V) e para tensões de NDR (V_{min}) de -0,6V, -0,4V, 0,6V e 0,8V.....55

Figura 4.10: DOS e Transmitância para o dispositivo $zzGNR-zzPGNR-zzGNR$ analisado para a tensão de equilíbrio (0V) e para tensões de NDR (V_{min}) de -0,5V.....56

Figura 4.11: OMFs do $zzG-zzPG-zzG$ para as tensões 0V; -0,6V; -0,4V; 0,6V e 0,8V.....58

Figura 4.12: OMF do $zzGNR-zzPGNR-zzGNR$ para as tensões 0V e -0,5V.....59

RESUMO

Materiais nanoestruturados à base de carbono tornaram-se de grande interesse para a comunidade científica devido às propriedades que estes materiais apresentam na área tecnológica. Entre as mais variadas estruturas derivadas do carbono, o grafeno, uma forma alotrópica do carbono que apresenta estrutura hexagonal bidimensional (2D) formada a partir da hibridação do carbono sp^2 tem grande destaque com propriedades elétricas, térmicas e ópticas que exibem grandes perspectivas para futuras aplicações tecnológicas. Recentemente, foi proposto teoricamente uma nova forma alotrópica do grafeno, formada por 5-6-7 anéis aromáticos de carbono. Este alótropo 2D com hibridação sp^2 é energeticamente comparável ao grafeno e mais favorável a outros alótropos de carbono. Neste trabalho, propomos duas estruturas híbridas ou heterojunções formadas por grafeno - phagrapheno - grafeno com bordas *ziguezague* na extremidade superior e inferior sem (zzG-zzPG-zzG) e com Hidrogênio (zzGNR-zzPGNR-zzGNR) acoplada a eletrodos de grafeno metálico com índices de Hamada (3,3). A heterojunção constituída por Hidrogênio nas extremidades formam nanofitas (ou nanoribbon, NR). Posteriormente, fizemos um estudo das propriedades eletrônicas das heterojunções sem os eletrodos e de transporte eletrônico dos dispositivos com e sem Hidrogênio. Para realizar os cálculos de propriedades eletrônicas e de transporte de elétrons, utilizamos a metodologia DFT e DFT-NEGF no formalismo Landauer-Büttiker, conforme implementado no código SIESTA/TRANSIESTA. Nossos resultados exibem comportamento de isolante topológico forte com gap indireto igual a 0,011eV para zzG-zzPG-zzG em $V = 0V$ e semiconductor de gap indireto igual a 0,025eV para zzGNR-zzPGNR-zzGNR em $V = 0V$ com transição de fase (isolante-metal) para $V_{\min} = -0,5V$. Assim, características variadas de dispositivos eletrônicos para as regiões de polarização direta ($V > 0$) e reversa ($V < 0$) nas heterojunções são sugeridas como: (i) zzG-zzPG-zzG para $V > 0$ exhibe quatro regiões correspondendo a resistor (I), FET (II), NDR (III) e chaveador (IV) e para $V < 0$ exhibe cinco regiões correspondendo a resistor (I), NDR (II), limitador-chaveador (III), NDR (IV) e limitador-chaveador (V). (ii) zzGNR-zzPGNR-zzGNR para $V > 0$ exhibe característica de FET e para $V < 0$ exhibe uma NDR com comportamento de diodo túnel.

Palavras Chaves: Phagrapheno, Grafeno, Sistema Híbrido, Heterojunção, DFT/NEGF.

ABSTRACT

Carbon-based nanostructured materials have become of great interest to the scientific community due to the properties that these materials present in the technological area. Among the most varied structures derived from carbon, graphene, an allotropic form of carbon having a two-dimensional (2D) hexagonal structure formed from the hybridization of sp^2 carbon, has great prominence with electrical, thermal and optical properties that exhibit great prospects for future applications technological developments. Recently, a new allotropic form of graphene, consisting of 5-6-7 carbon aromatic rings, has been theoretically proposed. This 2D allotrope with sp^2 hybridization is energetically comparable to graphene and more favorable to other carbon allotropes. In this work, we propose two hybrid structures or heterojunctions formed by graphene - phagraphene - graphene with zigzag edges at the upper and lower end without (zzG - zzPG - zzG) and with Hydrogen (zzGNR - zzPGNR - zzGNR) coupled to metallic graphene Leads of Hamada index (3,3). The heterojunction constituted by Hydrogen at the ends form nanoribbon (NR). Later, we did a study of the electronic properties of the heterojunctions without the electrodes and of electronic transport of the devices with and without Hydrogen. In order to carry out the calculations of electronic and transport properties, we used the DFT and DFT-NEGF methodology in the Landauer-Büttiker formalism, as implemented in the SIESTA/TRANSIESTA code. Our results show a strong topological insulator behavior with an indirect gap of 0.011eV for zzG-zzPG-zzG in $V = 0V$ and an indirect gap semiconductor of 0.025eV for zzGNR-zzPGNR-zzGNR in $V = 0V$ with phase transition (insulation -metal) for $V_{\min} = -0.5V$. Thus, various features of electronic devices for regions of direct ($V > 0$) and reverse ($V < 0$) polarization in heterojunctions are suggested as: (i) zzG-zzPG-zzG for $V > 0$ shows four regions corresponding to resistor (I), FET (II), NDR (III) and switch (IV), and for $V < 0$ show five regions corresponding to resistor (I), NDR (II), limiter-switch (III), NDR (IV) and limiter-switch (V). (ii) zzGNR-zzPGNR-zzGNR for $V > 0$ exhibits FET characteristic and for $V < 0$ it exhibits one NDR with tunnel diode behavior.

KEYWORDS: Phagrapheno, Grapheno, Hybrid System, Heterojunction, DFT/NEGF.

Capítulo 1

1.1 Considerações Iniciais

Nas duas últimas décadas, os pesquisadores vêm focando suas atenções nas investigações das propriedades eletrônicas e de transporte de materiais bidimensionais (2D), compostos de apenas uma camada de um átomo de espessura com forte potencial para substituir o silício em futuras aplicações eletrônicas [1]. O primeiro desses materiais, o grafeno, foi redescoberto, isolado e caracterizado em 2004 por A. Geim e K. Novoselov, que receberam o Prêmio Nobel de Física em 2010 por essa conquista [2].

Devido à estrutura planar 2D do grafeno formada por uma monocamada de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal de favo de mel (colméia), onde a célula unitária da rede possui uma base de dois átomos de carbono, exibindo propriedades eletrônicas e mecânicas únicas, tais como condutividade elétrica extremamente alta ($\approx 20,000 \text{ S / cm}$) e térmica ($\approx 5,000 \text{ W / (mK)}$) devido a velocidade elevada de elétrons e a alta qualidade do cristal [3, 4], isso estimula estudos experimentais e teóricos voltados para a busca de novos materiais a base de carbono quase-2D. A maioria desses materiais podem transmitir corrente elétrica quando os elétrons não ligados possuem uma energia que corresponde à banda de condução do material.

No caso do grafeno, cada átomo de carbono tem três elétrons que são ligados a elétrons de átomos vizinhos, formando ligações químicas simples (σ) com hibridação sp^2 e comprimento de ligação de $1,42 \text{ \AA}$. O quarto elétron de cada átomo é livremente disponível na terceira dimensão (fora do plano) em toda a folha de grafeno, o que permite que ele conduza a corrente elétrica. Estes elétrons altamente móveis (mobilidade eletrônica = $200.000 \text{ cm}^2 / (\text{V.s})$) não possuem inércia, eles parecem não ter massa (massa efetiva nula) e a velocidade dos elétrons no grafeno sem espalhamento conhecido como transporte balístico é de cerca de $10\,000 \text{ km / s}$ onde em um condutor típico variam de centímetros até centenas de metros por segundo são chamados de elétrons π e estão localizados acima e abaixo da folha de grafeno. Esses orbitais π se sobrepõem e ajudam a melhorar as ligações carbono-carbono no grafeno. Fundamentalmente, as propriedades eletrônicas do grafeno são ditadas pelos orbitais ligantes π (banda de valência π) e anti-ligante (π^* banda de condução). No entanto, a qualidade do grafeno e do substrato que é usado serão os fatores chaves. Ao mesmo tempo, a zona proibida no grafeno possui uma largura zero ($E_{\text{gap}} = 0$) formando dois cones conectados nos vértices dos hexágonos

onde se encontram os átomos de carbono [2, 4, 5]. Esses cones são conhecidos como cones de Dirac. Isso ocorre porque a relação de dispersão energia-momento é linear para energias baixas perto dos 6 vértices dos hexágonos da primeira Zona Brillouin (ZB) na estrutura de banda eletrônica, i. e., perto do ponto de neutralidade da carga (ponto Dirac) [5, 6].

Desde 1999, pesquisadores como H. Terrones *et al.* tentaram responder à pergunta "*É possível inventar novas estruturas, semelhantes à grafite, mas incorporando todos os três tipos de anéis (cinco, seis e sete) com folha periódica e hibridação sp^2 em redes de Bravais 2D?*". Esta é a questão abordada na Ref. [7]. Mas, há uma maneira natural de produzir um acoplamento do vale nos pontos de Dirac (pontos K e K' nos pontos do primeiro ZB) criando defeitos topológicos, como pentágonos, heptágonos e pares de pentágono-heptágono em grafeno. Tais defeitos não podem ser construídos a partir de uma folha de grafeno perfeita simplesmente substituindo um hexágono por um pentágono ou um heptágono. Em vez disso, um processo deve ser empregado para manter o número de coordenação local de cada átomo de carbono. Um pentágono (heptágono) induzirá uma curvatura positiva (negativa) ao redor. Experimentalmente, defeitos topológicos de pentágono e heptágono foram encontrados em materiais relacionados a grafite [8].

As nanofitas de Grafeno (ou NanoRibbons, GNRs) com diferentes larguras pode ser obtida cortando [9] grafenos mecanicamente esfoliados [10, 11] ou padronizando grafenos epitaxialmente cultivados [12, 13].

Em 2015, Oganov *et al.* usando o algoritmo evolutivo *ab initio* USPEX (*Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography*) descobriu um novo alótropo de grafeno composto de 5-6-7 anéis de carbono, que pode ser considerado como um grafeno defeituoso, com pouca energia chamada PhaGrapheno que é um material 2D em que os cones de Dirac aparecem na primeira ZB, mas distorcidos devido ao número diferente de átomos nos anéis e os elétrons se comportam de forma semelhante a partículas sem que a massa que viaja com velocidade dependa da direção [14]. Este não é do caso no grafeno. Este alótropo de carbono plano é energeticamente comparável ao grafeno e mais favorável do que outros alótropos de carbono propostos em trabalhos anteriores [15-20], devido à sua hibridação sp^2 e a um empacotamento atômico denso. Phagrapheno possui todas as outras propriedades do grafeno que permite que ele seja considerado um material avançado para dispositivos eletrônicos flexíveis, transistores, baterias solares, unidades de exibição e muitas outras coisas [14]. Um ano depois, Podlivaev e Openov propuseram uma configuração atômica não-planar de

phagrapheno com forma ondulada e quase degenerada em energia em relação à configuração planar [21] e, neste ano, complementaram este estudo [22].

Desta forma, este trabalho é baseado no trabalho pioneiro sobre transporte eletrônico em junções moleculares de Aviram-Ratner [23, 24], Reed *et al.* [25], Metzger *et al.* [26-28] e Nitzan-Ratner [29], assim como trabalhos publicados por nosso grupo de pesquisa [30-39] nesta área. Assim, o objetivo dessa dissertação é investigar o transporte eletrônico de junções de estruturas híbridas composta por grafeno e phagrapheno acoplados a eletrodos de grafeno por meio da DFT/NEGF sob tensão de polarização externa (V_e) [40, 41] depois que a estrutura molecular foi otimizada. Foi feito a análise da Espectroscopia de Transição-Tensão (TVS) por meio das parcelas *Millikan-Laurittsen* [ML ou $\ln(I)$] e *Fowler-Nordheim* [FN e $\ln(I/V_e^2)$] [42-44] que se baseia na interpretação de Huisman *et al.* [42] que usou o modelo de transporte molecular coerente porque o transporte eletrônico ocorre por níveis moleculares ocupados discretos e é descrito pela função de transmissão dependente da energia em regiões onde está localizada a tensão mínima ($V_{e(min)}$) [33-35], bem como verificar e propor a possibilidade de aplicações em dispositivos nanoeletrônicos.

1.2 Justificativa

Além de ser um dos elementos químicos de maior versatilidade da tabela periódica, o carbono é um dos elementos de maior abundância da natureza. É de extrema importância pois compõe sem exceção todas as formas orgânicas que existem na natureza, fato este que o torna a matéria prima da vida, seja ela animal ou vegetal. No entanto, vale ressaltar a sua importância sócio-econômica, onde tal elemento químico constitui a grande parte da matriz energética, no qual os combustíveis fósseis o tem como principal constituinte.

Em termos de desenvolvimento tecnológico, o carbono desempenha um papel crucial para o seu desenvolvimento, uma vez que as variadas formas estruturais que este elemento exibem, mostram propriedades ímpares, como exemplo, materiais que vão do maleável a rígido, de alta a baixa densidade e de isolante a condutor, propriedades estas que de fato são de potenciais aplicações tecnológicas, nas quais vem estimulando estudiosos na busca de novas estruturas, como o fulereno, sintetizado em 1985 (considerado o melhor aceitador de elétrons em células fotovoltaicas) [45,46] , os nanotubos de carbono caracterizado em 1991 (

considerado um dos materiais mais resistentes mecanicamente) [47, 48] e o grafeno, isolado em 1994 (considerado como a base dos *FETs*) [2].

Tendo em vista estas peculiaridades exibidas por estas propriedades existentes nos materiais a base de carbono, a Figura 1.1 mostra a crescente evolução temporal de novos materiais constituídos puramente de carbono e, segundo a revista *Samara Carbon Allotrope Database (SACADA)*, somente em 2015, mais de 120 artigos reportaram, pelo menos teoricamente, mais de 120 propostas de novas estruturas constituídas puramente de carbono [46], dentre estas novas estruturas, a existência de uma estrutura bidimensional formada por anéis de 5-6-7 átomos de carbono, onde seu nome vem da contração de Penta-Hexa-Heptagrafeno, chamado de Phagrapheno, que diferentemente do Grafeno, no qual consiste por átomos de carbono distribuídos em formato que se assemelha a uma colmeia miniaturizada, em que apresenta uma estrutura atômica bidimensional hexagonal, o phagrapheno apresenta uma estrutura com defeitos topológicos formados pelos pentágonos, hexágonos e heptágonos, sendo que o mesmo exibe propriedades semelhantes ao grafeno.

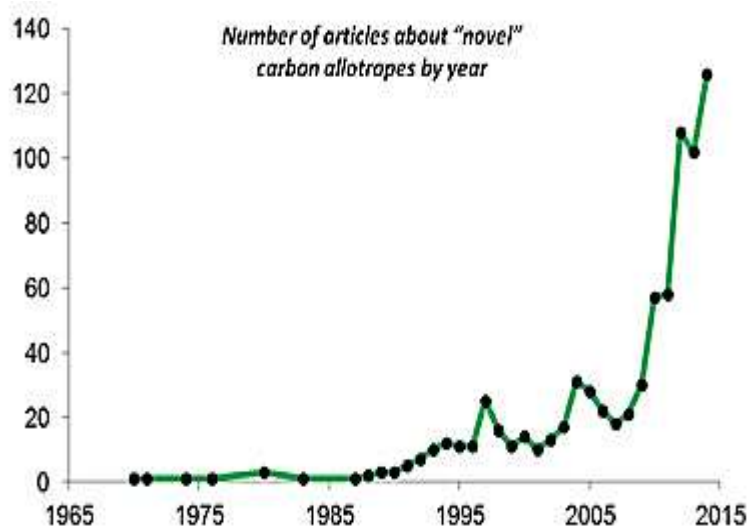


Figura 1.1: Número de trabalhos teórico e experimental publicados de novas estruturas derivadas do carbono ao longo dos anos [49].

Na literatura são mostrados numerosas aplicações tecnológicas para estruturas puramente de carbono, como por exemplo os diamantes, que devido a sua dureza, inércia química, alta resistência ao desgaste e isolamento elétrico elevado, são amplamente utilizados como revestimentos de proteção em um grupo variado aplicações, tais como: discos de armazenamentos magnéticos e como ferramentas de corte [50] e quando se dopado com boro

por meio de deposição química de vapor, os filmes finos de diamantes dopado resulta em uma alta condutividade elétrica, no qual o torna um forte candidato como eletrodo eletroquímico [51]. O grafite é comumente utilizados como anodo de baterias de lítio [52, 53]. Já os fulerenos e seus derivados, por apresentarem limitações ópticas, no qual consiste em um efeito não linear em que, a absorção de um dado material aumenta, enquanto a sua transmissão diminui à medida que a intensidade de radiação aumenta, são amplamente estudados para aplicações como limitadores ópticos [54]. No entanto, existem outras propostas de aplicações, como por exemplo, J. Del Nero, *et al.* propuseram um Transistor de Efeito de Campo (*FET*) Orgânico composto por fulereno C_{60} e heterojunções [55], assim como investigaram um sistema de junção molecular compilado por uma C_{60} usado como espaçador entre quatro terminais formados pelo grupo de aceitadores, neste trabalho, verificaram que a tensão aplicada na junção é intensa o suficiente para criar evidenciando a região de saturação e operação comumente presentes nos *FETs* [56]. Os nanotubos de carbono e o grafeno, apresentam um número variado de aplicações como como por exemplo na catálise pois, tanto os nanotubos quanto o grafeno, são materiais ideais para suporte de catalisadores, filmes finos, sendo este uma das aplicações mais divulgadas nos últimos anos, sendo que a preparação de eletrodos transparentes condutores, buscam substituir o *ITO* (óxido de índio dopado com óxido de estanho), para a utilização em *touch screens*, *LED* e *OLED's*, células solares flexíveis, dispositivos eletrônicos, optoeletrônico, sensores químicos, nanocompostos e armazenamentos de energia [57-59].

Em 2016, D. Wang *et al.* [60] publicaram um artigo onde investigaram as propriedades de transporte em heterojunções compostas por *zzGNR-ArmGNR-zzGNR* no qual a heterojunção foi conectada por meio de defeitos topológicos formados por pentágonos e heptágonos (5 e 7 anéis de carbono) e foram organizados de 3 formas. A primeira é mostrada pela Figura 1.2 (a) onde a estrutura *zzGNR-ArmGNR-zzGNR* é conectada por meio de defeitos topológicos formado por *57575-57575* (AA) anéis de carbono, a segunda maneira de conectar *zzGNR-ArmGNR-zzGNR* foi *75757-75757* (BB) como mostra a Figura 1.2 (b) e por fim, a terceira maneira de conectar a heterojunção foi a combinação do tipo (AB) formada por *57575-75757* como mostra Figura 1.2 (c) . Assim, motivado pela idéia de D. Wang *et al.*, propomos dois dispositivos híbridos formado por heterojunções. A primeira proposta é a heterojunção composta por *zzG-zzPG-zz* conecta a eletrodos de grafeno como mostra a Figura 1.3 (a) e a segunda heterojunção é composta por nanofitas de *zzGNR-zzPHNR-zzGNR* conecta a eletrodos de nanofitas de grafeno, como mostra a Figura 1.3 (b). Os dois dispositivos foram

conectados por meio de defeitos topológicos do tipo 57575-57575 (AA) análogo a Figura 1.2 (a).

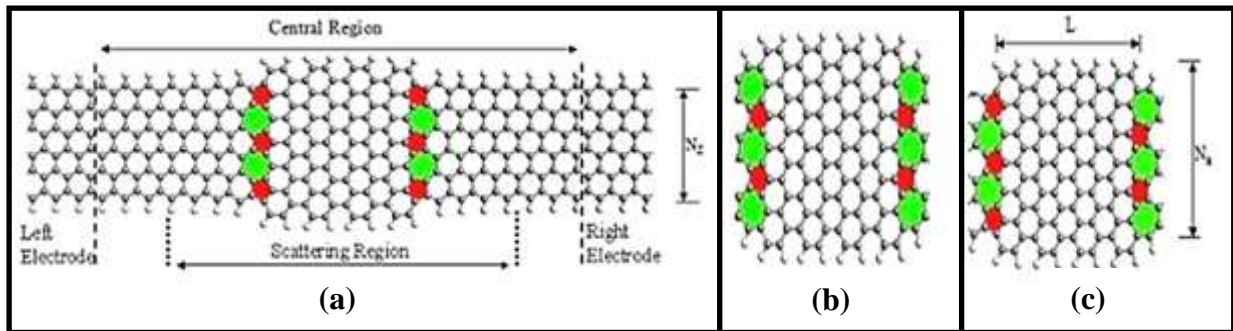


Figura 1.2: Estrutura geométrica dos modelos de heterojunção construídos por: (a) AA, (b) BB e (c) AB. Sendo que (b) e (c) exibem apenas que a região central dos eletrodos BB e AB no $zzGNR$ e N_z, N_a L corresponde a 6, 13 e 8 nesta ordem. Os anéis de carbono pentagonais e heptagonais são preenchidos com vermelho e verde respectivamente [60].

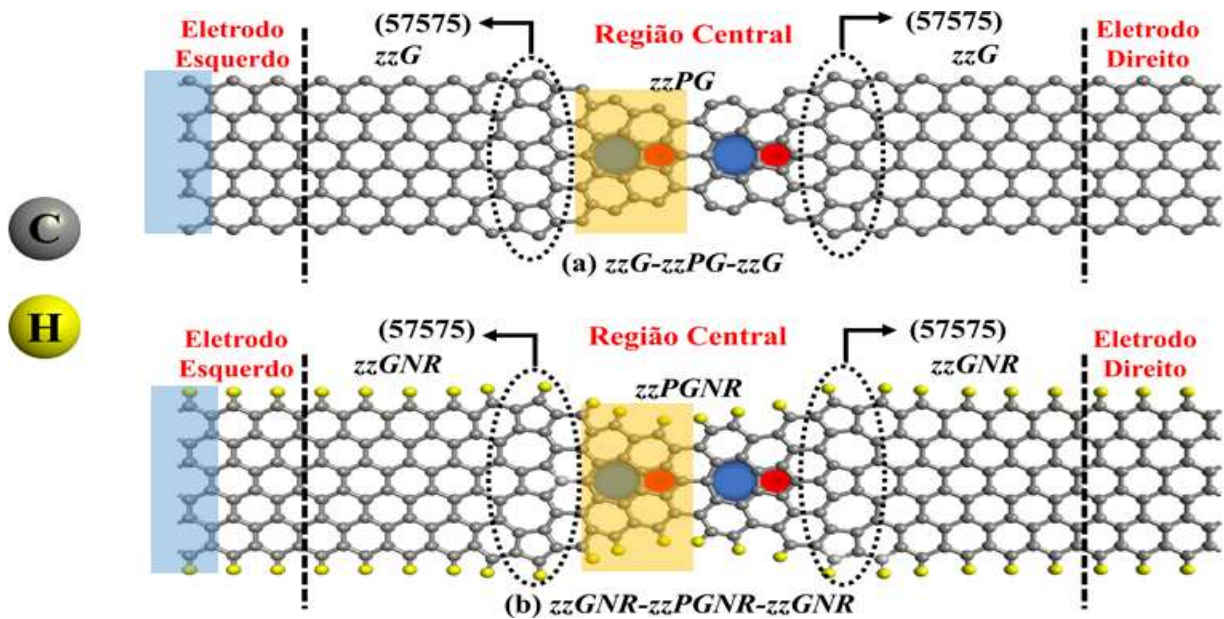


Figura 1.3: Dispositivo constituído por heterojunções (a) sem hidrogênio (zzG - $zzPG$ - zzG) e (b) com hidrogênio ($zzGNR$ - $zzPGNR$ - $zzGNR$). Ambos dispositivos acoplados a eletrodos de zzG e $zzGNR$ metálico com índices de Hamada (3,3). A linha vertical tracejada em preto separa a região central dos eletrodos. A linha pontilhada representa os defeitos topológicos AA (57575-57575) na região central. A região retangular em azul representa a célula unitária do grafeno e em laranja representa a célula unitária do phagrapheno.

