



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

CAMPUS DE ANANINDEUA

FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

KAZUKO RAMOS NISIOKA

**INVESTIGAÇÃO DO TRANSPORTE ELETRÔNICO EM GRAFENO E
PHAGRAPHENO NANORIBBONS: PURO E DOPADO**

Ananindeua – Pará

2019

KAZUKO RAMOS NISIOKA

**INVESTIGAÇÃO DO TRANSPORTE ELETRÔNICO EM GRAFENO E
PHAGRAPHENO NANORIBBONS: PURO EDOPADO.**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado como exigência do Título de Engenheiro de Materiais, submetido à banca examinadora da Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pará, elaborado sob orientação do Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Júnior.

Área de Concentração: Física atômica e molecular

ORIENTADOR: Prof. Dr. CARLOS ALBERTO BRITO DA SILVA JUNIOR

UFPA – FEMAT
Ananindeua – Pará

2019

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

N722i Nisioka, Kazuko Ramos
Investigação do transporte eletrônico em grafeno e phagrapheno
nanoribbons : puro e dopado / Kazuko Ramos Nisioka. — 2019.
66 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Júnior
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de
Engenharia de Materiais, Campus Universitário de Ananindeua,
Universidade Federal do Pará, Ananindeua, 2019.

1. Grafeno. 2. Phagrafeno. 3. Dopagem. 4. DFT/NEGF. 5.
Comportamento eletrônico. I. Título.

CDD 530.41

KAZUKO RAMOS NISIOKA

**INVESTIGAÇÃO DO TRANSPORTE ELETRÔNICO EM GRAFENO E
PHAGRAPHEO NANORIBBONS: PURO EDOPADO**

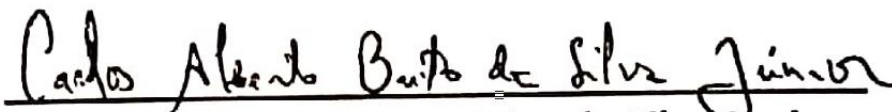
Trabalho de conclusão de curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pará, campus de Ananindeua, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Área de Concentração: Física atômica e molecular

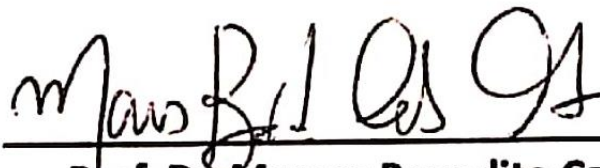
DATA DE AVALIAÇÃO: 19/11/2019

CONCEITO: EXCELENTE

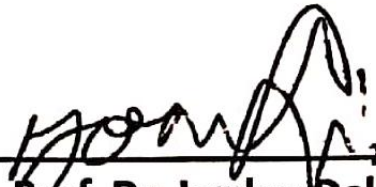
BANCA EXAMINADORA



**Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Junior
(FACFIS/CANAN/UFPA - Orientador)**



**Prof. Dr. Marcos Benedito Caldas Costa
(FEMAT/CANAN/UFPA – Membro Interno)**



**Prof. Dr. Jordan Del Nero
(FACFIS/ICEN/UFPA – Membro Externo)**

DEDICATÓRIA

Dedico a Deus, aos familiares e amigos
Que de alguma forma contribuíram para mais
essa vitória em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por te me dado sabedoria e força para chegar até aqui.

Aos familiares que sempre me apoiaram nas decisões.

Aos Professores que contribuíram para meus conhecimentos adquiridos.

Ao Prof. Jordan Del Nero e seu grupo de pesquisa do PPGF/UFPA pela ajuda e incentivo nas pesquisas e publicações de artigos, em especial, a Júlio César da Silva dos Santos e Mayra Moura Moreira.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Júnior pela orientação.

À PROPESP via Edital PIBIC pelo fomento durante 3 anos (2017-2019).