1.3 Objetivos

1.3.1 Geral

A união da Teoria funcional de Densidade (*DFT*) [61] juntamente com o formalismo da função de Green de Não-Equilíbrio (*NEGF*) vem descrevendo de modo satisfatório as propriedades de transporte eletrônico em dispositivos de moléculas individuais [33,62]. Nesse sentido, os cálculos realizados neste presente trabalho têm por finalidade averiguar as propriedades eletrônicas de junções moleculares conectadas por meio de eletrodos, puramente, orgânico via união de métodos híbridos *DFT/NEGF* com intuito investigar as propriedades eletrônicas em dispositivo formado por uma estrutura híbrida de Grafeno *ziguezague* unida com um novo alótropo proposto teoricamente, o Phagrapheno acoplados a eletrodos de grafeno *ziguezague* metálico (3,3), com e sem influência de hidrogênio. Essa investigação, se limitará na junção da estrutura híbrida e eletrodos a fim de observar as prováveis propriedades de fenômenos inéditos relacionados a transporte eletrônico.

1.3.2 Específicos

A análise da estrutura, bem como suas propriedades eletrônicas foram investigadas via primeiros princípios através do formalismo da *DFT-NEGF*, com o uso do código *SIESTA* [58] tanto para a obtenção da geometria de equilíbrio quanto para o transporte eletrônico. Assim, propomos dois dispositivos. O primeiro dispositivo é formado por uma estrutura mista de grafeno-phagrapheno acoplados a eletrodos de grafenos *ziguezague* metálico com índices de *Hamada* (3,3), como é mostrado na Figura 1.3 (a), e o segundo é semelhante ao primeiro dispositivo, no entanto, foi introduzido hidrogênio nas bordas, originando assim, uma nanofita híbrida apresentada na Figura 1.3 (b).

Sendo assim, pretende-se:

- ❖ Obter a estrutura de mínima energia para os dois sistemas (ou estruturas) otimizados.
- ❖ Analisar a estrutura de Banda, *DOS* e Transmitância para a célula unitária de ambos sistemas.
- ❖ Analisar as características da curva corrente-tensão (*I-V*) e condutância diferencial-tensão (*G-V*) e obter a Taxa de Retificação (*TR*).

- ❖ Verificar o comportamento da transmitância e da *DOS* em função da barreira de energia.
- ❖ Analisar as curvas de EVT através dos Plots: (i) *Fowler-Nordheim (FN)* e (ii) *Millikan-Lauritsen (ML)*.
- ❖ Estudar os *OMFs (HOMOs e LUMOs)*.

1.4 Organização da Dissertação

A dissertação está organizada da seguinte maneira:

- No capítulo 1 são apresentadas as considerações iniciais, os Objetivos Geral e Específico, seguido da Motivação;
- No capítulo 2 são apresentados os aspectos históricos que contribuíram para evolução da eletrônica, conceitos importantes sobre a nanotecnologia, nanoeletrônica, bem como o carbono e suas formas alotrópicas;
- No capítulo 3 será aborda a metodologia empregada no desenvolvimento da presente dissertação, onde é abordado uma pequena abordagem sobre mecânica quântica, assim como a Teoria Funcional da Densidade (*DFT*) juntamente com a Função de Green de Não-Equilíbrio;
- No capítulo 4 serão apresentados os resultados e discussões (estrutura de mínima energia, estrutura de banda para a célula unitária de ambos dispositivos estudados, bem como a curva corrente-tensão (*I-V*), condutância diferencial-tensão (*G-V*), taxa de retificação (*TR*), *plots FN* e *ML*, transmitâncias para regiões de $V_{e(min.)}$, transmitância versus a barreira de energia, transmitância, densidade de estados (*DOS*) e orbital molecular de fronteira (*OMFs*) para tensões de $V_{e(min.)}$);
- No capítulo 5 apresenta as considerações finais e as perspectivas.

Capítulo 2

2.1 O Nascimento da Eletrônica

Nos dias atuais, são visíveis os avanços e melhoria na qualidade de vida da sociedade. Nesse sentido, estudos relacionados em áreas tecnológicas, como por exemplo, telecomunicações, diagnósticos por imagem aplicado a medicina, automação industrial e informática, tem como força motriz a eletrônica, e a mesma vem proporcionando tais melhorias. Assim, a eletrônica tornou-se uma área da tecnologia em constante desenvolvimento e, através de dispositivos eletrônicos, menores, velozes, elevado grau de processamento, armazenamento de dados e com baixo consumo de energia, proporcionam melhorias no desempenho de rádios, telefones, tabletes, microcomputadores ou qualquer outra tecnologia que venha promover melhorias em nossas vidas.

A gênese da eletrônica é datada no início do século XX nos Estados Unidos, quando Lee De Forest em 1906 desenvolveu a primeira válvula de tríodo como mostra a Figura 2.1. Com o advento das válvulas de tríodo, tornou-se possível amplificar sinais elétricos e estimulou o desenvolvimento de dispositivos portáteis alimentados por pilhas e baterias, a exemplo os rádios, o principal difusor de informações a longas distâncias daquele século.

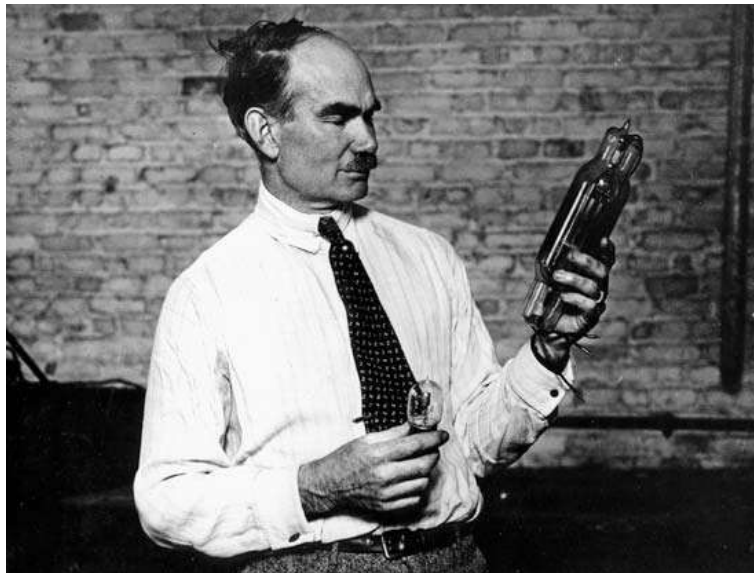


Figura 2.1: Lee de Forest segurando uma válvula de tríodo.

Alguns anos mais tarde, a primeira geração de computadores utilizava as válvulas como elemento de chaveamento. Contudo, devido às características apresentadas por este dispositivo eletrônico como por exemplo, tamanho, fragilidade, aquecimento, elevado consumo energia e produção, os computadores eram grande e ocupavam muito espaço físico. A exemplo, o primeiro computador eletrônico desenvolvido para fins militares durante a segunda guerra mundial, o ENIAC (*Electronic Numerical Integrator and Computer*), como mostra a Figura 2.2 que utilizava de aproximadamente 18.000 válvulas, 1500 relés e 70.000 resistores, chegando a pesar 30 toneladas e consumia 150 kwatts/h de energia e ocupava um andar inteiro de um edifício. Com isso, o então diretor da IBM Thomas Edson, acreditava que não haveria mercado para computadores desse porte.

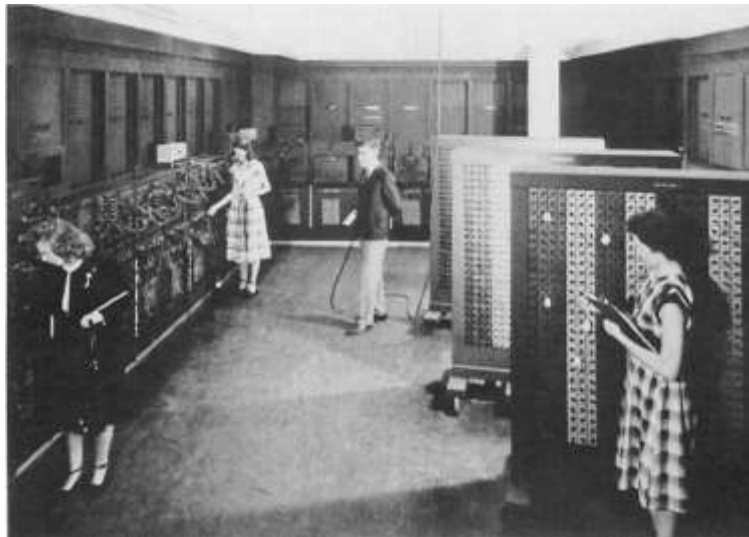


Figura 2.2: ENIAC Eletrônico (*Integrador e Computador Numérico*), em 7 de julho de 1948. Laboratório de pesquisa Balística, Aberdeen. Maryland.

Posteriormente ao desenvolvimento do INIAC, estudos foram desenvolvidos cujo o objetivo maior seria seu melhoramento, então em 1948, três físicos dos laboratórios da *Bell Telephone*, W. Shorckley, W. Brattain e J. Bardeen, Figura 2.3 (a), estudando as propriedades de condução elétrica em semicondutores revolucionam a indústria da eletrônica com a invenção do transistor de junção bipolar, como mostra a Figura 2.3 (b). A importância desse dispositivo para o desenvolvimento da eletrônica foi tão grande que seus inventores, foram laureados Nobel de física de 1956. Em 1972, L.N Cooper, J.R. Schrieffer e J. Bardeen, sendo que o último foi um dos desenvolvedores do transistor foram agraciados com o prêmio Nobel de física através da teoria da supercondutividade.



Figura 2.3: (a) Bardeen e Brattain (em pé) e Shockley (sentado), (b) o Réplica do primeiro transistor.

O impacto gerado com a advento transistor na eletrônica foi imediato, uma vez que vantagens como maior confiabilidade, menor consumo de energia, maior tempo de vida, desempenho múltiplas funções e principalmente menor custo de produção em comparação as frágeis e volumosas válvulas de tríodo que eram imensas. Assim sendo, na década de 1950, esse dispositivo eletrônico ganhou popularidade substituindo as válvulas de tríodo e foi considerado uma das mais importantes descoberta do século XX, pois o mesmo, serviu de ponto de partida para os desenvolvimentos de novos componentes opto-eletrônicos, microprocessadores e circuitos cada vez menores e complexos com numerosos componentes discretos como: transistor, capacitores, resistores e diodos. Contudo, integra-los de tal modo a formar circuitos eletrônicos era um desafio a ser superado na época [63].

Os avanços proporcionados pela engenharia na fabricação de circuitos eletrônicos, proporcionou melhorias na compreensão de processos de fabricação dos transistores. Assim, em 1958, J. Kilby conseguiu reunir todos os componentes eletrônicos como transistores, resistores, capacitores que dantes eram tidos separadamente em um único *chip*, marcando assim o nascimento do primeiro circuito integrado (*CI*) como mostra a Figura 2.4. No *CI* produzido por Kilby, com todos os componentes constituídos a partir do germânio foi um oscilador, onde todos os elementos discretos eram conectados via fios e convertia corrente contínua em corrente alternada. Este trabalho foi um marco para o desenvolvimento dos circuitos integrados (*CI*) e Kilby foi laureado com o prêmio Nobel [63, 64].

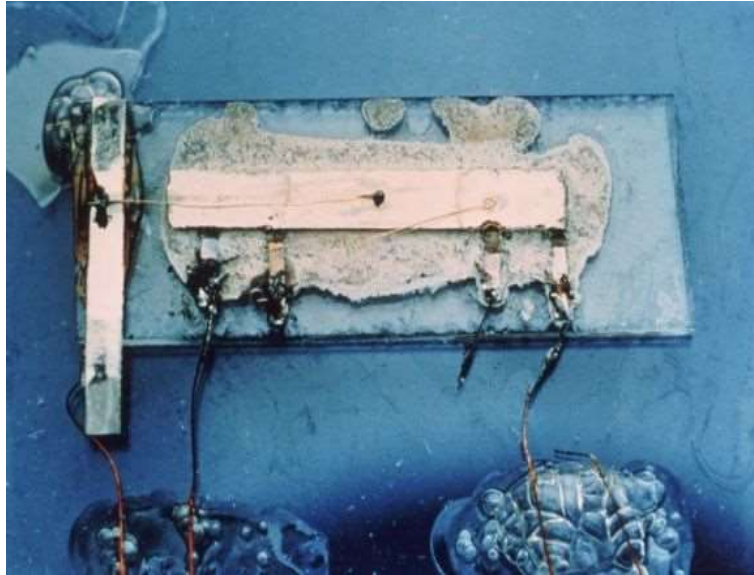


Figura 2.4: Primeiro circuito integrado desenvolvido por Kilby. Foi ligado pedaço de germânio a um osciloscópio, passou corrente elétrica através dele e uma onda senoidal simples apareceu na tela [65].

Paralelamente ao trabalho de Kilby, em 1959, N. Noyce e seu grupo utilizou uma técnica de integração denominada de processo planar, desenvolvida por J. Hoerni empregada na fabricação dos *CI*s. Tal técnica consiste em uma oxidação controlada por aquecimento e também pelo controle da composição e pressão atmosférica do forno de reação, cujo objetivo é obter uma fina camada isolante feita de óxido de silício (SiO_2), separando os outros componentes do circuito dos transistores. Noyce propôs que as conexões entre os outros elementos dos circuitos fossem obtidas através da evaporação de trilhas de ouro ou alumínio utilizando máscaras e fotoresiste (Fotolitografia e litografia por feixes de elétrons) [64, 65].

Os *CI*s estimularam um crescente processo de miniaturização e integração de componentes eletrônicos em larga escala e no início da década de 1960, a produção e comercialização de circuitos integrados utilizando transistor de junção bipolar se tornaram reais. Na mesma década, houve uma outra grande descoberta, a invenção de um novo transistor, no qual apresentava maior facilidade na incorporação aos chips, o transistor de efeito campo, MOSEFET (*metal-oxide-semiconductor field effect transistor*), desenvolvido por Steven Hofstein e Frederic Heiman, pesquisadores da RCA. Devido apresentar baixo consumo de energia, rapidez de operação e por sua facilidade de integração, o MOSEFET é o tipo de transistor mais usados atualmente na operação de memória temporária DRAM (*dynamic random access memory*) de computadores [59].

Tendo em vista que os avanços extraordinários promovidos pela engenharia eletrônica, onde o resultado pode ser observado no desempenho dos computadores. O engenheiro co-fundador da Intel Gordon Moore observou que o aumento da velocidade com que um computador executa uma dada operação está intimamente ligado a redução do transistor. Nesse contexto, quanto menor for a dimensionalidade dos transistores, maior o número deles em um único *CI*. A partir dessa visão, Gordon Moore anuncia uma lei empírica que prediz que o número de transistor em um *CI* de silício dobra a cada 18 meses [63,66]. Essa lei motivou o aperfeiçoamento de técnicas na fabricação de *CI*s que culminou em dispositivos cada vez menores e com número maior de transistor, como pode ser observado na Figura 2.5 em que expõe uma projeção evolutiva do número de transistor por *chip* no decorrer dos anos.

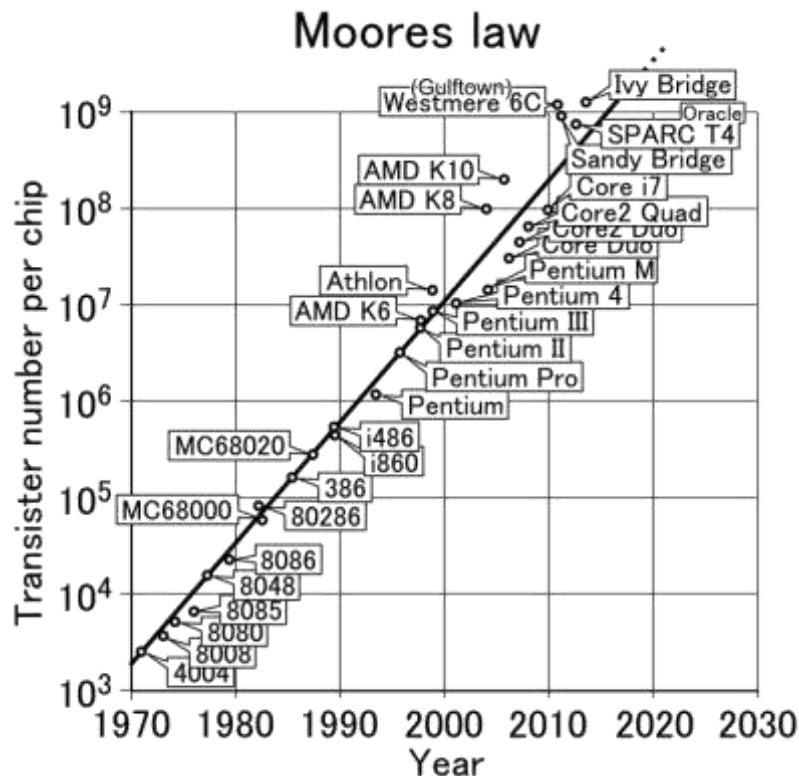


Figura 2.5: Lei de Moore, onde se observa o aumento do número de transistor em um único chip no decorrer dos anos [67].

Nessa perspectiva, devido às limitações previstas pelo silício, esse processo de miniaturização chegará ao seu limite em algumas décadas, pois, problemas como dissipação de calor, processos de tunelamentos quânticos, litográficos e custo de produção elevados são barreira a serem transponíveis.

Atualmente, indústrias de componentes eletrônicos, investem em massa em pesquisas que buscam vias alternativas para que a lei de Moore continue e conseqüentemente o processo de miniaturização não termine. Assim, a nanotecnologia e sua capacidade de manipulação de átomos e moléculas, vem sendo uma área promissora, no qual vem desenvolvendo linhas de pesquisas no campo da spintrônica, plasmônica, fotônica, e a eletrônica molecular [68]. Esse conjunto de linhas de pesquisas proporcionados pela nanotecnologia, denomina-se de nanoeletrônica. A novidade da nanoeletrônica é o desenvolvimento de novos componentes tanto computacionais quanto eletrônicos com escala de até uma centena de nanômetro e que possuam características semelhantes ou melhores aos componentes da microeletrônica tradicional, que tem como base semicondutores, tal como o silício.

A nanoeletrônica faz uso de fótons, plásmons e moléculas para a confecção de circuitos e componentes eletrônicos com potencial aplicação em dispositivos de comunicação, armazenamento e processamentos de dados. Possui tamanho de alguns nanômetros, são fundamentados pelas leis que regem a mecânica quântica, campos magnéticos, elétricos e força atômica. E isso permite a nanoeletrônica a possibilidade de operar com maior eficácia em determinadas aplicações, além de prover maior economia energética e custo de produção menor ou igual aos componentes microeletrônicos da atualidade. Um dos campos da nanoeletrônica que vem se destacando nos últimos anos, é a eletrônica Molecular. Em seu domínio busca desenvolver a fabricação de dispositivos baseados em molécula única ou em um conjunto delas. Os Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLED) é um dos exemplos dos avanços na confecção de dispositivos orgânicos.

2.2 Conceitos e Aspectos da Nanotecnologia

O conceito de nanotecnologia é derivado do prefixo grego “*nânos*”, que significa anão e de *téchne* equivale a ofício e logoi, a conhecimento. Logo, o termo nanotecnologia faz analogia ao tamanho da intervenção humana sobre a matéria. Num sentido mais amplo, pode ser conceituada como um conjunto de técnicas utilizadas para manipular átomo por átomo para a criação de novas estruturas em escala nanométrica.

Ao tratar da matéria nesse nível de grandeza, é necessário a evolução dos microscópios atômicos para mapear e observar estrutura de átomos e moléculas. Na seção seguinte, esse tema é tratado de forma muito mais detalhada. Em todo caso, estudar a matéria a nível atômico ou molecular, verificam-se mudanças das propriedades da matéria, pois na nanoescala os materiais

apresentam características diferentes das substâncias em escala micro ou macro. Essa diferença é devido aos efeitos quânticos, fato este que acarreta novas propriedades mecânicas, óticas, magnéticas.

O estudo e avanço da Nanotecnologia, tornaram-se amplos ao ponto de atualmente, ser compreendida como um conjunto de técnicas baseadas na Física, Química, Biologia, na Ciência e Engenharia de Materiais e na Computação. Assim sendo, ela apresenta-se como a ciência que desenvolve a fabricação de produtos com características diferenciadas ao manipular a estrutura molecular, alterando a geometria da composição das moléculas dos materiais.

A partir desse ponto de vista, o carbono se apresenta na natureza em diferentes alótropos, como o fulereno, grafeno, phagrapheno, grafite, diamante, nanotubo simples ou duplos e todos se apresentam com uma modificação geométrica diferenciada, assumindo características físico-químicas distinta das moléculas de carbono em consequência da arrumação atômicas a que são submetidas, por exemplo, os nanotubos de carbono são rígidos, chegando a ser 100 vezes mais resistentes e seis vezes mais leve, sendo condutores ou supercondutores elétricos.

Quanto a área de aplicação, na informática, tornou-se possível armazenar dados com densidades de gravação muito elevadas como por exemplo, num HD de 1 Terabite, a computação quântica abre oportunidades para novas vias para desenvolvimentos na informação e telecomunicações. Tratando-se dos gastos energéticos, houve avanços em novas células de combustível ou de sólidos nanoestruturados cada vez menos densos, aplicações de células solares fotovoltaicas eficientes e cada vez de baixo custo com a criação de elementos químicos que possuem tais finalidades, como por exemplo a base de silício.

2.3 O Advento da Nanotecnologia

O século XX foi marcado por grandes conquistas no desenvolvimento da ciência e tecnologia. Dentre tais conquistas, merece destaque o advento da nanotecnologia e a sua capacidade de manipular a matéria ao nível molecular. Assim, a nanotecnologia vem abranger uma série de aplicações com a criação de novos materiais, todos com uma precisão de átomo a átomo, o que, nos últimos tempos, vem conduzindo a humanidade a atingir patamares de desenvolvimento jamais imaginados [69].

Contudo, a nanotecnologia consiste não somente na habilidade de manipular átomos e moléculas, mas também no desenvolvimento de ferramentas e técnicas experimentais, cujo principal objetivo é produzir e caracterizar materiais nanoestruturados, nanosensores,

nanolubrificantes, nanomotores e aplicá-los em sistemas físicos, químicos e biológicos, todos em escalas que vão desde um átomo até moléculas de cerca de 100 nanômetros (ou aproximadamente 1/80000 do diâmetro do cabelo humano) [70].

Apesar de haver relatos sobre o surgimento da nanotecnologia nas civilizações antigas, cientificamente ela inicia em uma reunião de físicos no campus do Caltech, onde o físico Richard Feynman, em 29 de dezembro de 1959, proferiu sua célebre palestra intitulada “*There’s plenty of room at the bottom*” (“*Há imenso espaço no fundo*”). Nessa palestra, ocorrida precisamente no Instituto de Tecnologia da Califórnia, durante o encontro anual da American Physical Society, os trabalhos do autor renderam um importante artigo científico para o século XX, intitulado: “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, onde se discute a respeito das dificuldades de se manipular estruturas de pequena escala (da ordem do nanômetro) e do uso das leis físicas para tais estruturas [71].

2.4 Nanotecnologia e Aplicações na Nanoeletrônica

Ao longo da evolução da nanotecnologia vale ressaltar alguns importantes trabalhos como por exemplo o de Norio Taniguchi, professor da Tokyo University of Science, que juntamente com o e seu grupo em 1974 desenvolveram uma pesquisa sobre semicondutores utilizando técnicas de deposição de filmes e feixes de energia de elevada precisão, tudo com o controle manométrico das estruturas. Outro relevante consiste na proposta de retificadores moleculares apresentada por Aviram e Ratner [72] o que aumentou consideravelmente a atenção a respeito de dispositivos moleculares e de forma mais geral, sobre a eletrônica molecular [73].

Assim, a nanoeletrônica passou a abranger um conjunto diversificado de dispositivos e materiais com a característica comum de serem bastante pequenos, tornando, dessa forma, relevante a investigação das interações, bem como as propriedades interatômicas dessas estruturas [74]. Nesse sentido, em 1981, com o desenvolvimento do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foi possível realizar, graças a corrente de tunelamento (que podem gerar imagens extremamente ampliadas de materiais), observações em escala manométrica de superfícies de estruturas. Similarmente, o desenvolvimento dos microscópios de tunelamento, de força atômica e de campo próximo, permitiu avanços ainda maiores nas pesquisas no campo da nanotecnologia [75].

A partir de tais avanços, em 1988, pesquisadores usaram estruturas formadas por sanduíches de ferro “recheados” com uma camada de três átomos de cromo e mediram a resistência elétrica do sistema quando aplicadas sobre ele diferentes intensidades de campo magnético e atualmente este o fenômeno utilizado na maioria dos cabeçotes de leitura dos discos rígidos de computadores, dando origem a uma nova área da Física, conhecida como eletrônica de *spin*, ou spintrônica.

Em 1990, engenheiros da IBM em Zurique conseguiram depositar átomos de Xe numa superfície Ni de forma tão ordenada que foi possível escrever, com tais átomos, as iniciais da empresa, tal como pode ser observado na Figura 2.6. Esse experimento marcou um dos maiores triunfos da nanociência e da nanotecnologia, o futuro virou realidade.

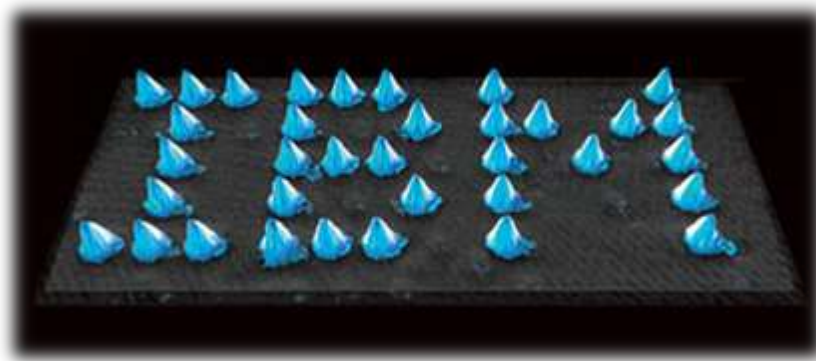


Figura 2.6: Logo marca da IBM em escala nanométrica escrita com átomos de Xe em uma superfície de Ni. Este feito se tornou possível mediante ao microscópio de tunelamento [76].

Outras importantes bibliografias sobre a nanociência e a nanotecnologia, são:

- 1991 - A Descoberta dos nanotubos de carbono por Sumio Iijima (NEC);
- 2001 - Equipe da IBM (USA) constrói rede de transistores usando nanotubos, mostrando mais tarde o primeiro circuito lógico à base de nanotubos;
- 2002 - Chad Mirkin, químico da Northwestern University (EUA) desenvolve plataforma, baseada em nanopartículas, para detecção de doenças contagiosas.

Contudo, muitos avanços têm acontecido na perspectiva de garantir que tanto a nanociência quanto a nanotecnologia sejam capazes de causar grandes desenvolvimentos, principalmente no setor industrial global [77]. Existem também aplicações em outras áreas, a exemplo da medicina, através dos fármacos; telecomunicações com os modernos celulares e computadores com elevado grau de processamentos e armazenamentos, além de outras

aplicações nanotecnológicas, principalmente nos países industrializados, os quais estão investindo em massa em programas de desenvolvimento em sistemas nanométricos.

2.5 Carbono e suas formas alotrópicas

Pertencente à família **4A** da tabela periódica, o carbono é um elemento químico tetravalente, não metálico de massa atômica 12 e número atômico 6, ou seja, possui seis prótons e seis elétrons. Assim, em seu estado fundamental seus elétrons encontram-se distribuídos, unicamente, nos orbitais s e p com distribuição do tipo $1s^2 2s^2$ e $2p^2$ onde os dois elétrons distribuídos no orbital $1s$ não participam de forma efetiva no processo de formação das ligações eletrônicas, uma vez que estão fortemente ligados ao núcleo. Já os quatro elétrons distribuídos nos orbitais $2s$ e $2p$ são chamados de elétrons de valência e são os grandes responsáveis pela formação das ligações eletrônicas.

Em contraste com outros elementos da tabela periódica, o carbono ganha notório destaque devido a sua capacidade de compartilhar seus elétrons de valência, fato este que permite que o mesmo faça até quatro ligações com átomos de sua vizinhança, gerando assim uma infinidade de estruturas geométricas distintas e com propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e eletrônicas diferenciadas. Essas propriedades são resultado da dimensionalidade [78] das estruturas e da capacidade deste elemento químico formar orbitais híbridos que no caso do carbono, podem ocorrer de três maneiras: sp , sp^2 e sp^3 .

Na hibridização sp são formadas cadeias lineares com ângulo de 180° altamente reativas. Este tipo de hibridização é resultado unicamente da combinação de um orbital s com um orbital p e ocorre quando o carbono realiza duas ligações σ e duas ligações π podendo ocorrer em duas situações são exibidas na Figura 2.7 (a). A primeira é quando o átomo de carbono realiza duas ligações duplas. Já na segunda situação, ocorre quando o átomo de carbono realiza uma ligação simples e uma ligação tripla. Essas situações podem ser observadas em cadeias de carbyne, onde cadeias lineares de carbono são ligadas por duas ligações duplas ($=C=C=$) Carbyne cumulene ou para o caso do carbyne polyyne, de modo que as cadeias de carbono são ligadas através da alternância de ligações simples e triplas ($-C\equiv C-$). Já na hibridização sp^2 é consequência da combinação do orbital $2s$ com dois orbitais $2p(p_x$ e $p_y)$. Nesse tipo de hibridização, cada átomo apresenta quatro ligações covalentes, sendo três

ligações do tipo σ e uma ligação do tipo π . As ligações σ se deve aos orbitais hibridizados oriundos de um orbital s e de dois orbitais do tipo p (p_x e p_y), formando assim, uma rede trigonal plana hexagonal onde as ligações formam ângulos de 120° conforme a Figura 2.7 (b), sendo que este tipo de hibridação originam alótropos como o grafeno, grafite, fullerenos e nanotubos de carbono. E na hibridação sp^3 ocorre quando três orbitais do tipo p (p_x , p_y e p_z), se combinam com um orbital s . Pode-se observar este tipo de hibridação, em moléculas de forma que o carbono realiza quatro ligações simples σ com quatro átomos de sua vizinhança formando uma estrutura tetraédrica regular com as nuvens eletrônicas distribuídas em cada vértice, formando ângulos de $109,5^\circ$ como a Figura 2.7 (c) como, por exemplo, ocorre no caso do diamante.

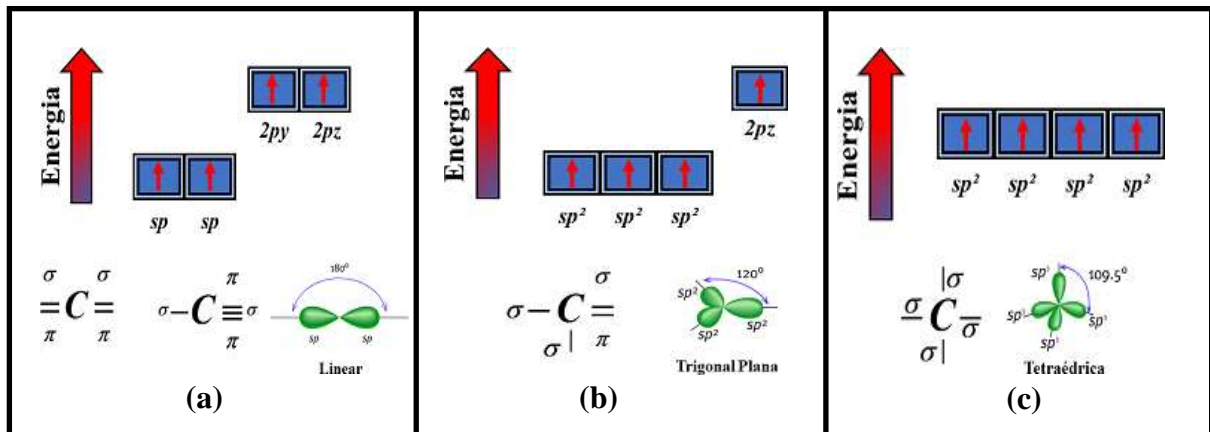


Figura 2.7: Representação esquemática da configuração da camada de valência do átomo de carbono, bem como suas possíveis ligações químicas quando ocorre a hibridização do tipo: (a) sp , (b) sp^2 e (c) sp^3 respectivamente.

2.5.1 Alótropos do Carbono

As formas alotrópicas de uma espécie atômica, são substâncias formadas pelo mesmo tipo de átomo, como por exemplo o diamante, grafite, fullerenos, nanotubos de carbono e o grafeno que são formados unicamente por carbono, logo são alótropos do carbono.

O diamante que é uma das formas alotrópicas do carbono mais antigas conhecida pelo homem é formado quando o carbono sofre hibridização do tipo sp^3 . Nele os elétrons de valência são distribuídos igualmente nos seus orbitais atômicos. Sendo assim, ele apresenta quatro ligações covalentes fortes do tipo σ separadas por uma distância de aproximadamente

0,15 nm (ou 1.5 Å) em uma estrutura tetraédrica, como mostra a Figura 2.8 e sua principal característica e a dureza [79], pois as ligações do tipo σ os elétrons estão altamente localizados, fato este que torna um material resistente e isolante.

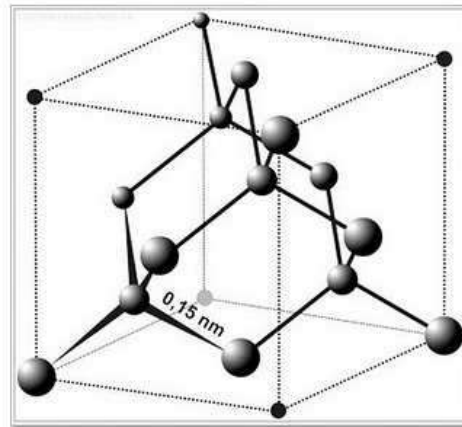


Figura 2.8: Diamante e sua estrutura tetraédrica.

A grafite apresenta uma estrutura trigonal formada por camadas de grafeno como mostra Figura 2.9 separadas por uma distância de 3.374 Å [80], sendo que neste alótropo, os átomos de carbono sofrem hibridização do tipo sp^2 logo, é resultado da combinação do orbital $2s$ com dois orbitais do tipo $2p$. No grafite interação entre as camadas no grafite é do tipo *van der Waals*, sendo assim é de fraco acoplamento, fato este que permite que o grafite deslize suas camadas entre si.

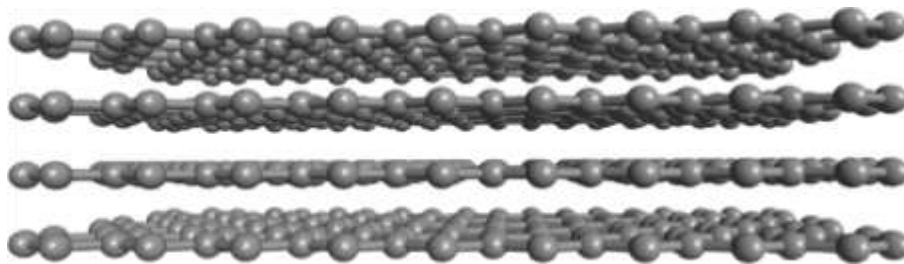


Figura 2.9: A Grafite é formada de múltiplas constituído de camadas de grafeno empilhados separadas por uma distância de 3.374 Å e a distância C-C é de 1.42 Å.

Os fulerenos constitui uma classe de alótropos esferoidais como mostra a Figura 2.10 formadas por átomos de carbono sintetizados originalmente em 1985. Nele os átomos carbono

formam pentágonos e hexágonos, sendo que cada átomo se liga a outros três átomos de sua vizinhança por meio de ligações sp^2 . Assim, essas moléculas constitui um número variado de átomos logo, tamanho diferentes, contudo, a estrutura mais simétrica e conhecida é a que apresenta 60 átomos de carbono usualmente chamada de C_{60} no qual se assemelha a uma bola de futebol.

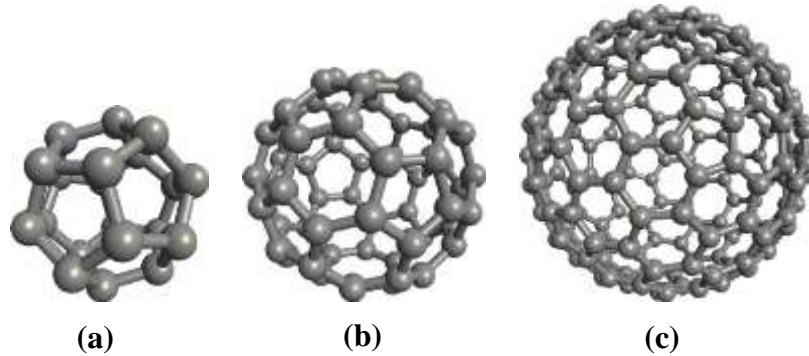


Figura 2.10: Tipos de fulerenos: (a) C_{20} , (b) C_{60} e (c) C_{180} .

Os nanotubos de carbono apresentam estrutura cilíndrica com raio de alguns nanômetros e foram sintetizados em 1991. Como no caso do grafite, no nanotubo de carbono os átomos de carbono sofrem hibridização do tipo sp^2 , sendo que cada átomo se forma ligações com três átomos de sua vizinhança. Os nanotubos podem ser obtidos ao se enrolar uma folha de grafeno. A Figura 2.11 exhibe: (a) nanotubo de parede única de parede única e (b) nanotubos de múltiplas paredes.

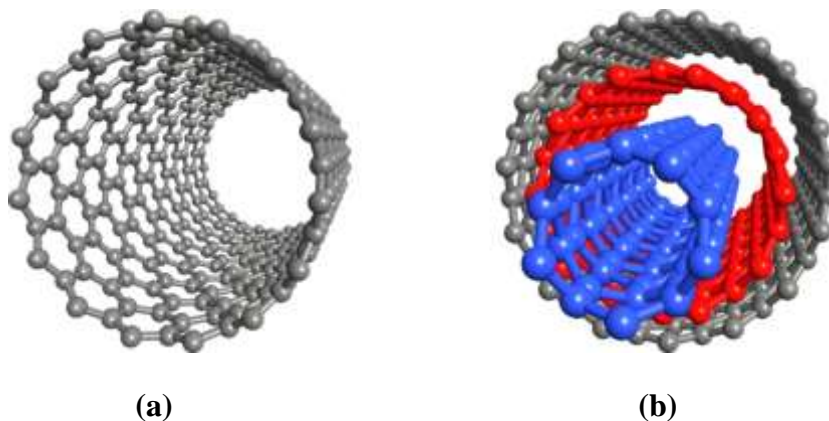


Figura 2.11: (a) Nanotubo de parede simples e (b) nanotubo de múltiplas paredes.

2.5 Phagrapheno

Em 2015, um novo material de cristal planar 2D formado por uma monocamada de carbono estável foi proposto e previsto por *Oganov et al.* [14]. Este cristal no qual recebeu no nome de Phagrapheno apresenta menor energia quando comparado a grande maioria dos alótropos 2D já relatados anteriormente na literatura e é formado por anéis de 5-6-7 átomos de carbono, ou seja, é composto por três tipos de anéis (pentágonos, hexágonos e heptágonos) que são alinhados uns aos outros de modo que, os pares 5-7 (pentágonos-heptágonos) que se invertem entre si dispostos de maneira retangular e são rodeados por anéis de 6 átomos de carbono (hexágonos) como mostra a Figura 2.12 (a). O phagrapheno apresenta hibridização do tipo sp^2 fato este que lhe permite exibir propriedades semelhantes ao do grafeno, como estrutura de banda e alta estabilidade. Contudo, contrariamente ao grafeno, a estrutura eletrônica do phagrapheno exibe uma distorção nos cones de Dirac como mostra a Figura 2.12 (b) e esta distorção é resultante do número diferente de anéis em sua estrutura.

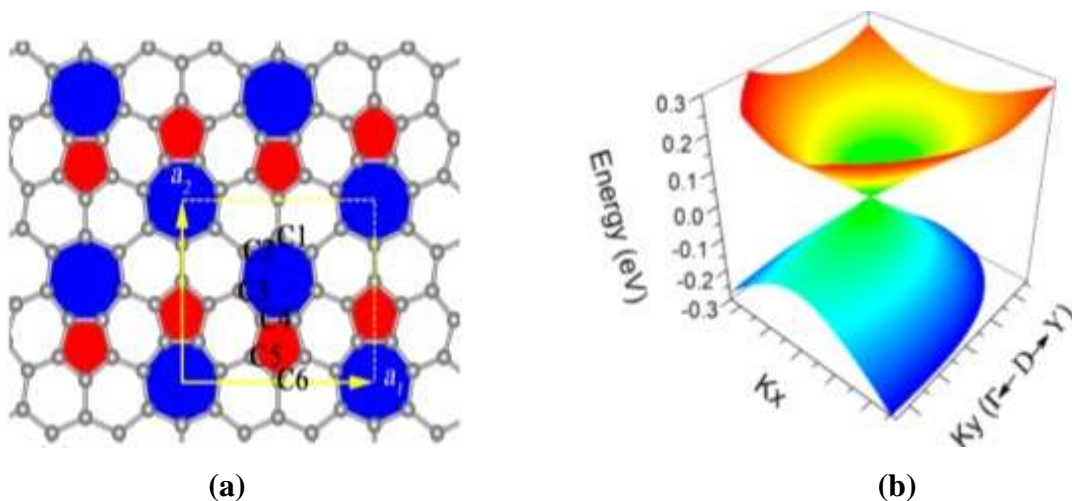


Figura 2.12: (a) Phagrapheno, as distâncias $C_1-C_2-C_3$ correspondem a 1.44\AA , C_3-C_4 corresponde a 1.41\AA , C_4-C_5 corresponde a 1.43\AA e C_5-C_6 corresponde a 1.40\AA . (b) Exibe o espectro de dispersão na primeira ZB, onde apresenta uma distorção que é resultante do número diferentes de anéis de carbono [14].

Atualmente este novo membro da família tem atraído o interesse da comunidade científica devido as suas notáveis propriedades dentre estas englobam propriedades mecânicas, estabilidade térmica, condutividade térmica, propriedades magnéticas e eletrônicas o que corroboram para que o mesmo seja considerado um material promissor para futuras aplicações em dispositivos eletrônicos flexíveis, transistor, baterias solares, unidades de exibição de mídias

e entre outras aplicações. Contudo, as duas estruturas de banda nos cones de Dirac nas proximidades do nível de Fermi não exibem intervalos de banda (*gap* nulo), fato este que inviabiliza futuras aplicações em nanoeletrônica [81].

Na tentativa de transpor este problema de intervalos de banda (*gap* nulo), se adota métodos nos quais se baseiam em cortes em direções privilegiadas nas folhas 2D com o objetivo maior de produzir nanofitas unidimensionais 1D [81]. Sendo assim, é conhecido dois tipos de nanofitas de phagrapheno que são diferenciadas por suas bordas. A primeira é a nanofita de borda *ziguezague* como mostra a figura 2.13 (a) e a segunda é a nanofita de borda mista que é resultada da mistura de bordas *ziguezague-armchair* como mostra a Figura 2.13 (b).

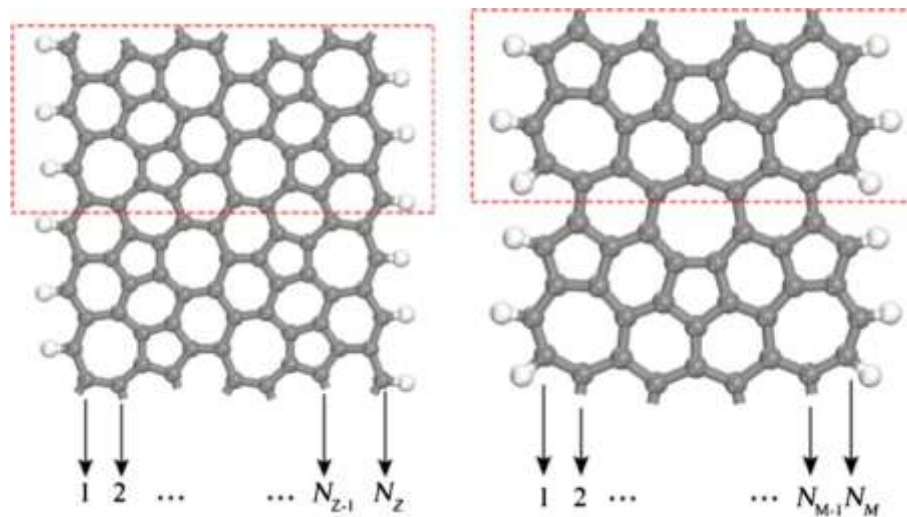


Figura 2.13: Estrutura atômica: (a) nanofita de phagrapheno com borda *ziguezague* pura com $N_z = 7$ e (b) nanofitas de phagrapheno de borda mista (*ziguezague-armchair*) com $N_M = 9$. Os retângulos com linhas tracejadas em vermelho exibem a região da célula unitária para as duas nanofitas e as bolas cinza e branca representam os átomos de carbono e hidrogênio respectivamente [81].

Devido aos efeitos de confinamento quântico e do estado da borda, nanofitas de phagrapheno 1D exibem propriedades distintas do phagrapheno 2D. Estudos revelam que as nanofitas de phagrapheno de bordas *ziguezague* apresentam comportamento metálico, enquanto as nanofitas de phagrapheno de bordas mista exibem comportamento semicondutor, o que de fato gera boas perspectivas para futuras aplicações em nanodispositivos de efeito campo [81].

2.6 Grafeno

Desde de seu isolamento em 2004 por pesquisadores da Universidade de Manchester, o grafeno vem chamando a atenção da comunidade científica. Isso se deve as excelentes propriedades que ele detém, como por exemplo como: alta resistência mecânica chegando a ser maior que a do aço, condutividade térmica elevada e mobilidade eletrônica maior que a do silício.

O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono formado por um sistema bidimensional, resultante da hibridização sp^2 do carbono. Nele cada átomo, encontram-se distribuídos em uma rede hexagonal semelhante a uma colmeia. A distância de separação entre as ligações C-C é de aproximadamente 1.42 \AA e, apresenta uma espessura de um átomo de carbono, que equivale a aproximadamente 1 \AA (10^{-10} cm). A importância de se estudar o grafeno, além de suas propriedades, citadas anteriormente, é que o grafeno pode ser considerado como o bloco construtor de todos, sem exceção, os outros materiais gráfiticos, como mostra a Figura 2.14.

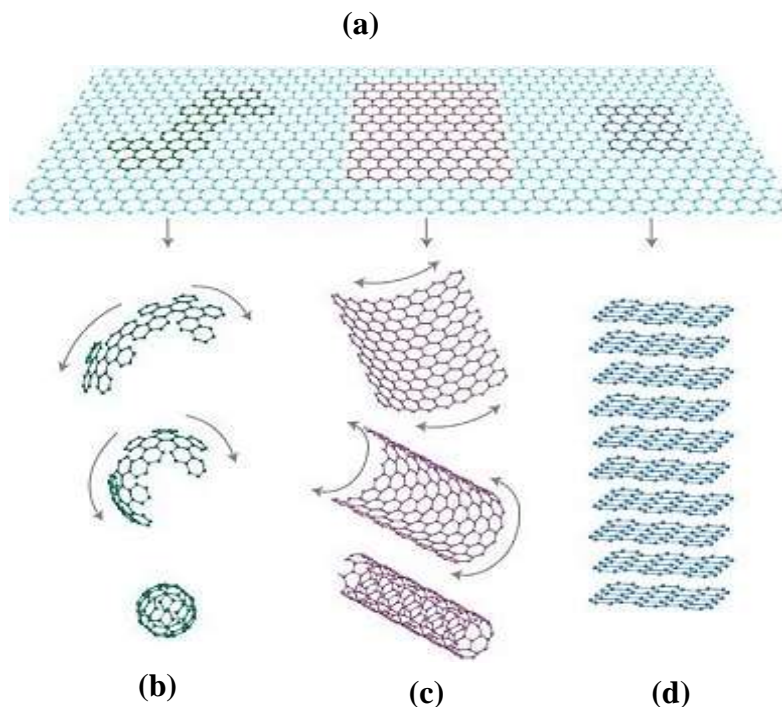


Figura 2.14: (a) grafeno, material bidimensional (2D) considerado a base para construções para outras formas alotrópicas do carbono de todas as dimensionalidades. Ele pode ser (b) embrulhado formando os Fulerenos (bulckfulerenos) 0D, enrolado (c) Nanotubos de carbono 1D ou empilhados formando o (d) Grafite 3D [82].