RESUMO

Com o constante avanço tecnológico, a área da Nanoeletrônica cresceu nos últimos anos, pela sua importância social no que diz respeito à demanda de dispositivos eletrônicos, cada vez mais sofisticados, resistentes e eficientes. Dentre os nanodispositivos mais estudados, temos o Grafeno e, atualmente, o Phagrafeno, que tem atraído bastante atenção, devido ser um alótropo do Grafeno que tem propriedades físicas similares. Neste trabalho, são investigadas as propriedades eletrônicas e de transporte de material quase 1-D, como as nanofitas de PhaGrapheno em zigue-zague (zzPGNR) dopadas com B e N. É feita uma comparação com materiais quase 1-D puros (zzPGNR e zzGNR) e dopados (zzGNR dopado com B e N) já bem conhecidos na literatura. A questão é: *Quais mudanças e quais aplicações ocorrem nas propriedades desses materiais quando sua rede cristalina é modificada?* Os cálculos foram realizados utilizando DFT sem spin para as propriedades eletrônicas da célula unitária via pacotes SIESTA/INELASTICA e posteriormente combinados com o NEGF (DFT/NEGF) via pacote TranSIESTA para obter as propriedades de transporte e de espectroscopia de voltagem de transição (TVS) para os dispositivos moleculares. Os resultados exibem o comportamento de transistor de efeito de campo (FET) e transição semicondutor-metal para o zzGNR dopado com B e N, enquanto que comportamento do diodo túnel ressonante (RTD) devido ao surgimento de resistências diferenciais negativas (NDRs) e transição metal-semicondutor para o zzPGNR dopado com B e N. O zzGNR dopado com B e N exibem comportamento de semicondutores do tipo p e n com bandas não degeneradas, enquanto que o zzPGNR dopado com B e N exibem comportamento metálico com bandas não degeneradas e degeneradas, respectivamente. Por fim, foi feita uma investigação do transporte eletrônico via tunelamento entre eletrodos de Carbyne que aumentando a distância na região de espalhamento entre os Carbynes sob voltagem externa aplicada observa-se que a corrente cai e o sistema quase não conduz para voltagens até 0.5V. Entretanto, para maiores voltagens ocorre a transição semicondutor-metal que pode ser observada nos Orbitais Moleculares de Fronteira (HOMO e LUMO) a 0V e 0.9V. Os dispositivos apresentam comportamento de chaveador (0V a 0.5V) e FET (0.5V a 1V).

Palavras – Chave: Grafeno. Phagrafeno. Dopagem. DFT/NEGF. Comportamento eletrônico.

ABSTRACT

With the constant technological advancement, the area of nanoelectronics has grown in recent years, due to its social importance regarding the demand for electronic devices, each time more sophisticated, resistant and efficient. Among the most studied nanodevices are Graphene and, currently, Phagraphene, which has attracted a great deal of attention because it is a graphene allotrope that has similar physical properties. In this work is investigated the transport and electronic properties of *quasi* 1-D material, such as zigzag PhaGraphene NanoRibbons (zzPGNR) substitutionally B- and N-doped, i. e., B-doped zzPGNR and N-doped zzPGNR. A comparison is made with *quasi* 1-D pure (zzPGNR and zzGNR) and doped (B- and N-doped zzGNR) materials already well known in the literature. The question is: *What changes and which applications occur in the properties of these materials when it has its crystalline lattice modified?* The calculations were performed using DFT without spin for the electronic properties of the unit cell via SIESTA/INELASTICA packages and posteriorly, combined with NEGF (DFT/NEGF) via TranSIESTA package to obtain the transport properties and transition voltage spectroscopy (TVS) of the molecular devices. The results exhibit Field Effect Transistor (FET) behavior and semiconductor-metal transition for B- and N-doped zzGNR, while resonant tunnel diode (RTD) behavior due to emergence of negative differential resistances (NDRs) and metal-semiconductor transition for B- and N-doped zzPGNR. B- and N-doped zzGNR exhibit p- and n-semiconductor behavior with non-degenerate bands, while B- and N doped zzPGNR exhibit metallic behavior with non-degenerate and degenerate bands, respectively. Finally, an investigation of the electronic transport via tunneling between Carbyne electrodes was made. Increasing the distance in the scattering region between the Carbynes under applied external voltage shows that the current drops and the system hardly conducts to voltages up to 0.5V. However, for higher voltages there is the semiconductor-metal transition that can be observed in the Frontier Molecular Orbitals (HOMO and LUMO) at 0V and 0.9V. The devices have switch (0V to 0.5V) and FET (0.5V to 1V) behavior.