Apesar de não ser considerado uma rede de *Bravais*, o grafeno pode ser interpretado como uma rede triangular com dois átomos na base, nos quais formam duas “sub-redes”, A e B como mostra a Figura 2.15 (a) onde os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 dados por:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (2.1)$$

e os vetores δ_1 , δ_2 e δ_3 correspondem aos três vizinhos mais próximos no espaço real e são dados por:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \delta_3 = -a(1, 0) \quad (2.2)$$

Sendo que $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ corresponde a distância entre os átomos vizinhos de cada carbono. Contudo, A sua respectiva rede na ZB é definida pelos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 é dado por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.3)$$

A primeira ZB é representada pela Figura 2.15 (b), no qual exibem diversos pontos de suma importância, pois estão diretamente relacionadas as simetrias intrínsecas do sistema.

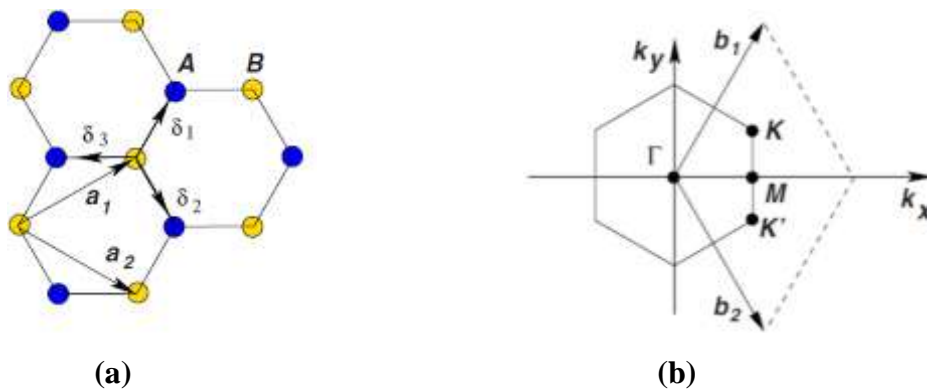


Figura 2.15: (a) Estrutura da rede do grafeno, constituída por duas redes triangulares interpenetradas, sendo \vec{a}_1 e \vec{a}_2 vetores unitários da rede δ_1 , δ_2 e δ_3 são vetores dos vizinhos mais próximos; (b) é a primeira ZB correspondente e os cones de Dirac se localizam nos pontos K e K' [78].

Os pontos K e K' localizados nos cantos da ZB do grafeno são denominados de “*pontos de Dirac*” e suas respectivas posições nos espaços dos momentos são dados por:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad (2.4)$$

e os pontos $\Gamma, \mathbf{K}, \mathbf{K}'$ e \mathbf{M} , são pontos de alta simetria, sendo que \mathbf{K} e \mathbf{K}' são pontos não equivalentes da ZB, e são associados as propriedades incomuns do pertencentes ao grafeno.

2.6.1 Propriedades Eletrônicas do Grafeno

Considerado um semiconductor de gap nulo, o grafeno é conhecido também como um semimetal. A sua estrutura eletrônica nas adjacências do nível de Fermi é dada por duas bandas de energia, sendo uma banda de preenchida π (banda de valência) e uma outra banda de energia vazia π^* (banda de condução). As condições de contorno para os orbitais atômicos são comumente impostas pelo teorema de Bloch e, por conseguinte, resolvido a equação de Schödinger via método de Huckel se torna possível determinar a energia do grafeno em duas dimensões e é dada por:

$$E_{2D} = E_0 \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos^2\left(k_y \frac{a}{2}\right) + 4\cos\left(k_y \frac{a}{2}\right)\cos\left(k_x \frac{a}{2\sqrt{3}}\right)} \quad (2.5)$$

Sendo que, k_x e k_y são vetores de onda na primeira ZB. E_0 corresponde a energia dos estados $2p$ dos átomos de carbono e, γ_0 é o termo de *hopping*, que é a energia cinética de um elétron que é transferido para outro orbital. Assim, a Figura 2.16 mostra a dispersão eletrônica na rede hexagonal do grafeno e, uma ampliação da relação de dispersão próximo à \mathbf{K} para pequenas energias. Nela pode se observar que as bandas de condução e banda de valência se tocam nos pontos de Dirac, exatamente onde se localiza o nível de Fermi.



Figura 2.16: Dispersão eletrônica na rede hexagonal do grafeno onde é feito uma ampliação no ponto \mathbf{K} no qual mostra que a banda de valência se toca com a banda de condução (gap nulo) [78].

Como no caso do phagrapheno, o grafeno também apresenta gap nulo, ou seja, os cones de Dirac se tocam na primeira ZB, fato este que inviabiliza futuras aplicações no campo da nanoeletrônica. Assim, com objetivo de aumentar o seu *gap*, é reduzido a dimensão do grafeno de 2D para 1D por meio de cortes na folha de grafeno originando assim nanofitas de grafeno (graphene nanoribbons- GNRs) que dependendo da direção do corte na folha 2D do grafeno, pode ser classificadas como GNR [83] de bordas *armchair* ou *ziguezague*, como mostra a Figura 2.17 (a) e (b) respectivamente.

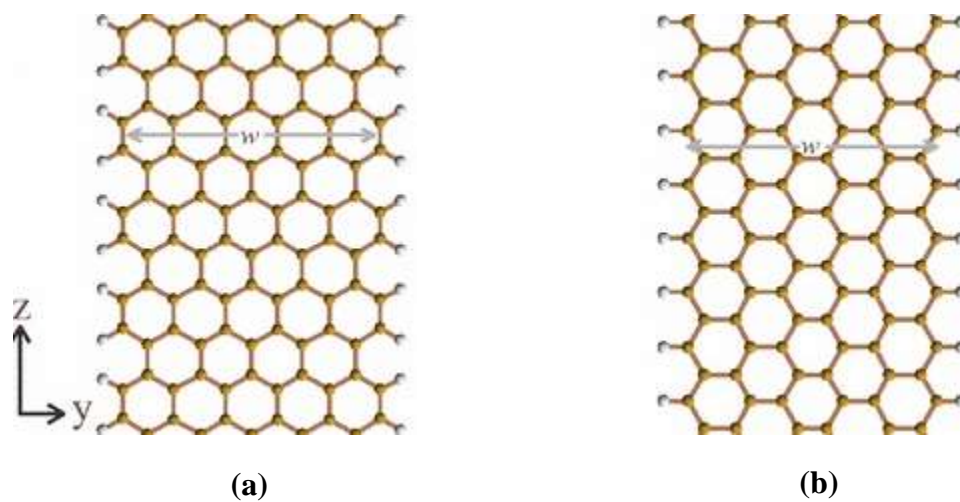


Figura 2.17: GNR de (a) bordas *armchair* na direção Z e (b) GNR de bordas *ziguezague* ao longo da direção y. E , w representa a largura das GNRs e as bolas de cor branca representam hidrogênio adicionado para passivar as ligações σ pendentes [83].

As bordas de uma nanofita é umas de suas características mais relevantes pois, as bordas é quem determina as suas propriedades eletrônicas, como por exemplo, as nanofitas com bordas *armchair* podem se comportarem de duas maneiras, a primeira é o comportamento semicondutor e a segunda é o comportamento semi-metálico. Já as nanofitas com bordas *ziguezague*, apresentam um único comportamento, o metálico, por este motivo, este tipo de nanofita são mais estudadas quando se trata de investigar as propriedades magnéticas do dispositivo³.

Do ponto de vista experimental, as nanofitas de grafeno apresentam atualmente um alto grau de rugosidades em suas bordas. Essa desordem na extremidade pode provocar mudanças significativas nos estados das bordas, ocasionando anomalias no efeito Hall quântico, bem como efeitos de bloqueio de Coulomb. Estes efeitos já foram observados em litografia [78, 84].

2.7 Transporte Eletrônico em Grafeno

No grafeno, bem como em outras estruturas em escala nanométrica, o regime de transporte eletrônico é o balístico. Neste tipo de transporte, os portadores de carga não sofrem colisão, ou melhor dizendo, não sofrem espalhamento no canal, sendo assim, o processo de condução se dá por meio de tunelamento ressonante que ocorre entre as barreiras de potencial existentes nas entradas e saídas do canal. No caso do grafeno, os elétrons se comportam como partículas sem massa e relativística. Portanto, condizem com a equação de *Dirac*. Vale ressaltar que, mesmo com a introdução de impurezas ou defeitos topológicos no grafeno, os portadores de carga, que é uma das propriedades elétricas de grande importância, pois apontam muitas de suas aplicações tecnológicas, se movimentam com uma mobilidade bastante elevada. Esta mobilidade não depende da energia que estes portadores possuem, fato este que permite ao sistema uma condução de energia quase sem perdas, e este fato ratifica de forma satisfatória a substituição de semicondutores como o silício pelo grafeno na atual eletrônica.

Capítulo 3

3.1 Metodologia

O desenvolvimento da mecânica quântica foi alicerçado nas teorias das probabilidades apresentando soluções em problemas relativamente simples. Isto é, para problemas de sistemas simples, a equação de Schrödinger pode ser resolvida para o caso da independência do tempo. Em sistemas constituídos de muitos corpos, houve uma falha devido ao grande número de integrais, algumas de difíceis soluções. A fim de contornar essas dificuldades com a utilização da equação de Schrödinger, surgiram os avanços em pesquisas na área da física e química computacionais [85,86].

Schrödinger no ano de 1926, fornece as bases necessárias para se conhecer a forma do nível quântico $\psi(t)$. Para este quesito, quando conhecida a força que atua sobre a partícula associada para as energias potenciais correspondentes a cada nível, assim o estado quântico desejado é uma solução da equação de Schrödinger para aquela energia potencial que o corresponde [86,87]. Sendo assim a equação fundamenta-se na forma para processo geral de conservação de energias clássicas,

$$E = T + V \quad (3.1)$$

para o sistema, T seria a energia cinética e V , a energia potencial. Na descrição quântica dada pelo sistema de Schrödinger, pode-se descrever a função de onda e o comportamento das partículas para um determinado sistema quântico, no qual está sob influência de um campo de forças dado pelos operadores de energias cinética (\hat{T}) e potencial (\hat{V}), na forma,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.2)$$

Onde \hat{H} é definido como o operador hamiltoniano do sistema, neste permite se obter os valores das energias para os estados quânticos e, ψ a função de onda. Usando a equação (3.2) para descrever um sistema quântico de estruturas atômicas, leva-se em consideração as bases de partículas constituintes dos átomos, sendo os núcleos (M) e elétrons (N), representando seus

vetores de posição pelos parâmetros \vec{R}_A e r_i respectivamente, com os índices A e i para determinar a quantidade dos mesmos envolvidos na estrutura [88]. Logo \hat{H} é dado em unidades atômicas por,

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.3)$$

sendo que na equação 3.3 os termos associados são,

$$-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \text{Operador para a energia cinética dos elétrons;}$$

$$-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \text{Operador para a energia cinética do núcleo;}$$

$$-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \text{Operador para a energia potencial de atração de Coulomb elétron-núcleo;}$$

$$+\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \text{Operador para a energia potencial de repulsão de Coulomb elétron-elétron;}$$

$$\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \text{Operador para a energia potencial de repulsão de Coulomb núcleo-núcleo;}$$

Onde Z_A é a carga nuclear do núcleo A ; $|\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ a distância entre o elétron i e o núcleo A e, $|\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ a distância entre o núcleo A e o núcleo B e, $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ a distância entre os elétrons i e j [89].

3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Devido a alguns fatores relacionados as propriedades dos átomos, é possível realizar algumas aproximações para tornar as soluções da equação de Schrödinger mais possíveis de serem calculadas, contornando certas dificuldades nos cálculos que seriam mais complexas sem tais considerações aproximadas. Para isto, a partir da equação (3.2) demonstra-se de forma detalhada a mesma, para determinar a função de onda quântica de um sistema, que por sua vez, contém toda a informação necessária para determinar o estado do sistema a ser analisado. Sendo

assim, O hamiltoniano \hat{H} contém os termos de energia cinética dos núcleos e elétrons, podendo ser expressos pela seguinte equação,

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_E + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} \quad (3.4)$$

onde os índices N e e correspondem aos núcleos e elétrons, respectivamente, e cada termo representa uma parcela das interações existentes no sistema. Análises teóricas sobre a equação (3.4), e levado em conclusão de não possuir solução analítica para sistemas moleculares, nesse caso, fez-se um estudo, separando-se os movimentos do núcleo e o eletrônico, o que poderia ser possível desde que os elétrons possuíssem massa muito menor que os núcleos, e que fossem se adaptando quase que instantaneamente, a qualquer eventual mudança dos mesmos [90].

Essa consideração de estudar o sistema com base na grande diferença entre as massas eletrônicas e nucleares corresponde à aproximação de Born-Oppenheimer, para que seja possível estudá-la deve-se considerar na equação de Schrödinger, a não necessidade de levar as soluções para todas as partículas, e sim, procurar resolver, a priori, a parte eletrônica considerando a posição fixa para os núcleos atômicos. Desta forma para resolver o sistema pela a aproximação de Born-Oppenheimer, a partir da equação (3.4), o termo da energia cinética dos núcleos, pode ser desprezado, e a energia de repulsão Coulombiana entre os núcleos é considerada constante, assim a equação (3.3) é resumida apenas a energia eletrônica do sistema referente a soma das energias elétricas e o potencial entre os núcleos. Representando a equação de Schrödinger somente na descrição do termo eletrônico tem-se,

$$\hat{H}_{Elet} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.5)$$

Simplificando em:

$$\hat{H}_{Elet} \Phi_{Elet} = E_{Elet} \Phi_{Elet} \quad (3.6)$$

Sendo \hat{H}_{Elet} o hamiltoniano eletrônico, E_{Elet} é a energia eletrônica do sistema, e Φ_{Elet} é a função de onda associada à solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger para um conjunto fixo de coordenadas [91].

A energia total do sistema, considerando o núcleo fixo é a soma das energias eletrônica e potencial entre os núcleos, incluindo também a constante de repulsão nuclear, assim tem-se,

$$E_{Total} = \sum E_{Elet} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.7)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer, além do movimento eletrônico permite resolver a equação de Schrödinger para o movimento nuclear, considerando a influência eletrônica como um potencial dependente das posições dos núcleos [92]. Então adota-se aproximação de Born-Oppenheimer com o objetivo de simplificar os cálculos matemáticos na resolução da equação de Schrödinger original [93].

3.2 Teoria Funcional de Densidade

Proposta por Hohenberg e Kohn (HK) em 1964 a Teoria do Funcional de Densidade (em inglês, *Density Functional Theory* - DFT) tem seus trabalhos baseados em estudos de Enrico Fermi, no qual relaciona que todas as propriedades dos sistemas que estão relacionadas com a densidade de carga, calculando o seu funcional de densidade, chamado modelo de *Thomas-Fermi* (1927). Essa técnica ganhou destaque em seu uso, por sua aproximação considerável com os resultados experimentais, tornando-se confiável em cálculo de estrutura molecular [94-96]. O termo “funcional” do DFT aparece, pois, a energia de uma molécula é uma função da densidade eletrônica é uma função da posição dos elétrons. Na teoria busca-se encontrar o estado fundamental da densidade de carga, a própria busca é realizada pelo sistema de forma autoconsciente. A DFT fundamenta-se nos dois teoremas de HK [97].

Os teoremas de HK autenticaram o uso da densidade eletrônica como a base para estudo de estruturas eletrônicas, mas se estudo só foi significativo a partir das equações publicadas por W. Kohn e L. J. Sham.

Teorema 1. O potencial externo V_{ext} sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica.

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (3.8)$$

n e V_{ext} determina o operador hamiltoniano molecular \hat{H} . Assim o Hamiltoniano Molecular fica,

$$H = -\sum_{A=1}^N \nabla_{A'}^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_{i'}^2}{2} + \sum_{i=1}^n \sum_{i>1}^n \frac{1}{r'_{i>j}} + \sum_{A_1}^N V_{ext}(\vec{r}') \quad (3.9)$$

$$V_{ext}(\vec{r}) = -\sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R'_{iA}} \quad (3.10)$$

i e j referem-se a todos os n elétrons, A e B referem-se todos os N núcleos. Logo, $\hat{H}\Psi = E\Psi$ e $E = E[\rho]$.

Teorema 2. Nele busca-se de ρ pela minimização da Energia. A variação infinitesimal da densidade $\delta\left\{E - \mu\left[\int \rho(\vec{r})d\vec{r}\right]\right\} = 0$. Em que μ é o multiplicador lagrangiano correspondente ao potencial químico $\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho[\vec{r}]}$. Na sua transformação assume:

$$\mu = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho[\vec{r}]} \quad (3.11)$$

$F_{HK}[\rho]$ é o funcional de *HK* representativo F_{HK} contendo os funcionais de energia cinética e de interação elétron-elétron,

$$F_{HK} = [\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne}] \text{ operador de Fock} \quad (3.12)$$

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.13)$$

A energia de troca-correlação, é construída para determinar o cálculo densidade eletrônica tendo como base os trabalhos de Kohn e L.J. Sham, esta será vista nas próximas seções.

3.2.1 Equações de Kohn-Sham

O teorema de Hohenberg e Kohn não inclui uma representação explícita para o termo da energia cinética, desta forma em 1965 Kohn-Sham propuserem uma forma de contornar este problema, teorizando uma expressão para esta energia em um sistema referencial não-interagente, com mesma densidade eletrônica do sistema real-interagente [98,99]. A expressão desta energia é dada por,

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i^{KS} | \nabla^2 | \psi_i^{KS} \rangle, \quad \rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_S |\psi_i^{KS}(\vec{r}, S)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (3.14)$$

sendo que a energia T_s não é a energia cinética exata e, $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica. Kohn e Sham representaram esta energia, através da separação do funcional *HK* em função da densidade, sendo $F[\rho]$, como:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{EX}[\rho(\vec{r})] \quad (3.15)$$

onde o último termo E_{XC} é conhecido como a *energia de troca-correlação (XC)* de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$ que inclui a parte residual da energia cinética ($T_C[\rho]$), $T[\rho] - T_s[\rho] = T_C[\rho]$, em que $T[\rho]$ é o funcional de energia cinética exato. Assim o termo E_{XC} é definido por [100],

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (3.16)$$

Este funcional contém todos os termos não conhecidos dentro dos limites das aproximações, a parte não-clássica da correção dos efeitos de auto-interação e, uma parte pertencente à energia cinética do sistema [99]. Escreve-se a expressão da energia do sistema interagente em termos da separação descrita na equação (3.14), destacando a dependência dos orbitais como indicado na equação (3.15), resultando em,

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (3.17)$$

detalhando a equação 3.17 tem-se,

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int \rho_0(\vec{r}) \vec{v} d\vec{r} \\ E[\rho(\vec{r})] &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i^{KS} | \nabla^2 | \psi_i^{KS} \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint \frac{|\psi_i^{KS}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_j^{KS}(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\quad + E_{XC}[\rho] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} |\psi_i^{KS}(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (3.18)$$

Um dos problemas da equação (3.18), é o termo da energia de troca-correlação ($E_{XC}[\rho]$), no qual este não apresenta uma forma exata. Pode-se aplicar o princípio variacional

e com a condição de que os orbitais ψ_i^{KS} devem satisfazer o vínculo $\langle \psi_i^{KS} | \psi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}$ [17].

Sendo assim, as equações de Kohn-Sham são resumidas em,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right] \psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS} \quad (3.19)$$

onde, ε_i são as energias dos orbitais Kohn-Sham e V_{eff} é o potencial que é dado por:

$$V_{eff}(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \quad (3.20)$$

Conhecendo as contribuições na equação (3.20) é possível substituir nas equações para orbitais de partícula-única (3.19), que determinam os orbitais e conseqüentemente a densidade no estado fundamental. Como V_{eff} e os orbitais dependem da densidade, as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas por processo iterativo e autoconsistente [33,90].

O termo V_{xc} é conhecido como potencial de troca-correlação e desempenha um papel central em DFT e pode ser calculado, se a energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$ for conhecida, por meio da seguinte derivada funcional [81],

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (3.21)$$

Uma derivada funcional é definida da mesma forma que uma derivada ordinária, mas $E_{xc}[\rho]$ é uma grandeza que tem seu valor a partir de uma faixa completa de valores de $\rho[\vec{r}]$ e não apenas de um único ponto [90]. Uma das vantagens da DFT é implementação de métodos computacionais eficientes de correlação eletrônica, que permitem uma melhor descrição para cálculos de propriedades eletrônicas e estruturais no estado fundamental [100].

3.2.2 Funcionais de Troca-Correlação

Sendo a energia de troca e correlação definida como um funcional da densidade eletrônica, a qual se refere à correlação de elétrons de mesmo spin e a diferença entre a energia cinética exata e a dos elétrons que não interagem, não existindo uma expressão única e simples para o termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ [101]. Devido a este fator, o funcional de troca e

correlação pode ser aproximado por um funcional local ou quase-local dependendo de como a densidade do sistema está distribuída, algumas dessas aproximações mais utilizadas são: Aproximação Local da Densidade (LDA) e Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). As próximas subseções irão demonstrar os pouco destas.

3.2.2.1 Aproximação Local da Densidade (LDA)

A LDA é a aproximação mais simples e que também serve de base para as outras funções de energia de troca e correlação. Nesta aproximação é considerado um modelo de gás de elétrons livres e homogêneo, cuja a densidade eletrônica é constante por todo o espaço [101]. Esta aproximação vale para sistemas em que $\rho(\vec{r})$ varia suavemente e que $E_{xc}[\rho]$ é dado por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.22)$$

O termo $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho = \rho(\vec{r})$. Dessa maneira, esta energia é ponderada pela probabilidade $\rho(\vec{r})$ de existir um elétron na posição do vetor \vec{r} . Dentro desta aproximação as contribuições de troca-correlação são tratadas separadamente:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (3.23)$$

em que,

$$E_x[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.24)$$

e

$$E_c[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] d\vec{r} . \quad (3.25)$$

As equações (3.24) e (3.25) representam a energia de troca total e a energia de correlação total para o gás de elétrons respectivamente na aproximação LDA. A expressão para a energia de troca total de um elétron em um gás de elétrons uniforme de densidade $\rho(\vec{r})$ pode ser obtida analiticamente por [101]:

$$E_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r}. \quad (3.26)$$

A grande vantagem de utilizar a aproximação LDA está na energia, pois o potencial é reduzido apenas as expressões algébricas em termos da densidade eletrônica e, portanto, descrevem bem os sistemas em que a mesma varia lentamente com a posição.

3.2.2.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A GGA surge como uma adaptação da LDA em que o funcional $E_{XC}[\rho]$ é escrito não apenas em termos da densidade eletrônica em um ponto \vec{r} , mas também em termos do gradiente da densidade eletrônica considerando a não-homogeneidade verdadeira de $\rho(\vec{r})$, assim a sua expressão é definida por,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}; \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) d\vec{r}. \quad (3.27)$$

A equação 3.27 pode ser dividida em duas partes para análise,

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (3.28)$$

sendo resultado da soma da energia de troca E_X^{GGA} e da energia de correlação E_C^{GGA} . O termo de troca pode ser escrito como,

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int F(S_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.29)$$

a equação (3.29), o argumento da função F é o gradiente de densidade reduzido para o *spin* σ , no qual é dado por:

$$S_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}} \quad (3.30)$$

Assim, o conjunto dos funcionais obtidos pela equação (3.30) é denominado de GGA, o qual está condicionado a forma de $F(S)$, pois este interfere nos funcionais $E_X[\rho]$ e $E_C[\rho]$.

3.3 Função de Green de Não Equilíbrio

Para o transporte eletrônico utiliza-se do método de Landauer-Büttiker para abordar os conceitos de condução dos portadores de cargas de um sistema de escala nano. O processo de espalhamento dar-se através de uma região central, podendo ser um ponto de contato atômico quântico, fio atômico, ou moléculas. O formalismo proposto por estes cientistas permite expressar o transporte da corrente dos elétrons em função do coeficiente de probabilidade de transmissão destes e das funções de distribuição de Fermi dos eletrodos, a Figura 3.1 demonstra a ideia geral proposta para o acoplamento dos nanodispositivos [62].

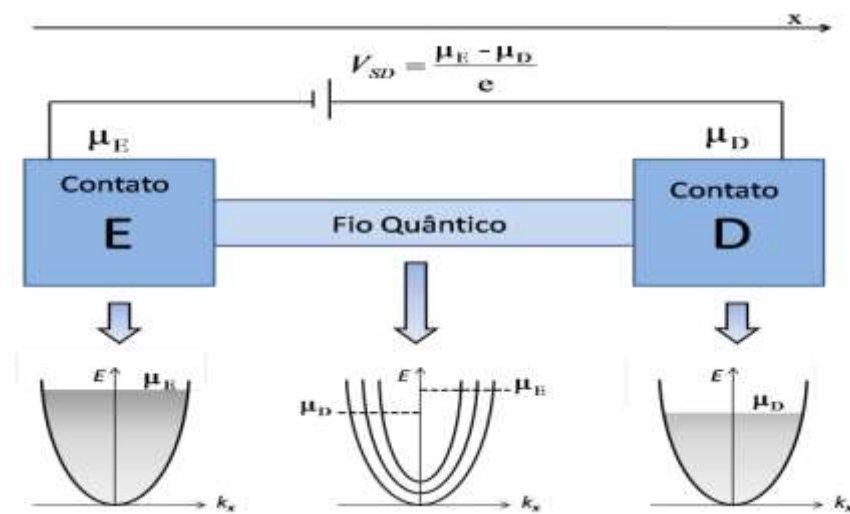


Figura 3.1: Região da ponte molecular (Fio quântico) acoplada aos eletrodos. Fonte: [62].

Na Figura 3.1 destaca-se os termos V_{SD} , o potencial externo aplicado ao sistema, $\mu_E - \mu_D$, os potenciais químicos dos eletrodos esquerdo e direito respectivamente, e e , a carga elementar. Neste procedimento definindo a direção do transporte das cargas, no caso do exemplo, a direção no eixo x , têm-se a corrente do eletrodo da esquerda ultrapassando o contato e por seguinte atravessando o contato D , indo então do eletrodo direito ao esquerdo, contribuindo para o transporte total com duas correntes definidas como I_{ED} e I_{DE} sob as equações (3.31), (3.32) e (3.33), assim determinadas [102],

$$I_{Total} = I_{ED} + I_{DE}, \quad (3.31)$$

$$I_{ED} = \frac{e}{L_x} \sum_j \sum_{k_x=0}^{\infty} v_{j,k_x} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_E} \quad (3.32)$$

e

$$I_{DE} = \frac{e}{L_x} \sum_j \sum_{k_x=-\infty}^0 v_{j,k_x} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_D}, \quad (3.33)$$

onde o termo I_{Total} é definido como a corrente total do sistema e, os termos seguintes L_x , sendo o comprimento da região espalhadora, k_x , o vetor de onda na direção de transporte, j , define o conjunto restante dos números quânticos (orbital e spin), v_{j,k_x} , é a velocidade dos elétrons nos estados j e k_x , T_{k_x} , a probabilidade de transmissão dos elétrons nos contatos, e os termos $f_{j,k_x}^{\mu_E}$ e $f_{j,k_x}^{\mu_D}$ são as funções de Fermi-Dirac nos contatos E e D (Lembrando que \mathbf{x} é tratado como a direção que ocorre o transporte, caso a utilização em um programa de transporte eletrônico seja outra, deve-se substituir pela direção exata). Os valores diferenciados para k_x dependem do sentido aderido ao eixo, caso a corrente seja I_{ED} os valores serão positivos ($v_{j,k_x} > 0$), se for I_{DE} as medidas serão negativas ($v_{j,k_x} < 0$). Substituindo estas ideias na equação (3.31) têm-se,

$$I_{Total} = \frac{e}{L_x} \sum_j \left(\sum_{k_x=0}^{\infty} v_{j,k_x} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_E} + \sum_{k_x=-\infty}^0 v_{j,k_x} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_D} \right) \quad (3.34)$$

Onde o termo da velocidade dos elétrons é definido na equação (3.35) [103] e a equação (3.36) expressa a energia total dos vetores de onda que incidem de um lado a outro, sendo está definida pela energia cinética longitudinal, a energia do canal transversal ocupado ϵ_n , e um deslocamento de $\frac{eV}{2}$ mediante a aplicação da voltagem exercida [104],

$$v_{j,k_x} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{j,k_x}}{\partial k_x} \quad (3.35)$$

e

$$E_{j,k_x} = \frac{(\hbar k_x)^2}{2m} + \epsilon_n + \frac{eV}{2} \quad (3.36)$$

Utilizando-se da equação 3.35 e, substituindo-a na 3.34, têm-se o resultado,

$$I_{Total} = \frac{e}{L_x} \left(\sum_{k_x=0}^{\infty} \frac{1}{\hbar} \frac{E_{j,k_x}}{\partial k_x} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_E} + \sum_{k_x=-\infty}^0 \frac{1}{\hbar} \frac{E_{j,k_x}}{\partial k_x} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_D} \right). \quad (3.37)$$

Transformando o somatório k_x para uma soma contínua, modifica-se em uma integral a equação (3.37),

$$I_{Total} = \frac{L_x}{\pi L_x} \frac{e}{L_x} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{j,k_x}}{\partial k_x} T_{k_x} (f_{j,k_x}^{\mu_E} - f_{j,k_x}^{\mu_D}) dk \quad (3.38)$$

Simplificando os termos da equação (3.38) e tornando as funções em função da energia [102],

$$I_{Total} = \frac{2e}{h} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} T_{E(j)} (f_{E(j)}^{\mu_E} - f_{E(j)}^{\mu_D}) dE, \quad (3.39)$$

na equação (3.39), multiplica-se por ℓ e V_{SD} ,

$$I_{Total} = \frac{2e^2 V_{SD}}{h} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} T_{E(j)} \frac{(f_{E(j)}^{\mu_E} - f_{E(j)}^{\mu_D})}{eV_{SD}} dE. \quad (3.40)$$

Para situação de resposta linear têm-se $\mu_E - \mu_D = eV_{SD} \approx 0$. Compreendendo este limite para 3.40, modifica-se para,

$$I_{Total} = \frac{2e^2 V_{SD}}{h} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} T_{E_j} \left(\frac{\partial f(E_j)}{\partial E} \right) dE. \quad (3.41)$$

A função de Fermi-Dirac pode ser expressa pela equação 3.42, e constituindo a relação da temperatura com o coeficiente de transmissão [103,104], têm-se as equações,

$$f(E_j) = \frac{1}{e^{-E_j/(k_b T)} + 1} \quad (3.42)$$

e

$$T(E_j) = T(E_0 - E_j) \quad (3.43)$$

Sendo T a temperatura e k_b a constante de Boltzman, desta forma define-se teoricamente as relações do coeficiente de transmissão e funções de Fermi-Dirac com relação a temperatura de operação para os nanodispositivos, assim para o limite diferencial (contínuo ou discreto) da temperatura têm-se, a relação da corrente com o potencial externo, denominado formalmente de condutância (G) do sistema, demonstrando de fato a resistência quantizada do sistema, na seguinte equação,

$$G = \frac{\partial I_{Total}}{\partial V_{SD}} = \frac{2e^2}{h} \sum T_{E_j}. \quad (3.44)$$

3.3.1 Funções de Green para Sistemas em Não Equilíbrio

O método de Landauer-Büttiker depende principalmente do coeficiente de transmissão T , portanto usa-se por questões de facilidade e eficiência o formalismo das funções de Green para o cálculo da mesma, pela equação de Caroli define-se o formato das dependências do termo T [105],

$$T_{RA} = T_r [G_A \Gamma_2 \Gamma_1 G_R], \quad (3.45)$$

em que T_r é traço de matriz, G_A a função de Green avançada, G_R a função de Green retardada e, Γ_1 e Γ_2 são as funções espectrais dos contatos. A expressão matricial permite encontrar as funções de Green para um sistema fora do equilíbrio (sistema perturbado por um potencial) [106].

$$\begin{bmatrix} H_1 & \tau_1 & 0 \\ \tau_1^\dagger & H_D & \tau_2^\dagger \\ 0 & \tau_2 & H_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_D\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_D\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix}. \quad (3.46)$$

Para H_1 e H_2 representando o hamiltoniano dos eletrodos 1 e 2 isolados do sistema, H_D o hamiltoniano do canal isolado, os termos τ_1 e τ_2 estão simbolizando o acoplamento da região

espalhadora com os eletrodos. Para um sistema que é submetido a um potencial externo ($|\nu\rangle$), causando assim uma perturbação no equilíbrio do sistema, a equação de Schrodinger modificada para esta situação é,

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle + |\nu\rangle. \quad (3.47)$$

Desta forma manipulando-se a 3.47 para explicitar a função de Green têm-se,

$$|\psi\rangle = [H - E]^{-1} |\nu\rangle, \quad (3.48)$$

sendo,

$$G(E) = [H - E]^{-1}. \quad (3.49)$$

Assim, a equação (3.49) dar a resposta para a equação de Schrödinger de um sistema em perturbação. Utilizando a resposta da equação (3.49) na (3.46) obtêm-se as expressões para as funções de Green dos contatos e para o canal [99, 106],

$$G_{1D} = [H - E_1]^{-1} \tau_1 G_D = G_1 \tau_1 G_D, \quad (3.50)$$

$$G_{2D} = [H - E_2]^{-1} \tau_2 G_D = G_2 \tau_2 G_D \quad (3.51)$$

e

$$-\tau_1^\dagger G_1 \tau_1 G_D + [H - E_D] G_D - \tau_2^\dagger G_2 \tau_2 G_D = I. \quad (3.52)$$

G_{1D} e G_{2D} representam as funções de Green para os contatos dos eletrodos 1 e 2, e a equação (3.52) para a função de Green do canal (G_D). Para efeito de simplificação usam-se as abreviações,

$$\Sigma_1 = \tau_1^\dagger G_1 \tau_1 \quad (3.53)$$

e

$$\Sigma_2 = \tau_2^\dagger G_2 \tau_2. \quad (3.54)$$

Os termos Σ_1 e Σ_2 são as matrizes de autoenergia. A partir da função do canal pode-se ter a solução para equação de Schrödinger para um estado com perturbação, sendo duas possíveis funções de onda para um potencial externo, a função retardada o qual representa a onda de elétrons incidente de saída da região de estudo e, a avançada a qual indica a onda incidente que entra na região de estudo [106, 107], definidas respectivamente por,

$$|\psi^R\rangle = G_r |\nu\rangle \quad (3.55)$$

e

$$|\psi^A\rangle = G_A |\nu\rangle. \quad (3.56)$$

A subtração das funções retardada e avançada geram a função espectral em função da Densidade dos estados (3.57), salientando a disponibilidade de estados de energia existentes para os elétrons serem transmitidos no sistema e, por conseguinte geram as funções (Γ_1 e Γ_2) da taxa de tunelamento (ou matriz de alargamento) do sistema (3.58 e 3.59) [99, 107-109],

$$A = 2\pi D(E) \langle k/k \rangle, \quad (3.57)$$

$$\Gamma_1 = \tau_1^\dagger G_1 \tau_1 = i [\Sigma - \Sigma^\dagger] \quad (3.58)$$

e

$$\Gamma_2 = \frac{\tau_2^\dagger [G_2^\dagger - G_2] \tau_2}{i}. \quad (3.59)$$

E para as manipulações devidas, tem-se a expressão geral para a transmitância da equação de Landauer-Büttiker [99, 107, 109],

$$T(E) = \sum_i \frac{\Gamma_i^1 \Gamma_i^2}{(\varepsilon - \varepsilon_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i^1 + \Gamma_i^2}{2} \right)^2} \quad (3.60)$$

3.4 Siesta

O *SIESTA* [62] é u software livre amplamente utilizado para executar cálculos de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos em seu estado fundamental. Ele é baseado na teoria funcional de densidade (DFT) e faz uso de pseudopotenciais do tipo *ab initio* de norma conservada assim como um conjunto de funções de bases numéricas. O Siesta resolve as

equações de KS de forma autoconsistente fazendo o uso de aproximações do tipo LDA e GGA para o potencial de XC. A utilização dos pseudopotenciais com a conservação da norma, permite o uso de bases numéricas e/ou gaussianas e projeta as funções de onda dos elétrons bem como também a densidade eletrônica de carga no espaço real dividido em malha, para calcular a energia de Hartree, potencial XC e sus elementos de matriz.

Capítulo 4

4.1 Resultados e Discussões

A Figura 4.1 exibe os sistemas híbridos a serem investigado neste trabalho formados por heterojunções constituídas por grafeno – phagrapheno – grafeno (a) sem e (b) com Hidrogênio, ambas com bordas superior e inferior *ziguezague* acoplada a eletrodos metálicos *ziguezague* grafeno. Na região central é quebrada a periodicidade do grafeno ao introduzir uma nova estrutura composta por 5-6-7 anéis de átomos de carbono, denominada de Phagrapheno, formando assim dispositivos híbridos ou heterojunções (a) zzG-zzPG-zzG e (b) zzGNR-zzPGNR-zzGNR como mostra a Figura 4.1 (a) e (b).

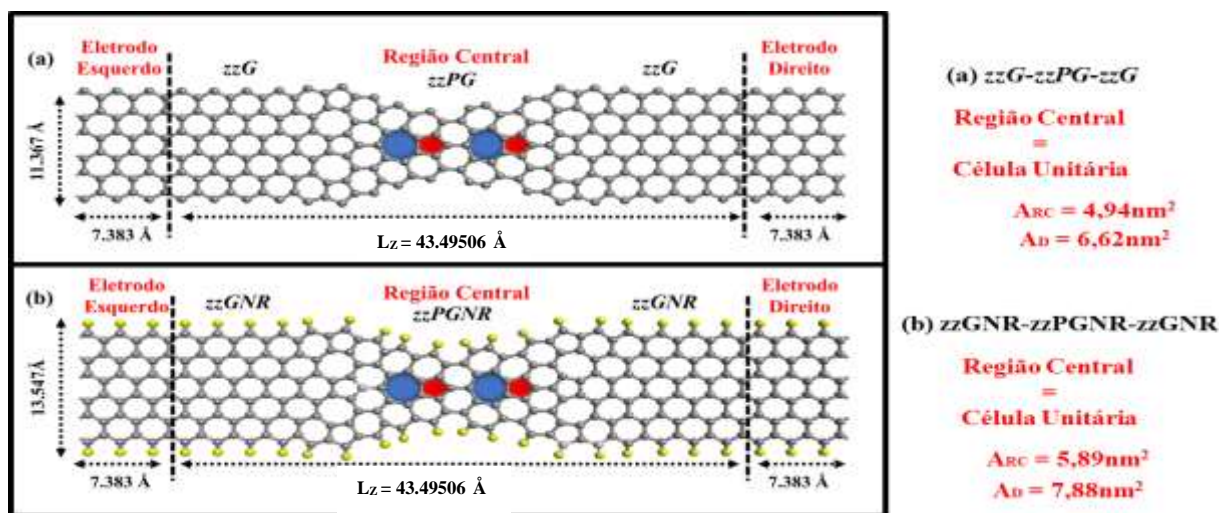


Figura 4.1: (a) zzG-zzPG-zzG e (b) zzGNR-zzPGNR-zzGNR. As bolas em amarelo e cinza correspondem aos átomos de Hidrogênio e Carbono, respectivamente. Os dispositivos (a) a região central apresenta uma área total de 4,94nm² e o dispositivo apresenta uma área de 6,62 nm² (b) a região central apresenta uma área total de 45,89 nm² e o dispositivo apresenta uma área de 7,88 nm². Ambos dispositivos apresentam o mesmo comprimento para a região central (43,461Å) e o eletrodo (7,383 Å). A região central dos dispositivos corresponde a própria célula unitária.

A quebra da periodicidade na estrutura do grafeno, contribui para novas propriedades como: mudanças dos níveis de energia acessíveis ao transporte eletrônico na direção longitudinal, mudanças na densidade de estados projetada no subespaço do dispositivo, que proporcionam alterações nas propriedades de semicondutor do material. Assim, a estrutura do

phagrapheno pode ser interpretada como sendo um defeito controlado capaz de calibrar a característica semicondutora deste material.

Para encontrar a estrutura relaxada que corresponde a geometria de menor energia, foram realizados cálculos de otimizações para diferentes comprimentos da célula unitária na direção do transporte. Para isso, foi utilizado o pacote *SIESTA* [62] com a aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), autores PBE, e um conjunto de funções de polarização simples (SZP), com raio de corte de 300 Ry e uma temperatura eletrônica de 300 K, sendo que esta não é a temperatura do sistema. Para obter estruturas estáveis, as otimizações foram realizadas até que todas as forças residuais em cada átomo fossem inferiores a $0,02 \text{ eV/\text{Å}}$ para cada comprimento da célula unitária. A Figura 4.2 mostra a energia do sistema em função de cada comprimento na direção do transporte (L_z). Pode-se notar que o comprimento da célula unitária que descreve a geometria de menor energia (comprimento de equilíbrio) é $43,49506 \text{ Å}$.

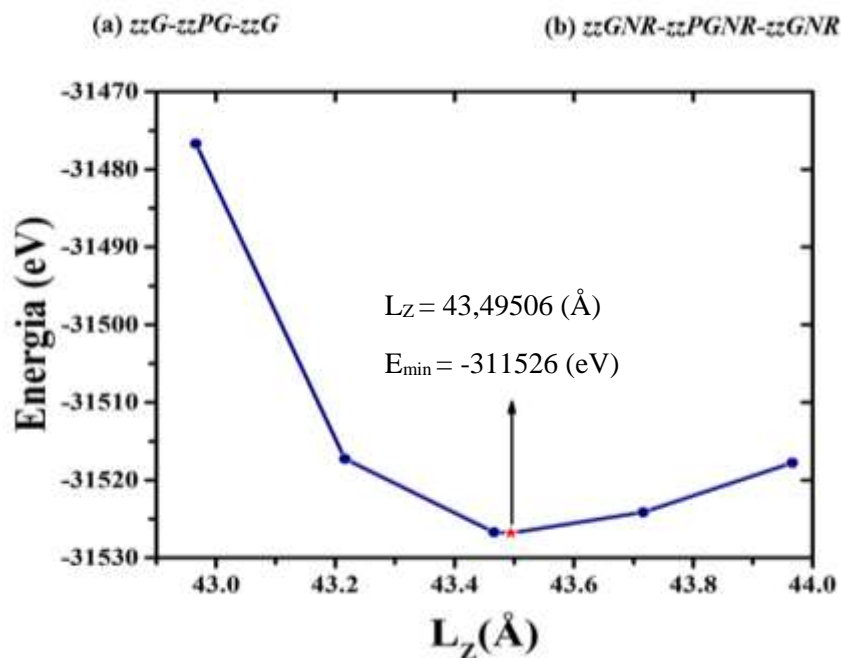


Figura 4.2: Energia de mínimo local do para os dois sistemas em função dos comprimentos da célula unitária na direção z do transporte.

4.2 Estrutura de Banda

Materiais semicondutores apresentam propriedades de condução elétrica intermediária entre isolantes e condutores. A exemplo pode se citar o Silício (Si), elemento químico

pertencente à família 4A da tabela periódica. Um átomo de Si apresenta 4 elétrons em sua camada externa, nos quais fazem ligações covalentes com átomos de sua vizinhança. Esses elétrons da camada externa são denominados de elétrons de valência [110].

Em um semicondutor, os elétrons de valência ocupam uma banda de níveis de energia chamada de banda de valência, que é o menor grupo de estados permitidos. No entanto, a banda superior seguinte de níveis de energia permitida para os elétrons é chamada de banda de condução. A separação dessas duas bandas (valência e condução) é chamada de intervalo de energia ou simplesmente chamada de *Bandgap*, nesta região não existem níveis de energia permitidos. Sendo assim, os semicondutores são classificados de como materiais de *bandgap* direto e indireto [110,111]. O *Bandgap* direto ocorre quando o pico de máximo da banda de valência (MBV) está no mesmo caminho do mínimo da banda de condução (MBC). Já o *bandgap* indireto ocorre quando o pico de (MBV) se encontra em caminho diferente do (MBC). Sendo assim, Figura 4.3 (a) exibe a estrutura de banda para a célula unitária do dispositivo *zzG-zzPG-zzG* no qual apresenta características de um isolante topológico pois, uma das bandas cruza um número ímpar de vezes ($N=3$) no nível de Fermi e, além disso, este dispositivo apresenta um *Gap* indireto de 0,0011eV, onde o MBV está localizado no caminho Γ -X e o MBC está localizado no caminho Z, como é observado no *insert* da Figura 4.3 (a). Uma outra evidência de que o dispositivo *zzG-zzPG-zzG* apresenta comportamento de isolante topológico, pode ser observado pela Figura 4.3(b), onde mostra que tanto a densidade de (DOS) quanto a transmitância, não apresentam picos intensos em torno do nível de Fermi, ou seja, apesar de haver estados ocupados no plot da densidade de estados, o dispositivo apresenta baixa probabilidade de transmissão eletrônica, como é notado no *insert* da Figura 4.3 (b).

A Figura 4.3 (c) exibe a estrutura de banda para o dispositivo *zzGNR-zzPGNR-zzGNR*, onde nela é observado o comportamento de semicondutor desse dispositivo pois, a banda de valência e de condução não tocam o nível no nível de Fermi, além disso é observado um *gap* indireto de 0.025 eV localizado no caminho Γ -X do MBV e no caminho Z do MBC, como mostra o *insert* na Figura 4.3 (c). Já pela análise da densidade de estados e da transmitância diferencial exibida pela Figura 4.3 (d) ratifica o comportamento semicondutor do dispositivo, tendo em vista que o mesmo apresenta estados ocupados no nível de Fermi e, também probabilidade de transmissão de elétrons como pode ser observado no *insert* da Figura 4.4(d).