Keywords: Graphene. Phagraphene. Doping. DFT-NEGF. Electronic Behaviour.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Válvula de tríodo.....	16
Figura 2 -	Invenção do transistor em 1947.....	17
Figura 3 -	Nanotubos de carbono (a) armchair (b) ziguezague e (c)quiral.....	19
Figura 4 -	Grafeno.....	20
Figura 5 -	Geometria do Phagrafeno.....	21
Figura 6 -	Formação das Bandas eletrônicas de energia.....	23
Figura 7 -	As quatro possíveis bandas eletrônicas a 0K.....	23
Figura 8 -	Semicondutor intrínseco cristal de silício puro.....	24
Figura 9 -	Dispositivos dopados com B ou N (a)zzGNR e (b) zzPGNR, em dourado as posições onde foram realizadas as dopagens.....	26
Figura 10 -	Eletrodos (Esquerda e Direita) de Carbyne do tipo Polyynes e a região de espalhamento tem cada 4 átomos de Carbono com comprimento de 5Å, totalizando um sistema com 16 átomos de Carbono. Os Carbynes de cada lado (Junção Molecular) estão separados por uma distância d_n ($2\text{Å} \leq d_n \leq 4\text{Å}$)	51

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1:	Estrutura de Banda para o zzGNR em (a) Puro, (b) Boro e (c) Nitrogênio.....	32
Gráfico 2:	Densidade de Estado para o zzGNR em (a) Puro, (b) Boro e (c) Nitrogênio.....	33
Gráfico 3:	HOMO e LUMO para o zzGNR em (a) Puro, (b) Boro e (c) Nitrogênio.....	36
Gráfico 4:	Curva I-V para o zzGNR_puro, dopado com Boro ou Nitrogênio.....	37
Gráfico 5:	Curvas de condutância, FN e LM (1) e (2) zzGNR_puro; (3) e (4) zzGNR_Boro; (5) e (6) zzGNR_Nitrogênio.....	39
Gráfico 6:	Curvas de condutância, FN e LM (1) e (2) zzGNR puro; (3) e (4) zzGNR_Boro; (5) e (6) zzGNR_Nitrogênio.....	40
Gráfico 7:	Estrutura de Banda para o zzPGNR em (a) Puro, (b) Boro e (c) Nitrogênio.....	41
Gráfico 8:	Densidade de Estado para o zzPGNR em (a) Puro, (b) Boro e (c) Nitrogênio.....	42
Gráfico 9:	Energia dos Orbitais moleculares HOMO e LUMO para a região central (a)zzPGNR_PURO e (b)zzPGNR_BORO e (c)zzPGNR_Nitrogênio.....	44
Gráfico 10:	HOMO e LUMO para o zzPGNR em (a) Puro, (b) Boro e (c) Nitrogênio.....	45
Gráfico 11:	Curva I-V para o zzPGNR puro, dopado com Boro ou Nitrogênio.....	46
Gráfico 12:	Curvas para a junção de zzPGNR puro (1) condutância, (2) FN e LM...	48
Gráfico 13:	Curvas para a junção de zzPGNR_Boro (1) condutância, (2) FN e LM .	48
Gráfico 14:	Curvas para a junção de zzPGNR_Nitrogênio (1) condutância, (2) FN e LM.....	49
Gráfico 15:	Curva (a) I-V _e e (b) G-V _e para sistemas, onde $2\text{Å} \leq d_n \leq 4\text{Å}$. Comportamento de Chaveador (até 0.5V e 0.6V) e FET (para $V_e > 0.5V$).....	51
Gráfico 16:	OMFs para os sistemas com d_n igual a 2.1Å, 3.1Å e 4Å sob voltagens 0V e 0.9V. (a) HOMO e (b) LUMO.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GNRs	Nanofitas de grafeno
armGNR	Nanofita de grafeno armchair
zzGNR	Nanofita de grafeno Zigue – Zague
nm	Nanômetros
Å	angstrom
C	Carbono
B	Boro
N	Nitrogênio
PGNR	Phagrafeno Nanoribbon
zzPGNR	Phagrafeno Nanoribbon Zigue-Zague
TI	Isolante topológico
RTD	Diodo túnel ressonante
FET	Transistor de Efeito de campo
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
FGNE	Função de Green de Não equilíbrio
LDA	Aproximação Local de Densidade
DOS	Densidade de Estado
TVS	Tensão de Transição
TEC	Transistor de efeito de campo
SWNTs	Single-wall carbono nanotubes
MWNTs	Multi-wall carbono nanotubes
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
AFM	Microscópio de força atômica
v_d	Velocidade média do elétron
μ_e	Mobilidade eletrônica
E	Campo
θ	Condutividade
$ e $	Carga absoluta do elétron
n	Número de elétrons livres
eV	eletrovolts
T	Temperatura

K	kelvin
E_f	Energia de Fermi
EXC [ρ]	Energia de Correlação de Câmbio
PZ	Perdew-Zunger
DZP	Dupla polarização
pm	Pico metro
DWNT	double-wall carbono nanotubes
FN	Fowler-Nordheim
LM	Lauritsen – Millikan