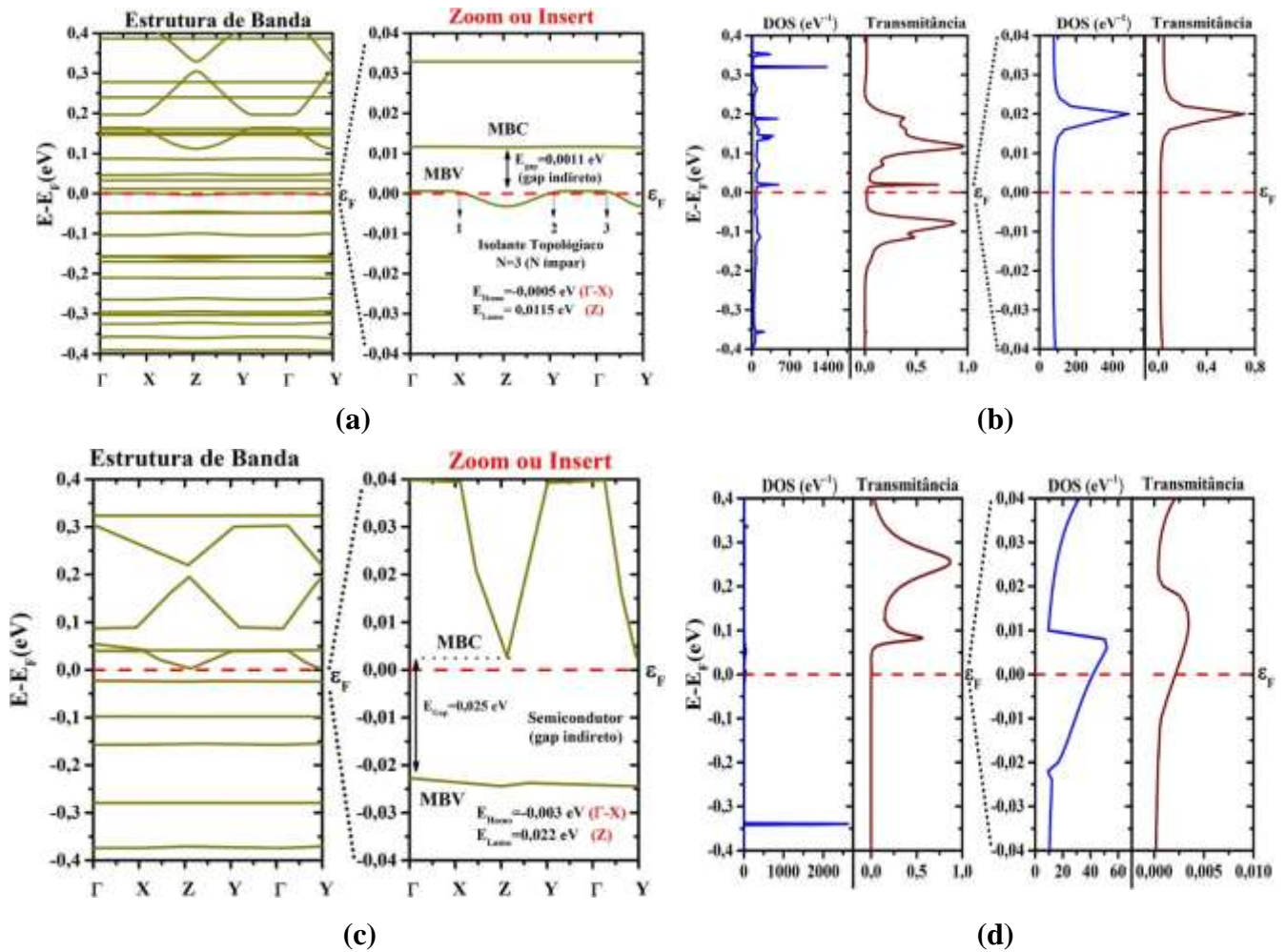


Figura 4.3: (a) e (b) Exibe a estrutura de banda, DOS e Transmitância na célula unitária do dispositivo $zzG-zzPG-zzG$. (c) e (d) Exibe a estrutura de banda, DOS e Transmitância na célula unitária do dispositivo $zzGNR-zzPGNR-zzGNR$, respectivamente. Em (a) exibe características de isolante topológico fortemente pois, uma das bandas tocam um número ímpar de vezes ($N=3$) no nível de Fermi e apresenta um gap indireto no caminho $\Gamma-X$ (Homo) e Z (Lumo) e em (b) apesar de existir estados ocupados no nível de Fermi na (DOS), apresenta baixa probabilidade de transmissão. Em (c) exibe características de semiconductor gap indireto no caminho $\Gamma-X$ (Homo) e Z (Lumo) em (d) apresenta estados ocupados no nível de Fermi (DOS) e apresenta baixa probabilidade de transmissão.

4.3 Corrente Elétrica e Condutância Diferencial

Os tipos de dispositivos eletrônicos podem ser caracterizados de acordo com a sua resposta à tensão aplicada sobre o sistema, a análise da característica da curva tensão-corrente (I-V) é de fundamental importância. O comportamento da curva I-V retrata as simetrias de níveis de energia molecular nos quais estão contribuindo para a transmissão dos portadores de cargas que passam pelo sistema. Dessa maneira, as diferentes formas estruturais de sistemas moleculares fornecem diferentes níveis de energia nos quais contribuem para o transporte

eletrônico. Para a obtenção de valores de corrente elétrica (I-V), o sistema foi submetido a uma diferença de potencial elétrico (V) entre os dois eletrodos de grafeno, onde resultou em uma diferença de potencial químico entre os terminais, que é dado por $eV = \mu_L - \mu_R$. Esta diferença de potencial químico resulta em um fluxo de elétrons entre os terminais e a corrente relacionada a este fluxo é calculada usando a fórmula de Landauer-Buttiker [112]. Os cálculos de transporte eletrônico foram realizados usando a metodologia das Funções de Green do não-Equilíbrio (NEGF, do inglês), na representação espectral, combinadas com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês) [62, 95, 113].

Além da corrente elétrica, foi calculado a curva de condutância diferencial $\left(G(V) = \frac{dI}{dV} \right)$, que proporciona informações sobre a não linearidade da resposta do sistema a um certo valor de tensão aplicada e indica valores onde podem acontecer ressonâncias e Resistência Diferencial Negativa (NDR-Negative Differential Resistance, do inglês) que configura o alinhamento entre níveis de energia do dispositivo com o potencial químico de um dos eletrodos. Os valores da diferença de potencial aplicada no sistema foram de -1,0V a 1,0V, com passos de 0,1V. Assim, a Figura 4.4 (a) e (b) exibem a curva (I-V) e (G-V) para (a) zzG-zzPH-zzG e (b) zzGNR-zzPGNR-zzGNR. Assim, na Figura 4.4(a) foi subdividida em regiões que compreende de $(i, ii, iii, iv \text{ e } v)$ para polarização no sentido direto $(V > 0)$ e para polarização reversa $(V < 0)$ foi subdividida da seguinte maneira $(i', ii', iii', iv' \text{ e } v')$. Cada uma dessas regiões representa a configuração de dispositivos usuais. Sendo assim a Figura 4.4 (a) no sentido da polarização direta $(V > 0)$ temos: i (tensão de 0V a 0,2V) a corrente cresce linearmente com o aumento da tensão chegando a um valor de corrente de aproximadamente $3,27 \mu A$ fornecendo assim uma resposta ôhmica, comportamento típico de resistor. Na região ii (tensão de 0V a 0,3V) a corrente cresce linearmente com o aumento da tensão até 0,2V e se mantém constante até 0,3V, curva característica de FET, as regiões iii e iv apresentam regiões de NDR. As regiões de NDR também são evidenciadas pela mudança no comportamento (queda no valor incremental da corrente quando o dispositivo é submetido a um aumento na tensão aplicada). Na região v (tensão a partir de 0,8V) se observa que a corrente se mante nula com o aumento da tensão até 1V comportamento típico de chaveador. Para a polarização reversa $(V < 0)$ a região i' apresenta uma resposta ôhmica (resistor), em ii' e iv' representam regiões de NDR. As regiões iii' e v' apresentam comportamento de Chaveador-limitador de tensão.

Na Figura 4.4 (b) no qual representa o comportamento da curva (I-V) para o dispositivo zzGNR-zzPGNR-zzGNR é observado para a polarização no sentido direto ($V > 0$) pata todo o valor de tensão o comportamento típico de FET. Contudo, para a polarização no sentido reverso ($V < 0$) o perfil da curva I-V é típico de diodo túnel, fato este que é ratificado pela presença de uma NDR em -0,5V.

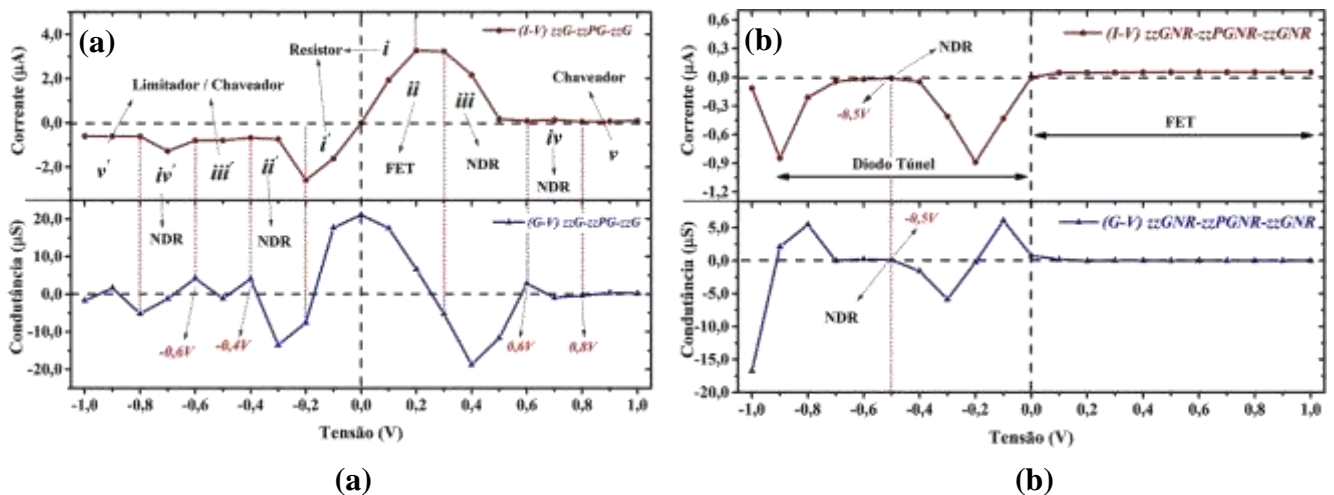


Figura 4.4: Corrente e condutância diferencial respectivamente em: (a) zzG-zzPG-zzG para $V > 0$ apresenta comportamento de: (i) resistor, (ii) FET, (iii e iv) regiões de NDR em (0,6V e 0,8V) e (v) chaveador. Para $V < 0$ apresenta comportamento de (i') (resistor), (ii' e iv') regiões de NDR (-0,6V e -0,4V) e (iii' e v') chaveador-limitador de tensão. (b) zzGNR-zzPGNR-zzGNR para $V > 0$ apresente comportamento de FET e para $V < 0$ apresenta comportamento característico de diodo túnel, confirmados pela presença de uma NDR

4.4 Taxa de Retificação

O comportamento ratificador do exibido pela curva característica I-V é fundamental para a compreensão de quanto os dispositivos consegue ratificar a corrente que atravessa o dispositivo, bem como analisar em que valores de tensão aplicada esta ratificação acontece de forma eficiente ou não eficiente.

Para quantificar quantas vezes o dispositivo prefere conduzir numa voltagem positiva do que em uma voltagem negativa, adota-se o conceito de retificação dado por

$$\left(TR = \frac{|I(+V)|}{|I(-V)|} \right) \text{ que expressa a razão do módulo da corrente no sentido direto pelo módulo da}$$

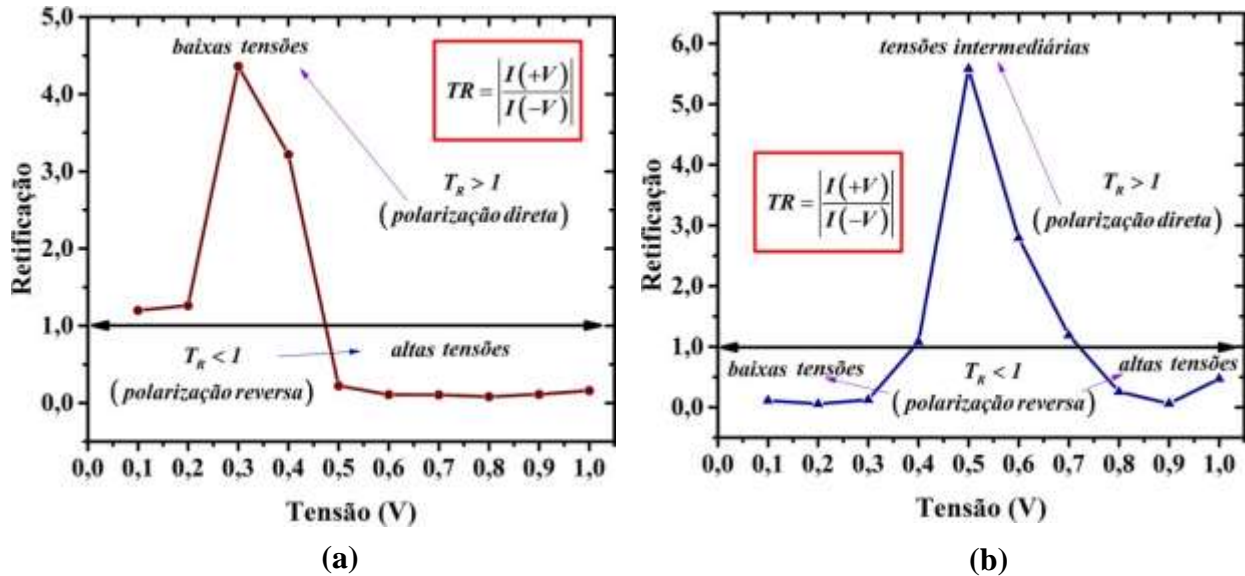


Figura 4.5: (a) TR para zzG - $zzPG$ - zzG , onde para valores baixos de tensão, o dispositivo apresenta melhor condução em baixas tensões no sentido de polarização direta e, melhor condução para polarização reversa em altas tensões. (b) $zzGNR$ - $zzPGNR$ - $zzGNR$ apresenta melhor condução para tensões intermediárias no intervalo de 0,4V até 0,7V no sentido de polarização direta e, melhor condução no sentido reverso de polarização para baixas tensões (0V ~0,4V) e altas tensões de (~0,7V -1V).

corrente no sentido reverso, assim, a Figura 4.5 exibe a taxa de retificação para os dois dispositivos. Na Figura 4.5 (a) mostra a taxa de retificação para zzG - $zzPG$ - zzG , onde nela é observado que este dispositivo apresenta melhor condução de corrente no sentido de polarização direto para baixas tensões, pois a $TR > 1$ e conduz melhor no sentido reverso de polarização para altas tensões pois $TR < 1$, fato este que ratifica o a corrente baixa para valores maiores 0.3V, onde a partir desse valor a corrente decresce abruptamente. Já na Figura 4.5 (b) mostra a taxa de retificação para $zzGNR$ - $zzPGNR$ - $zzGNR$ e, nela se observa uma melhor condução no sentido direto de polarização para valores intermediários de tensão que compreende a um intervalo de 0.4V até 0.7V, pois para esses valores de tensão $TR > 1$ e, apresenta condução preferencial no sentido reverso de polarização para valores de tensão que compreende de 0.1 ~ 0.4V e de ~0.7 até 1V.

4.5 Espectroscopia de Voltagem de Transição – EVT

Para entender como os processos de transferência de elétrons ocorrem através da região de espalhamento (área com Phagrapheno e grafeno), usualmente se analisa as curvas de Fowler-Nordheim (FN) do dispositivo. Estas consistem na plotagem de $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$ versus $\frac{1}{V}$.

Os mecanismos de corrente coerente, onde elétrons sofrem mecanismos de espalhamento elástico na região central, são basicamente classificados em dois tipos quando se analisa a curva FN. O primeiro tipo é o tunelamento direto, que ocorre quando a voltagem aplicada é menor que uma barreira de potencial encontrada por um elétron viajante. O segundo (FN) é quando a dependência se manifesta na forma $\ln\left(\frac{|I|}{V^2}\right) \propto 1/V$. Neste último, a voltagem aplicada é maior que o tamanho médio da barreira de potencial encontrada pelo elétron viajante.

Ao se analisar a passagem de elétrons através de um sistema molecular, deve-se levar em conta que a anisotropia e geometria tridimensional do sistema fazem com que o potencial total que representa a molécula seja enxergado como uma coleção de barreiras de potencial pelos elétrons. Desta forma, pode existir diversos pontos onde o processo de tunelamento direto e FN podem acontecer dentro do intervalo de voltagens considerado, uma vez que a medida que as barreiras encontradas por elétrons se tornem mais ou menos acessíveis à medida que a voltagem varia.

Tradicionalmente, as curvas Millikan – Lauritsen (ML) eram usados para descrever o mesmo processo que as curvas FN, porém, as duas se tornaram complementares com o passar do tempo. Basicamente, ambas as curvas são complementares e indicam os processos de tunelamento e NDR na região central.

Ao analisar as curvas FN plot e ML plot na Figura 4.6 (a), pode-se destacar pontos fundamentais. O primeiro ponto está em torno de -0,6 V e -0,4 V. Este ponto mostra uma mudança de padrão logaritmo na curva FN e assinala uma tendência à NDR na curva ML como se pode observar nas curvas de corrente elétrica e condutância. Esta mudança de regime de tunelamento culmina na NDR observada a partir de -0,4 V. Os outros pontos cruciais são em 0,6V e 0,8V. O primeiro corresponde a queda de condutância e corrente elétrica observada na Figura 4.4 (a), mostrando que acima desta voltagem a taxa de transferência de elétrons da região central para os eletrodos se reduz, provavelmente por causa da diminuição da interação dos níveis de energia moleculares com os eletrodos. O segunda mostra que em 0,8V a taxa de transferência de elétrons praticamente cessa, estabelecendo um limite superior de voltagens para esta configuração de dispositivo. Em todos estes casos, os pontos nas curvas FN e ML assinalam em que voltagem existe níveis de energia interagindo com os eletrodos.

Na Figura 4.6 (b) um ponto que se merece destacar é para a tensão -0.5V. Nela se pode notar que tanto para o gráfico FN quanto para ML os pontos de mínimo coincidem,

caracterizando assim um ponto de NDR, fato este que justifica crescimento abrupto da corrente a partir dessa tensão.

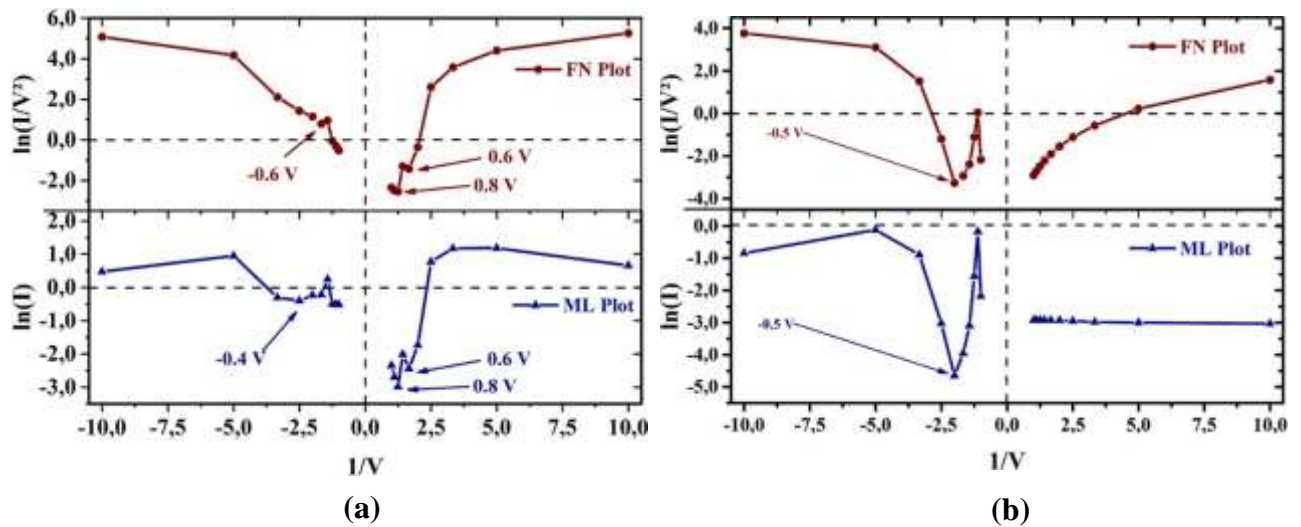


Figura 4.6: FN e ML plot para (a) zzG - $zzPG$ - zzG e (b) $zzGNR$ - $zzPGNR$ - $zzGNR$

4.6 Transmitância em 2-D

A análise da transmitância proporciona a identificação nos níveis de energia excitáveis a uma dada voltagem nos quais podem contribuir para o transporte. A sua análise é de suma importância, uma vez que a integral que define a corrente elétrica. Assim, a Figura 4.7 exibe o diagrama 2D da transmitância em função da energia dos níveis moleculares e da voltagem aplicada para (a) zzG - $zzPG$ - zzG e (b) $zzGNR$ - $zzPGNR$ - $zzGNR$ respectivamente.

Pode-se observar de imediato que o perfil de condução na Figura 4.7 (a) obedece a excitação dos níveis de energia com a voltagem aplicada. Por exemplo, na região de voltagens negativas existem picos de transmissão em todo intervalo de voltagens negativas e dentro da região de da janela de condução. Estes picos são os responsáveis pelos valores de corrente elétrica não-nula nas voltagens negativas. Isso mostra que adicionar um defeito geométrico como o phagrapheno corrobora na assimetria na estrutura. Isto tem aplicações importantes, pois a assimetria controlável na condução eletrônico tem diversas aplicações práticas, como o controle da direção do fluxo eletrônico. Na Figura 4.7 (b) mostra o diagrama 2D da transmitância em função da energia dos níveis moleculares e da tensão aplicada para $zzGNR$ - $zzPGNR$ - $zzGNR$. Nela pode-se observar que os picos intensos de transmissão estão fora da janela de condução, ou seja, estes picos não contribuem de forma efetiva para o transporte,

justificando assim a baixa corrente para valores positivos na Figura 4.4 (b) da corrente. Contudo, para valores negativos de tensão apresentam alguns picos mais intensos dentro da janela de condução, estes picos contribuem diretamente para os valores de correntes diferentes de zero como revelados na Figura 4.4(b).

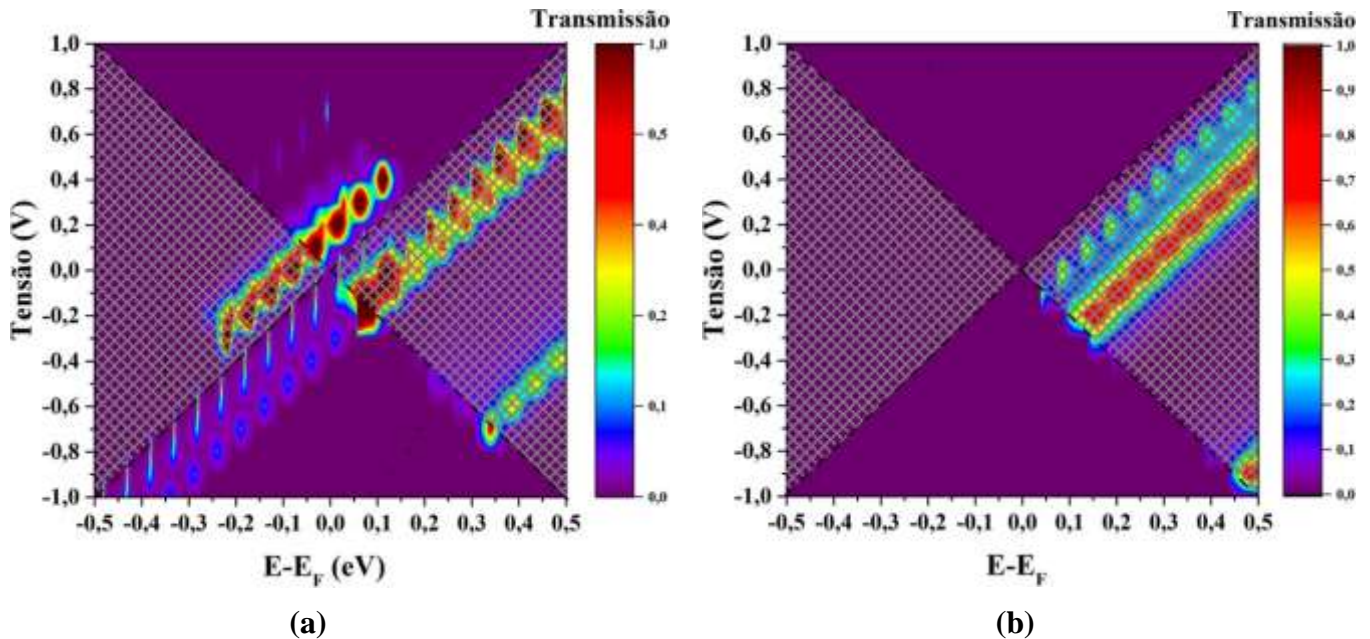


Figura 4.7: Transmitância 2D em função da energia $E-E_F$ para (a) $zzG-zzPG-zzG$ e, (b) $zzGNR-zzPGNR-zzGNR$

4.6.1 Transmitância e Densidade de Estados (DOS) $V_{e(\min)}$

Uma das formas de compreender as mudanças no comportamento da curva (I-V) é fazer uma análise da densidade de estados (DOS) e transmitância para a tensão de equilíbrio 0V e para valores de tensão onde apresentaram pontos de NDR ($V_{e(\min)}$). Esta análise foi limitada no intervalo de energia que varia de -1 eV a 1 eV, com um passe de 0.1. As linhas tracejadas em vermelho correspondem aos níveis de Fermi dos eletrodos e, os espaços entre elas corresponde a janela de condução. Assim a Figura abaixo 4.9 exibe DOS e transmitância para o dispositivo $zzG-zzPG-zzG$ para as tensões de 0V e tensões de NDR que correspondem a -0,6V, -0,4V, 0,6V e 0,8V. Em 0V, o gráfico da DOS mostra que existem estados ocupados centrados no nível de Fermi mostrando seu caráter metálico, porém, pelo gráfico da transmitância mostra que baixa probabilidade de transporte eletrônico e, esta pequena probabilidade não implica afirmar a existência de transporte para esta dada tensão. Já em -0,4V, o gráfico da DOS exibe alguns estados ocupados dentro da janela de condução, contudo, pela a análise da transmitância, revela

poucos picos de transmissão dentro da janela de condução, este fato justifica o baixo valor de corrente para esta tensão.