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos.....	15
1.1.2	Justificativa.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Eletrônica.....	16
2.1.1	Nanotecnologia.....	17
2.2	Nanomateriais.....	17
2.2.1	Nanotubos de Carbono.....	18
2.2.2	Grafeno.....	19
2.2.3	Phagrafeno.....	20
2.3	Dopagem em materiais.....	21
2.3.1	Dopagem em semicondutores.....	21
2.4	Propriedades elétricas dos materiais.....	21
2.5	Semicondutores Intrínsecos.....	23
2.6	Semicondutores Extrínsecos.....	24
3	METODOLOGIA	25
4	RESULTADOS E DISCURSSÕES	31
4.1	Propriedades Eletrônicas para o zzGNR puro e dopado.....	31
4.1.1	Estrutura de Banda.....	31
4.1.2	Transmitância e Densidade de Estado (DOS).....	32
4.1.4	Orbitais moleculares HOMO e LUMO.....	33
4.2	Propriedades de Transporte eletrônico nos zzGNR puro e dopado.....	36
4.2.1	Curva I-V, Condutância, Plot FN e LM.....	36
4.3	Propriedades Eletrônicas para o zzPGNR puro e dopado.....	39
4.3.1	Estrutura de Banda.....	39
4.3.2	Transmitância e Densidade de Estado (DOS).....	40
4.3.3	Orbitais moleculares HOMO e LUMO.....	41
4.4	Propriedades de Transporte eletrônico nos zzPGNR puro e dopado.....	44
4.4.1	Curva I-V, Condutância, Plot FN e LM.....	44
5	CONCLUSÃO	50
6	TRABALHOS FUTUROS	51
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

APENDICE A – Artigo completo em Evento nos Anais do 72º Congresso Anual da ABM Week 2017, 3ª Ed., São Paulo. Anais do Congresso Anual da ABM, p. 570-581, 2017.	57
APENDICE B – Artigo publicado na <i>Journal of Applied Physics</i>	58
APENDICE C – Resumo Publicado no <i>Workshop on Renewable Energy sources and nanotechnology (WREN 2017)</i>	59
APENDICE D – Artigo colaborador publicado na <i>Journal of Nanomedicine and Nanoscience (JNAN)</i>	60
APENDICE E – Artigo Aceito na <i>Applied Surface Science 2019</i>	61
APENDICE F - Resumo no XXXIV EFNNE 2019	62

1 INTRODUÇÃO

A folha hexagonal de grafeno 2-D foi observada pela primeira vez em 1962, mas somente em 2004 foi descoberta por K. Novoselov *et al.* que ganhou o Prêmio Nobel de Física do ano de 2010. (NOVOSELOV *et al.*, 2004; NOVOSELOV, 2011). Essa descoberta abriu uma alternativa promissora para dispositivos que atualmente são baseados em silício (GEIM; NOVOSELOV, 2007; SCHWIERZ, 2010) devido à sua eletrônica peculiar com dois átomos em sua célula unitária, cujo comprimento de ligação é $1,42\text{Å}$, apresentando um comportamento semicondutor de gap zero, devido à sua condução e bandas de valência se encontram nos pontos de Dirac na borda da primeira zona de Brillouin, bem como propriedades de transporte descritas pela equação de Dirac sem massa. (NETO *et al.*, 2009), porém, esse comportamento semicondutor de gap zero dificulta a fabricação direta de dispositivos de efeito de campo úteis para aplicações em circuitos digitais, tornando-os ainda incapazes de competir com as tecnologias de silício. (IANNACCONE *et al.*, 2009). Outra característica adversa dos dispositivos baseados em grafeno é seu comportamento elétrico ambipolar, que impede o desenvolvimento de uma arquitetura lógica complementar (NAKADA *et al.*, 1996; FUJITA *et al.*, 1996; NIIMI *et al.*, 2005).

Uma maneira de induzir uma lacuna de energia na chapa de grafeno 2-D é reduzir sua dimensão lateral (largura) através do confinamento de elétrons que modifica a estrutura eletrônica do grafeno quando é cortado por litografia em nanofitas, podendo ser inserido ou passivado com hidrogênio nas extremidades, pois essa parece ser uma das configurações mais estáveis sendo referidos como tiras estreitas de grafeno quase 1-D ou também chamados de nanofitas de grafeno (GNRs) (BREY; FERTIG, 2006).