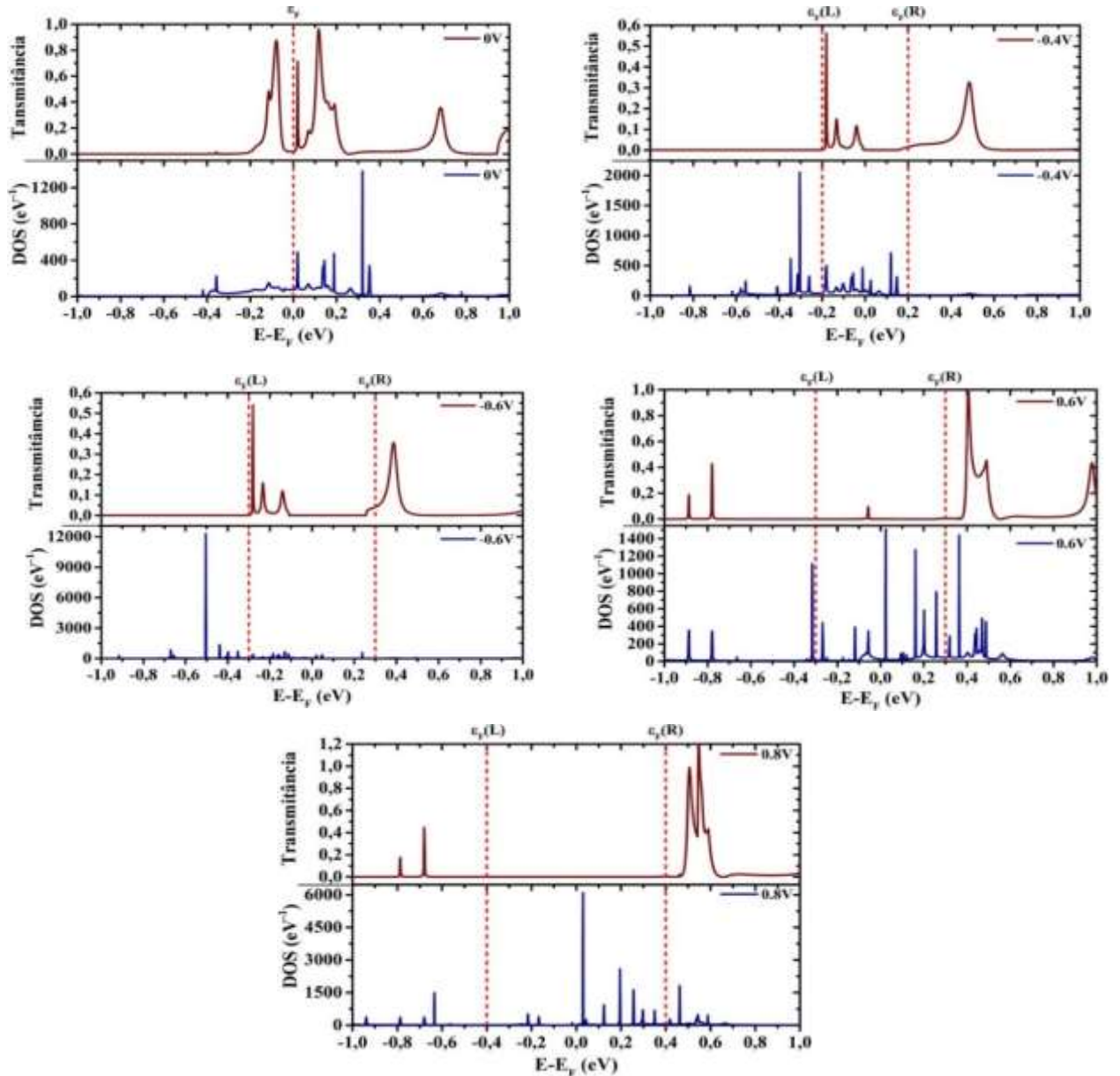


Figura 4.9: DOS e Transmitância para o dispositivo $zzG-zzPG-zzG$ analisado para a tensão de equilíbrio (0V) e para tensões de NDR ($V_{e(min)}$) de -0,6V, -0,4V, 0,6V e 0,8V.

A mesma análise adotada em -0,4V pode ser adotada para a tensão de -0,6V, uma vez que para este dado valor tensão, a DOS e transmitância apresentam características semelhantes. Em 0,6V do gráfico da DOS revelar estados ocupados dentro da janela de condução, no entanto, o baixo corrente para este valor de tensão pode ser explicado pelos picos de baixa intensidade dentro da janela de condução, ou seja, baixa probabilidade de transmissão eletrônica. Em 0.8V

a ausência de picos dentro da janela de condução na transmitância confirma o baixo valor de corrente nula para esta tensão, confirmando assim a característica de um chaveador.

A Figura 4.10 mostra a densidade de estados e a transmitância para o dispositivo $zzGNR$ - $zzPGNR$ - $zzGNR$, nas tensões de 0V e -0.5V (NDR). Nela se observa que para 0V não existe pico que remetem probabilidade de transmissão, fato este que confirma a tensão de equilíbrio. Contudo, na densidade de estados apresenta picos de pequena intensidade centrado no nível de Fermi, confirmando assim o caráter metálico do dispositivo. Em -0.5V (NDR) é observado pequenos picos dentro da janela de condução. Esses picos de baixa intensidade confirmam a baixo valor de corrente para este valor de tensão. O caráter metálico do dispositivo é explicado por picos intensos dentro da janela de condução como pode ser observado pelo gráfico da densidade de estados.

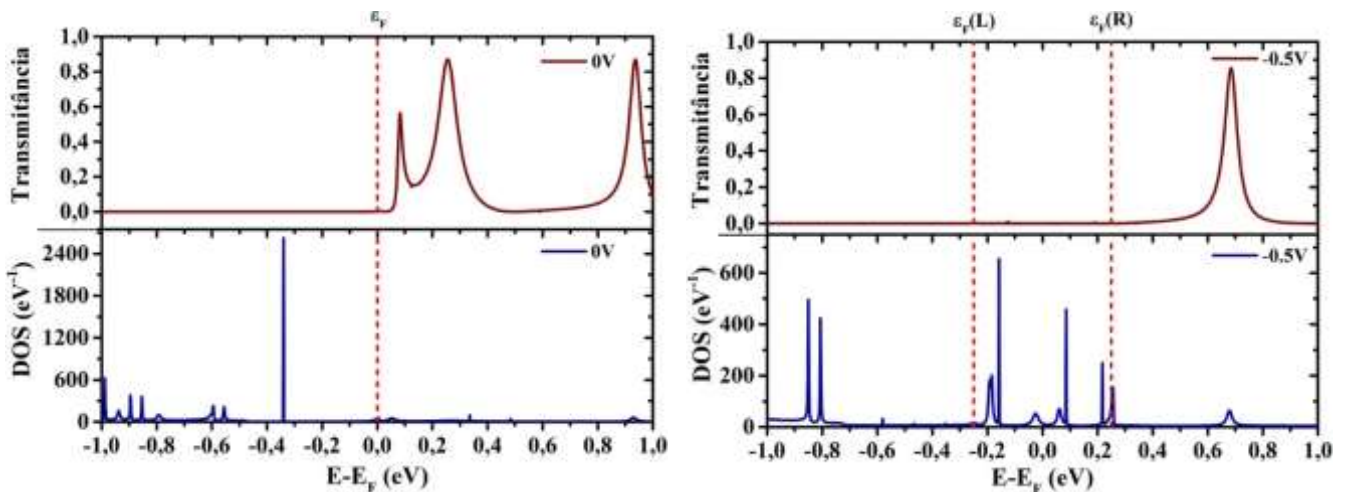


Figura 4.10: DOS e Transmitância para o dispositivo $zzGNR$ - $zzPGNR$ - $zzGNR$ analisado para a tensão de equilíbrio (0V) e para tensões de NDR ($V_{e(min)}$) de -0,5V.

4.7 Orbital Molecular de Fronteira (OMFs)

Devido à natureza ondulatória dos elétrons, os OMFs representam funções são representados por funções de ondas. Elas se fundamentam no princípio da incerteza de Heisenberg, assim como na ideia de níveis de energia discretos, no qual é fundamentado pela teoria de distribuição de energia que é definida nos princípios de exclusão de Pauling. Tendo em vista a existência da parte negativa e positiva para as funções de onda, a diferença entre elas está em sua combinação, onde podem gerar um espaçamento maior, caracterizando uma onda construtiva ou um espaçamento menor que caracteriza uma onda destrutiva. Por esse motivo

podem existir regiões que apresentam maior ou menor mobilidade, assim como apresentar regiões nas quais não existem nenhuma probabilidade de se encontrar ou movimentar um elétron. Sendo assim, nesta perspectiva, os OMFs mostram como os elétrons podem se locomover dentro do sistema, onde o orbital LUMO na banda de condução, no qual é o responsável inicialmente pela a mobilidade eletrônica nos átomos, a partir da transição eletrônica do HOMO na banda de valência para esses elétrons. A diferença energética entre o HOMO e O LUMO fornece o quanto de energia que é necessário para a transição eletrônica (HOMO-LUMO), donde a mesma é conhecida como banda de Gap. E a banda de Gap é de suma importância na caracterização de materiais isolantes, semicondutores e condutores.

Baseados nessas ideias, a Figura 4.11 e 4.12 mostram respectivamente os OMFs (HOMOs e LUMOs) para voltagens 0V, bem como para tensos NDR nos dispositivos zzG-zzPG-zzG e zzGNR-zzPGNR-zzGNR. Assim, a Figura 4.11 em 0V, pode ser observado em Homo-1 e no Homo, os orbitais atômicos encontram-se delocalizado em todo o dispositivo, contudo, no Lumo, o orbital começa a se distribuir nas bordas do dispositivo na região esquerda porém, delocalizado na região central do dispositivo bem como na região do grafeno, na parte esquerda do eletrodo direito e, no Lumo+1 os orbitais encontra-se bem localizado a região do grafeno próximo ao eletrodo direito do dispositivo. Em -0,6V no Homo-1 os orbitais atômicos encontram-se de modo delocalizado sobre o dispositivo, no Homo os orbitais a tender a se localizar na região esquerda do dispositivo e no Lumo e Lumo+1 os orbitais ficam estritamente localizados na região esquerda do dispositivo, no grafeno. Para a tensão de -0,4V no Homo-1, os orbitais estão delocalizados sobre o dispositivo, no Homo e Lumo, os orbitais estão fortemente localizados na região do grafeno na parte direita do dispositivo e no Lumo+1 os orbitais atômicos voltam a ficar delocalizado sobre o dispositivo. Para a tensão de 0,6V no Homo-1, os orbitais ficam completamente localizados na região do phagrapheno e localizados nas bordas do grafeno, comportamento típico de isolantes topológicos. No Homo e Lumo, os orbitais se localizam na região esquerda do dispositivo e fica completamente delocalizado sobre o dispositivo no Lumo+1. Em 0,8V no Homo-1 e Homo, os orbitais encontram-se localizados na região direita do dispositivo, porém, no Lumo o dispositivo assume característica de isolante topológico pois, os orbitais preenchem todo o phagrapheno e localizado apenas nas bordas do grafeno e, no Lumo+1 os orbitais ficam localizados na região esquerda do dispositivo.

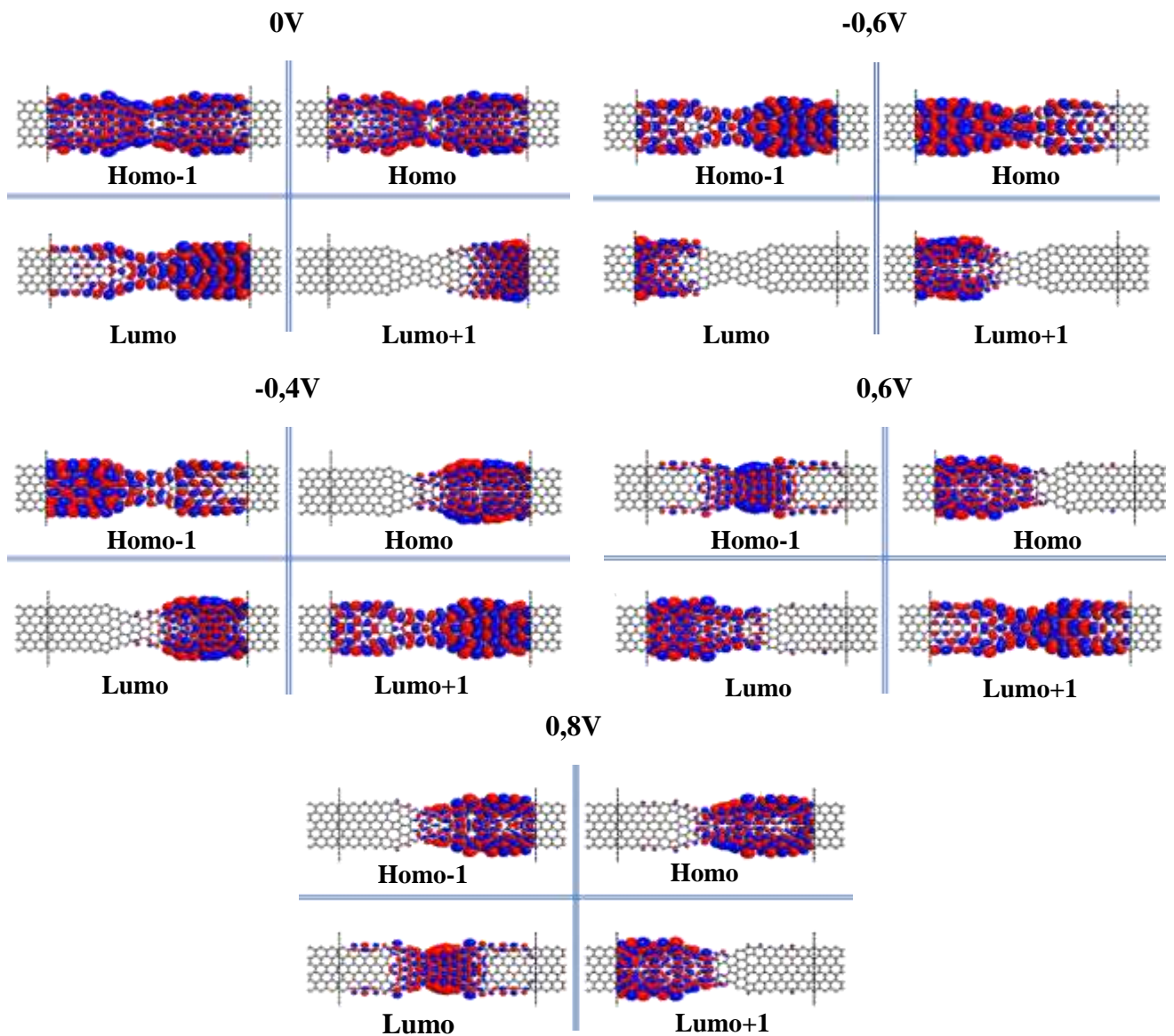


Figura 4.11: OMFs do zzG-zzPG-zzG para as tensões 0V; -0,6V; -0,4V; 0,6V e 0,8V.

Na Figura 4.12 exibe os OMFs (HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1) para a tensão de 0V e para -0,5V. Para 0V, nota-se a característica de semicondutor do dispositivo todos os orbitais (HOMO-1 até o LUMO+1), contudo, um caminho preferencial pelas bordas da direita no grafeno, para HOMO-1, e inverte esta orientação para outros orbitais. Em -0,5V no Homo-1, os orbitais estão localizados nas bordas do grafeno no dispositivo e distribuídos (delocalizado) sobre a região do phagrapheno. Contudo pode ser observado no Homo e Lumo, que os orbitais atômicos estão bem delocalizado sobre todo o dispositivo, no qual assume característica metálica, sendo assim, que de 0V (semicondutor) para -0,5V (metal) houve uma

transição de fase semicondutor-metal e, no Lumo+1 os orbitais ficam localizados na região direita do dispositivo, exatamente na parte do grafeno.

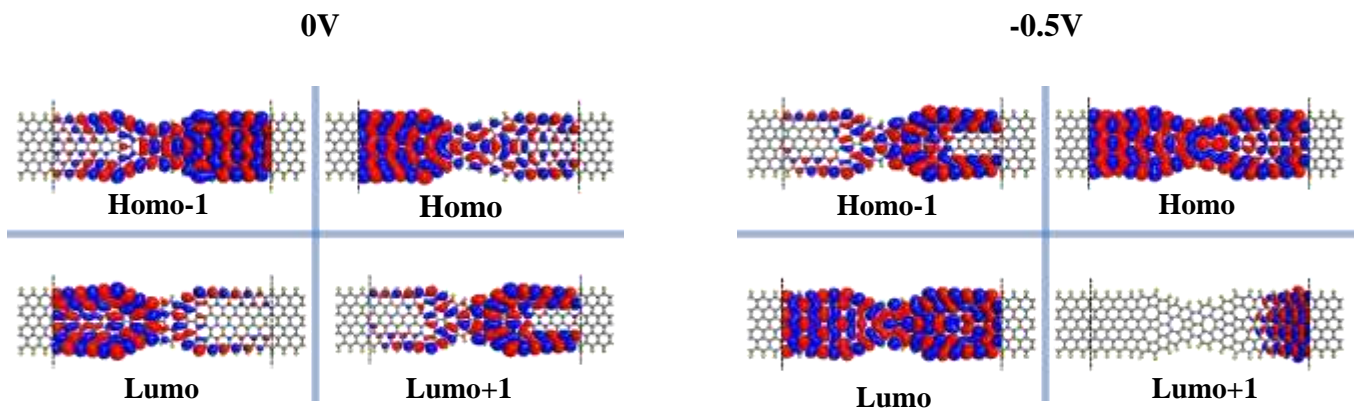


Figura 4.12: OMF do zzGNR-zzPGR-zzGNR para as tensões 0V e -0,5V.

Capítulo 5

5.1 Considerações Finais

No presente trabalho foi realizado uma investigação teórica das propriedades eletrônicas e de transporte eletrônico de heterojunções do tipo (a) zzG-zzPH-zzG e (b) zzGNR-zzPHNR-zzGNR, onde essas heterojunções foram acopladas por meio de defeitos topológico compostas por anéis do tipo 5-7-5-7-5 de átomos de carbono, ou seja, os defeitos topológicos formados por pentágonos e heptágonos. Na região central, o dispositivo (a) zzG-zzPH-zzG apresenta um total de 196 átomos de carbono e, cada eletrodo de grafeno é constituído por 36 átomos de carbono, sendo assim, o dispositivo (eletrodo esquerdo+ região central + eletrodo direito) apresenta um total de 268 átomos de carbono e uma área total de aproximadamente 6.62 nm². Na região central do dispositivo (b) zzGNR-zzPHNR-zzGNR é constituída por 196 átomos de carbono e 36 átomos de hidrogênio, totalizando assim 232 átomos e cada eletrodo desse dispositivo é constituído por 36 átomos de carbono e 6 átomos de hidrogênio, com isso, o dispositivo (b) apresenta um total de 316 átomos e uma área total de aproximadamente 7,88 nm² e, foi utilizado métodos híbridos (DFT-NEGF) para realização dos cálculos computacionais para a otimização de geometria bem como para a realização do transporte eletrônico.

Para a análise das propriedades dos dispositivos, foi utilizado o pacote de programas: (i) *SIESTA* [58] para otimização de geometria e (ii) *TranSIESTA* [113] para o cálculo de transporte eletrônico. A otimização da região central de ambos dispositivos foram feitas dentro da aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), autores PBE e, um conjunto de base de polarização simples (SZP) com um raio de corte de 300 Ry a uma temperatura eletrônica de 300 K que não corresponde a temperatura do dispositivo, que tem por objetivo de acelerar a convergência para integração na Zona de Brillouin. Para encontrar a geometria de mínima energia da região central do dispositivo, a região central do dispositivo foi otimizada com diferentes comprimentos na direção do transporte L_z até que as forças residuais atingissem a convergência de 0,02 eV/ Å e, posteriormente este procedimento, a geometria de mínima energia encontrada apresentou comprimento de 43.49506 Å e, energia de -31526 eV para os dois dispositivos.

As análises das propriedades eletrônicas de transporte eletrônico do dispositivo (a) zzG-zzPH-zzG exibem pelo gráfico da estrutura de banda características de isolante topológico fortemente pois, umas das bandas cruzam número ímpar ($N=3$) no nível de Fermi e, também este

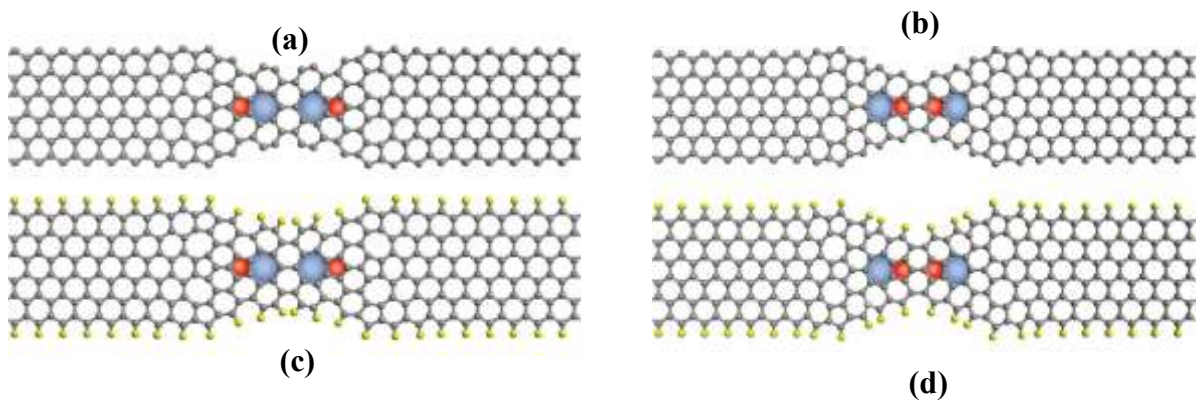
dispositivo apresentou gap de 0,011 eV indireto pois, o máximo da banda de valência (MBV) se localiza no caminho Γ -X e o mínimo da banda de condução (MBC) está localizado no caminho X. Os plots da curva I-V deste dispositivo exibem características de dispositivos usuais tais como no sentido de polarização direta apresenta: i (0V à 0,2V) comportamento ôhmico (resistor); ii (0V à 0,3V) FET; iii (0,4V à 0,6V) e iv (0,6V à 0,8V) regiões de NDR onde pode ser característica de diodo túnel e na região v (0,8V à 1V) configura um chaveador. Para a polarização no sentido reverso, a região i' (0V à -0,2V) apresentou comportamento de ôhmico (resistor); as regiões ii' (-0,2V até próximo de -0,4V) e iv' (-0,6V até -0,8V) apresentaram regiões de NDR onde pode ser caracterizar diodo túnel e as regiões iii' (-0,4V até -0,6V) e v' apresentaram comportamento típico de chaveador-limitador de tensão. Os pontos de NDR, onde são pontos que exibem mudança no comportamento da curva I-V, foram revelados através dos plots FN e ML. O gráfico da transmitância (2D) exhibe picos intensos dentro da janela de condução para baixas tensões na polarização direta e picos menos intensos dentro da janela de condução para altas tensões na polarização reversa. Essa tendência que o dispositivo apresenta de conduzir melhor para baixa tensão no sentido de polarização direta ($TR > I$) assim como conduzir melhor para altas tensões no sentido de polarização reversa ($TR < I$) é explicado pelo taxa de retificação que é dada por $\left(TR = \frac{|I(+V)|}{|I(-V)|} \right)$. Os plots da DOS e da transmitância para pontos de V_{min} ratificam o comportamento da corrente e, o OMFs mostram a distribuição dos orbital atômico em 0,6V mostra que na região do grafeno os orbitais atômicos ficam localizados na borda, sendo que no interior da folha do grafeno na são preenchido por orbitais e na região do phagrapheno os orbitais encontram-se delocalizado, ou seja, em 0,6V é uma outra evidencia de que o dispositivo apresenta comportamento de isolante topológico.

Para o dispositivo (b) zzGNR-zzPHNR-zzGNR, a estrutura de banda revela um material semiconductor com gap de 0,025 eV indireto pois, o máximo da banda de valência (MBV) está localizada no caminho Γ -X e o mínimo da banda de condução (MBC) está localizado no caminho X. A característica da curva I-V no sentido de polarização direta exhibe comportamento de um FET e, na polarização reversa exhibe características de diodo túnel, onde esta característica é ratificada pela presença de uma NDR na tensão de -0,5V no qual foi revelada pelo plot FN e ML. O gráfico da transmitância (2D) revela picos de baixa intensidade dentro da janela de condução na polarização direta e, picos mais intensos dentro da janela de condução na polarização reversa. Sendo assim, a taxa de retificação mostra que o dispositivo apresenta

tendência de conduzir melhor na polarização direta para tensões intermediárias (0,4V até 0,7V) pois nesta faixa de tensão ($TR > I$) e, na polarização reversa o dispositivo tende a conduzir melhor para baixas tensões pois para baixas e altas tensões ($TR < I$). Os OMF mostram distribuição dos orbitais atômicos em 0V mostra que no Homo e Lumo apresentam característica de semicondutor e, em -0,5V os orbitais estão bastante delocalizados no Homo e Lumo, assumindo assim característica metálica, sendo assim se torna possível observar uma transição de fase semicondutor-metal.

5.2 Perspectivas

Analisar as propriedades Eletrônicas e de Transporte para novas orientações da célula unitária do Phagrapheno nas Heterojunções, variar as combinações dos defeitos topológicos (i) 75757-75757 e (ii) 75757-57575 e analisar os autocanais.



Referências Bibliográficas

- [1] M. S. Dresselhaus, *Fifty years in studying carbon-based Materials*. Phys. Scr. **T146**, p. 1-10, (2012).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firso, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science **306**, p. 666-669, (2004).
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Intercalation compounds of graphite*. Adv. Phys. **51**, p. 1-186, (2002).
- [4] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*. Proc. Natl Acad. Sci. USA **102**, p. 10451-10453, (2005).
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, e A. A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature **438**, p. 197-200, (2005).
- [6] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*. Phys. Rev. **71**, 622-634 (1947).
- [7] H. Terrones, M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J-C. Charlier, and P. M. Ajayan, *New metallic allotropes of planar and tubular carbon*. Phys. Rev. Lett. **84**, p. 1716-1719, (2000).
- [8] Y. Zhang, J-P Hu, B. A. Bernevig, X. R. Wang, X. C. Xie, e W. M. Liu, *Quantum blockade and loop currents in graphene with topological defects*. Phys. Rev. B **78**, p. 1-6, (2008).
- [9] H. Hiura, *Tailoring graphite layers by scanning tunneling microscopy*. Appl. Surf. Sci. **222**, p. 374-381, (2004).
- [10] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature **438**, p.197-200, (2005).
- [11] Y. Zhang, Y-W. Tan, H. L. Stormer, e Philip Kim, *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*. Nature **438**, p. 201-204, (2005).
- [12] 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, W. A. de Heer, *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*. Science **312**, p.1191-1196, (2006).
- [13] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, e W. A. de Heer, *Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*. J. Phys. Chem. B **108**, p. 19912-19916, (2004).
- [14] Z. Wang, X-F. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao, e A. R. Oganov, *Phagraphene: A Low-energy Graphene Allotrope composed of 5-6-7 Carbon Rings with Distorted Dirac Cones*. Nano Lett. **15**, p. 6182-6186, (2015).

- [15] D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, e A. Görling, *Competition for Graphene: Graphynes with Direction-Dependent Dirac Cones*. Phys. Rev. Lett. **108**, p. 1-4, (2012).
- [16] M. Zhao, W. Dong, A. Wang, *Two-dimensional carbon topological insulators superior to graphene*. Sci. Rep. **3**, p. 3532-3537, (2013).
- [17] R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms*. J. Chem. Phys. **87**, p. 6687-6699, (1987).
- [18] A. N. Enyashin, A. L. Ivanovskii, *Graphene Allotropes*. Phys. Status Solidi B **248**, p. 1879-1883, (2011).
- [19] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, e K. Nakao, *Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family*. Phys. Rev. B **58**, p.11009-11014, (1998).
- [20] H. Huang, W. Duan, Z. Liu, *The existence/absence of Dirac cones in graphynes*. New J. Phys. **15**, p. 1-13, (2013).
- [21] A. I. Podlivaev, L. A. Openov, *Possible Nonplanar Structure of Phagraphene and Its Thermal Stability*. JETP Letters **103**, p. 185-189, (2016).
- [22] L. Openov, A. Podlivaev, *Negative Poisson's Ratio in a Nonplanar Phagraphene*. Phys. of the Solid State **59**, p. 1267-1269, (2017).
- [23] A. Aviram, M. A. Ratner, *Molecular Rectifiers*. Chem. Phys. Lett. **29**, p. 277-283, (1974).
- [24] A. Aviram, M. A. Ratner, *Molecular Electronics: Science and Technology*. Annals of the New York Academy of Sciences, 852, p. ix-x, New York.
- [25] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Conductance of a Molecular Junction*. Science **278**, p. 252-254, (1997).
- [26] R. M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M. V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, e G. J. Ashwell, *Unimolecular Electrical Rectification in Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide*. J. Amer. Chem.Soc. **119**, p. 10455-10466, (1997).
- [27] R. M. Metzger, *The quest for unimolecular rectification from Oxford to Waltham to Exeter to Tuscaloosa*. J. Macromol. Sci. A **38**, p.1499-1517, (2001).
- [28] R. M. Metzger, *Unimolecular electrical rectifiers*. Chem. Rev. **103**, p. 3803-3834, (2003).
- [29] A. Nitzan, A. Ratner, *Electron transport in molecular wire junctions*. Science **300**, p. 1384-1389, (2003).
- [30] J. Del Nero, F. M. de Souza, R. B. Capaz, *Molecular Electronics Devices: Short Review*. J. Comput.Theor. Nanosci. **7**, p. 503-516, (2007).
- [31] F. A. Pinheiro, S. J. S. da Silva, E. R. Granhen, J. Del Nero, *Probing molecular chirality via electronic transport*. Phys. Rev. B **81**, p. 1-5 (2010).

- [32] C. A. B. Silva Jr., S. J. S. da Silva, E. R. Granhen, J. F. P. Leal, J. Del Nero, F. A. Pinheiro, *Electronic transport in biphenyl single-molecule junctions with carbon nanotubes electrodes: The role of molecular conformation and chirality*. Phys. Rev. B **82**, p. 1-5, (2010).
- [33] C. A. B. Silva Jr., S. J. S. da Silva, J. F. P. Leal, F. A. Pinheiro, J. Del Nero, *Electronic transport in oligo- para-phenylene junctions attached to carbon nanotube electrodes: Transition-voltage spectroscopy and chirality*. Phys. Rev. B **83**, p. 1-6, (2011).
- [34] C. A. B. Silva Jr., J. F. P. Leal, V. F. P. Aleixo, F. A. Pinheiro, J. Del Nero, *Electronic transport, transition-voltage spectroscopy, and the Fano effect in single molecule junctions composed of a biphenyl molecule attached to metallic and semiconducting carbon nanotube electrodes*. Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, p. 19602-19607, (2014).
- [35] C. A. B. Silva Jr., F. A. Pinheiro, J. Del Nero, *Organic Nano-Devices Composed by Carbon NanoTube/Oligophenylenes/Carbon NanoTube Junctions: Transition-Voltage Spectroscopy, Applications and Chirality versus Geometry*. J. Nanosci. and Nanotech. **16**, p. 9771-9778, (2016).
- [36] S. C. C. Tavares, G. T. Conde-de-Sousa, M. E. S. de Sousa, V. F. P. Aleixo, J. Del Nero, *Electrical Signature of Graphene and Dendrimer Nanoantennas*. J. Comput. Theor. Nanosci. **11**, p. 1899-1902, (2014).
- [37] A. Sampaio-Silva, V. F. P. Aleixo, S. M. Correa, J. Del Nero, *Investigation of electronic transport in Organic Electroluminescent Device composed by AlQ₃ molecules*. J. Comput. Theor. Nanosci. **11**, p. 1164-1168, 2014.
- [38] V. F. P. Aleixo, C. A. B. Silva Jr, J. Del Nero, *Molecular electronic junction composed by C₆₀ asspacer and four terminals formed by acceptors group: Transition-voltage spectroscopy*. J. Computat. and Theor. Nanosc. **11**, p. 637-641, (2014).
- [39] M. R. S. Siqueira, S. M. Corrêa, R. M. Gester, J. Del Nero, A. M. J. C. Neto, *Single-molecular diodes based on opioid derivatives*. J. Mol. Model. **21**, p. 1-9, (2015).
- [40] K. Stokbro, D. E. Petersen, S. Smidstrup, A. Blom, M. Ipsen, K. Kaasbjerg, *Semiempirical model for nanoscale device simulations*. Phys. Rev. B **82**, p. 1-7 (2010).
- [41] D. Kienle, J. I. Cerda, A. W. Ghosh, *Extended Hückel theory for band structure, chemistry, and transport. I. Carbon Nanotubes*. J. App. Phys. **100**, p. 1-9, (2006).
- [42] E. H. Huisman, C. M. Guédon, B. J. van Wees, S. J. van der Molen, *Interpretation of transition voltage spectroscopy*. Nano Lett. **9**, p. 3909-3013, (2009).
- [43] M. Araidai, M. Tsukada, *Theoretical calculations of electron transport in molecular junctions: Inflection behavior in Fowler-Nordheim plot and its origin*. Phys. Rev. B **81**, p. 1-7, (2010).
- [44] R. G. Forbes, *Use of Millikan-Lauritsen plots, rather than Fowler-Nordheim plots, to analyze field emission current-voltage data*. J. Appl. Phys. **105**, p. 1-9, (2009).
- [45] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *C₆₀: Buckminsterfullerene*. Nature Volume **318**, 6042, p. 162-163, (1985).

- [46] G. Dennler, M.C. Scharber, C. J. Brabec, *Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells*. Adv. Mater. **21**, p. 1323-1338, (2009).
- [47] Q. Zhao, M. B. Nardelli, J. Bernholc, *Ultimate strength of carbon nanotubes: A theoretical study*. Phys. Rev. B **65**, p. 144105, (2002).
- [48] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature **354**, p. 56-58, (1991).
- [49] Samara Carbon Allotrope Database. Disponível em: <http://sacada.sctms.ru/> - Acesso em 03/04/2018
- [50] W. Dai, X. Gao, J. Liu, S-H. Kwon, Q. Wang, *Compositionally modulated multilayer diamond-like carbon coatings with AlTiSi multi-doping by reactive high power impulse magnetron sputtering*. Appl. Surf. Sci. **425**, p. 855–861, (2007).
- [51] J. Shalini, Y-C. Lin, T-H. Chang, K. J. Sankaran, H.-C. Chen, I.-N. Lin, C.-Y. Lee, N-H. Tai, *Ultra-nanocrystalline diamond nanowires with enhanced electrochemical properties*. Electrochim. Acta **92**, p. 9– 19, (2013).
- [52] N. C. Pesquero, P. R. Bueno, J. A. Varela, E. Longo, *Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio*. Cerâmica, **54**, p. 233-244, (2008).
- [53] B. Dunn, H. Kamath, J. M Tarascon, *Electrical energy storage for the grid: a battery of choices*. Science **334**, p. 928-35, (2011).
- [54] L. J. dos Santos, G. P. Rocha, R. B. Alves, R. P. de Freitas, *Fulereno[C60]: Química e Aplicações*. Quim. Nova, **33**, p. 680-693, (2010).
- [55] R. C. Vasconcelos, V.F.P. Aleixo, J. Del Nero, *Organic field effect transistor composed by fullerene C60 and heterojunctions*. Physica E **86**, p. 142–145, (2017).
- [56] V. F. P. Aleixo, C. A. B Silva Jr, J. Del Nero, *Molecular Electronic Junction Composed by C60 as Spacer and Four Terminals Formed by Acceptors Group: Transition-Voltage Spectroscopy*. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience **11**, p. 1–5, (2014).
- [57] A. J. G. Zarbin, M. M. Oliveira, *Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): quo vadis?*. Quim. Nova **36**, p. 1533-1539, (2013).
- [58] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, *Graphene based materials: Past, present and future*. Progress in Materials Science **56**, p. 1178–1271 (2011).
- [59] J. Zhu, A. Holmen, D. Chen, *Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and their Catalytic Consequences*. ChemCatChem **5**, p. 378 – 401, (2013).
- [60] D. Wang, Z.H. Zhang, X.Q. Deng, Z.Q. Fan, G.P. Tang, *Magnetism and magnetic transport properties of the polycrystalline graphene nanoribbon heterojunctions*. Carbon **98**, p. 204-212, (2016).
- [61] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).

- [62] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, “*The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation*”. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **14**, p. 2745-2780, (2002).
- [63] A. S. Chaves, E. C. Valadares, E. G. Alves, “*As aplicações da Física Quântica: Do transistor à Nanotecnologia*”. 1ª ed-SP: Ed. Livraria da Física, SBF, 2005.
- [64] W. F. Brinkman, D. E. Haggan, e W. W. Troutman, “*A History of the Invention of the Transistor and Where It Lead Us*”. *IEEE J. Sol-Stat. Circ.* **32**, p. 1858-1865, (1997).
- [65] H. Dingman, “*A lenda de Jack Kilby e os 55 anos do circuito integrado*”. *PC World*. Disponível em: <http://pcworld.com.br/noticias/2013/09/16/a-lenda-de-jack-kilby-e-os-55-anos-do-circuito-integrado/pagina-impressao> - Acesso :04-04-2018.
- [66] M. D'Emidio, *Avaliação da lei de Moore e Proposta de um Modelo de Previsão Alternativo Baseado em Técnicas de Extrapolação de Tendências*, *Future Studies Research Journal* **1**, p. 2175-5825, (2009).
- [67] Disponível em: http://www.cringely.com/wp-content/uploads/2013/10/642px-Moores_law_1970-2011.png. – Acesso em: 18/04/2018.
- [68] C. B. Tramontini, *Eletrônica Molecular*. Mini Paper Series ano 10, 339, (2015).
- [69] R. A. Maranhão, *História da Nanotecnologia*. *Scientiarum História – UFRJ / HCTE*.
- [70] M. Krummenacker, J. Lewis, *Prospects in nanotecnologia: toward molecular manufacturing*. 1ª edição. Hardcover, John Wiley & Sons (1995).
- [71] R.P. Feynman, “*There’s plenty of room at the bottom*”. *Journal of Microelectromechanical Systems* **1**, 60-64, (1992).
- [72] A. Aviram, M.A. Ratner, *Molecular rectifiers*. *Chemical Physics Letters* **29**, p. 277-283, (1974).
- [73] C. Steigerwald, M. S. Nuckolls, Hybertsen, L. Venkataraman, *Formation and Evolution of Single-Molecule Junctions*. *Physical Review Letters* **102**, 126803 (2009).
- [74] M. Ratner, D. Ratner, *Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea: Prentice Hall*. p. 208, (2002).
- [75] C. Bay, “*Scanning Tunneling Microscopy and its Application*”. *Springer Series in Surface Sciences* **32**, (1995).
- [76] *IBM spelled with 35 Xenon Atoms*. disponível em: <https://www-3.ibm.com/press/us/en/photo/28500.wss> - Acesso em: 18/04/2018.
- [77] G. Fishbine, *The investor’s guide to nanotechnology & micromachines*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, (2002).
- [78] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*. *Reviews of Modern Physics* **81**, (2009).

- [79] C. B. Collins, F. Davanloo, T. J. Lee, H. Park, J. H. You, *Noncrystalline films with the chemistry, bonding, and properties of diamond*. J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1936, (1993).
- [80] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos e A. A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature **438**, 197-200, (2005).
- [81] Y. Liu, Z. Chen, L. Tong, J. Zhang, D. Sun, *Effect of edge-hydrogen passivation and nanometer size on the electronic properties of phagraphene ribbons*. Computational Materials Science **117**, 279–285, (2016).
- [82] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature Materials **6**, p.183–191, (2007).
- [83] L. Yang, C-H. Park, Y-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Quasiparticle Energies and Band Gaps in Graphene Nanoribbons*. Phys. Rev. Lett. **99**, 186801, (2007).
- [84] D. A. Areshkin, D. Gunlycke, C.T. White, *Ballistic Transport in Graphene Nanostrips in the Presence of Disorder: Importance of Edge Effects*. Nano Lett. **7**, p. 204–210, (2007).
- [85] A. C. M. Carvalho, *Estrutura eletrônica de nanotubos de nitreto de carbono*. 2004. 167 f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (2004).
- [86] L. Alcácer, *Introdução à química quântica computacional*. Instituto Superior Técnico (IST Press), (2007).
- [87] F. L. Alves, *Computação quântica: fundamentos físicos e perspectivas*. 2003. 64 f. Monografia (Bacharelado em Ciência da Computação), Graduação em Ciência da Computação, Universidade Federal de Lavras, Lavras, (2003).
- [88] V. F. P. Aleixo, *Aplicação de métodos teóricos na investigação da transferência auto-consistente de elétrons em nano-retificador orgânico*. 2009. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Belém, (2009).
- [89] N. H. Morgon, K. Coutinho, *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Livraria da Física, (2007).
- [90] P. Atkins, J.de Paula, R. Friedman, *Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry*, Oxford University Press, (2009).
- [91] E. R. Granhem, *Simulação de transporte eletrônico em dispositivos unimoleculares baseados em indicadores de PH*. 2009. 53f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Belém, (2009).
- [92] D. B. Lima, *Design de nanofios de carbono*. 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Belém, (2008).
- [93] C. A. B. Silva Jr. *Investigação das características $I \times V$ e $C \times V$ de NCPS puro, com nitrogênio substitucional carregado (-1 e $+1$) e com grupos doadores (NO_2) -aceitador (NH_2) através de métodos derivados de hartree-fock*. 2006. 184 f. Dissertação (Mestrado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém, (2006).

- [94] Z. K. Qian, S. M. Hou, R. Li, Z. Y. Shen, X. Y. Zhao, Z. Q. Xue, *A Fast Matrix Inverse Algorithm for the NEGF+ DFT Approach with Localized Basis Functions*. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience **5** (4), p. 671-676, (2008).
- [95] M. Brandbyge, J. L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, K. Stokbro, *Density-functional method for nonequilibrium electron transport*. Physical Review B **65**(16), 165401, (2002).
- [96] C.A.B. Silva Jr., J.F Leal, V. F. P. Aleixo, F.A Pinheiro, J. Del Nero, *Electronic transport, transition-voltage spectroscopy, and the Fano effect in single molecule junctions composed of a biphenyl molecule attached to metallic and semiconducting carbon nanotube electrodes*. Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 19602, (2014).
- [97] J. M. Beebe, B. Kim, C. D. Frisbie, J. G. Kushmerick, *Measuring relative barrier heights in molecular electronic junctions with transition voltage spectroscopy*. Acs Nano **2**, p. 827-832, (2008).
- [98] J. M. Beebe, B. Kim, J. W. Gadzuk, C. D. Frisbie, e J. G. Kushmerick, *Transition from direct tunneling to field emission in metal-molecule-metal junctions*. Physical review letters **97**, 026801, (2006).
- [99] J.F. P. Leal, *Transporte Eletrônico, Espectroscopia de Voltagem de Transição e Efeito Fano em Junções de Molécula de Bifenil com Eletrodos de Nanotubos de Carbono Metálico e Semicondutor*. Belém: UFPA. 97f. Tese (Doutor em Matéria Condensada) – Programa de Pós-graduação em Física. Universidade Federal do Pará, Belém, (2015).
- [100] E. H. Huisman, C. M. Guédon, B. J. van Wees, e S. Jan van der Molen, *Interpretation of transistor voltage spectroscopy*. Nano Letters **11**, 3909-13, (2009).
- [101] R. G. Forbes, *Use of Millikan-Lauritsen plots, rather than Fowler-Nordheim plots, to analyze field emission current-voltage data*. J. Appl. Phys, **105**, 114313, (2009).
- [102] F. Sammarco, *Magnetocondutância de fios quânticos interagentes*. São Paulo: USP. 107f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Programa de Pós-graduação em Física. Universidade de São Paulo, São Paulo, (2009).
- [103] C.F. Ritter, *Estudo teórico de propriedades eletrônicas de nanoestruturas de Carbono*. Rio de Janeiro: UFF. 158f. Tese (Doutor em Física) - Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, (2010).
- [104] F.C. Penha, *Efeitos de Canais inelásticos no transporte eletrônico: Um exemplo além do formalismo de Landauer*. São Paulo: USP. 117f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- [105] D.A.B. Ardilha, *Acoplamento entre estados de borda e suas assinaturas em anéis quânticos e nanofitas de grafeno*. UNICAMP: Campinas. 105f. Tese (Doutor em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, (2011).
- [106] C.M. Nascimento, *Transporte eletrônico em nanofitas de grafeno sob a influência de fatores externos, via primeiros princípios*. Belém: UFPA. 70f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém, (2012).
- [107] F.M. Souza, *Transporte Quântico em Spintrônica: Corrente e Shot noise via funções de Green de não-equilíbrio*. São Paulo: USP. 166f. Tese (Doutor em Ciências) – Programa de Pós-Graduação Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, (2004).

-
- [108] G. Metalidis, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. 145f. Dissertação (Doutor em Ciências), Universidade de Halle, (2007).
- [109] H.A C. Tinoco, *Modelagem da auto-energia de alcanos ligados a aglomerados de ouro*. Recife: UFPE. 72f. Dissertação (Mestre em Física) - Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, (2013).
- [110] G. Keiser, *Comunicações por Fibras Ópticas-4*. Ed. AMGH, (2014).
- [111] K-X. Chen, S-S. Lyu, Z-Y. Luo, Y-X. Fu, Y. Heng, D-C. Mo, *Theoretical design of a new family of two-dimensional topological insulators*. Phys.Chem.Chem.Phys. **19**, 7481, (2017).
- [112] E. G. Emberly, G. Kirczenow, *Landauer theory, inelastic scattering, and electron transport in molecular wires*. Physical Review B **61** (8), 5740, (2000).
- [113] K. Stokbro, J. Taylor, M. Brandbyge, P. Ordejón, *Transiesta: a spice for molecular electronics*. Annals of the New York Academy of Sciences, **1006** (1), p. 212-226, (2003).

Apêndice A

Produções

	título	evento	ano
1	Ballistic Electron Transport in Mixed Graphene-Phagraphene Structure.	6 th Workshop on Renewable Energy and Nanotechnology – In honor of Professor Edson Ortiz de Matos.	2016
2	Junções Moleculares de Nanofitas de Grafeno e Phagrapheno: <i>Um Estudo via DFT e EHT/NEGF</i> *	Contribuição técnica ao 72 ^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 17 ^o ENEMET – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 06 de outubro de 2017, São Paulo, SP, Brasil.	2017
3	Electron Transport in graphene-Phagraphene Mixed Structures.	VII – Workshop on Renewable Energy Sources and Nanotechnology – Wren.	2017
4	The Characterization of DNA Fragments by means Electronic Transport	VII – Workshop on Renewable Energy Sources and Nanotechnology – Wren.	2017
5	Molecular Electronics Devices Composed by Graphene and Phagraphene Doped	VII – Workshop on Renewable Energy Sources and Nanotechnology – Wren.	2017
6	Electronic transport of monolayer of α -graphyne in armchair orientation nondoped and doped with Phosphorus and Nitrogen using DFT-NEGF theory.	VII – Workshop on Renewable Energy Sources and Nanotechnology – Wren.	2017
7	Electronic Transport in Phagraphene doped with Boron Nitride	VII – Workshop on Renewable Energy Sources and Nanotechnology – Wren.	2017