Quando os GNRs são cortados a partir de uma única camada de grafeno, suas bordas geralmente consistem em uma combinação de regiões com uma geometria poltrona (armGNR) e em zigue-zague (zzGNR). Se uma fita é exclusivamente limitada por uma dessas bordas, ela é definida como armGNR ou como zzGNR. Outra maneira é o bloqueio de Coulomb, originado pela rugosidade nas bordas das fitas (NIIMI *et al.*, 2006; KOBAYASHI *et al.*, 2005; SOLS; GUINEA; NETO, 2007).

Durante o processo de formação da folha de grafeno 2-D, pode-se obter um padrão de poltrona ou zigue-zague, mas essa diferença ocorre apenas quando escolhe-se aumentar a largura do grafeno com um tamanho $<50\text{ nm}$ (NAKADA *et al.*, 1996; FUJITA *et al.*, 1996) GNRs até uma largura de 10 nm podem ser fabricados com sucesso. Para o zzGNR, o

intervalo de banda ainda será zero, enquanto que na poltrona (armGNR), o intervalo de banda será diferente de zero, considerando sem efeito de rotação. Caso contrário, não há nenhuma diferença, somente a nível nano, ao longo de duas direções diferentes da borda (poltrona e ziguezague). (MELINDA et al., 2007; HAN; OZYILMAZ; ZHANG, 2007; SON; COHEN; LOUIE, 2006). Son et al. com base em cálculos de polarização de spin sugeriram que zzGNRs primitivos são semicondutores, com uma abertura de banda como resultado da presença de estados de borda, que são ordenados ferro magneticamente, mas acoplados antiferro magneticamente entre si. (LI et al., 2012).

No entanto, sabe-se que as propriedades eletrônicas de um GNR são sensíveis à sua largura, arestas e sua passivação, adsorção de moléculas, campo elétrico externo, bem como defeitos estruturais / químicos, podendo desempenhar um papel crucial nas propriedades de transporte (BAI et al., 2010; CHAUHAN; SRIVASTAVA; SHRIVASTAVA, 2014). Além disso, as propriedades eletrônicas dos zzGNRs podem ser efetivamente funcionalizadas através de lacunas, defeitos topológicos, adsorção, dopagem (substituição), funcionalização química e junções moleculares. (LIU et al., 2014; ORGANOV et al., 2015).

As propriedades eletrônicas dos GNRs também são fortemente afetadas quando dopadas com B e N, levam à transição de metal para semicondutor, quebram a degenerescência polarizada do transporte, podem injetar elétrons ou orifícios, alterando suas propriedades eletrônicas e de transporte. A condutância de GNRs dopados depende fortemente da proporção e da posição da impureza. Entretanto, a influência de diferentes locais de dopagem nas propriedades eletrônicas dos GNRs com bordas em zigue-zague recebeu pouca atenção (LIU et al., 2014).

Organov *et al* (ORGANOV et al., 2015) descobriram a folha 2-D de Phagrafeno que apresenta defeitos topológicos (anéis de carbono 5 e 7) na estrutura geométrica hexagonal da folha 2-D de grafeno com cones de Dirac distorcidos na primeira zona de Brillouin e comportamento semicondutor de gap zero. Posteriormente, Silva Jr *et al* (2018, p. 084303) investigaram as propriedades eletrônicas e de transporte do zinco-zinco Phagrafeno NanoRibbon (zzPGNR), que apresentavam comportamento isolador topológico (TI) e diodo de túnel ressonante (RTD), enquanto o zzGNR apresentava comportamento metálico e transistor de efeito de campo (FET). (MARCONCINI et al., 2009)

Motivados pelo recente progresso experimental e teórico nessa área, realizamos via teoria funcional da densidade sem rotação combinada com o cálculo da função de Green

(DFT / NEGF) sem equilíbrio para investigar o efeito do dopagem com átomos de N e B substitutiva isolada em vários locais nas estruturas de banda eletrônica, densidade de estados (DOS), propriedades de transporte e espectroscopia de tensão de transição (TVS) do zzPGNR com bordas terminadas em hidrogênio, que foram comparados com os resultados dezzGRN e zzPGNR em seu estado puro, ou seja, apenas composto com átomos de carbono (ISLAM et al., 2014; HOU et al., 2012; JOUCKEN et al., 2012; CHAVES; VALADARES; ALVES, 2005) .

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar as propriedades eletrônicas e de transporte elétrico em Grafeno e Phagrafeno em seu estado puro e dopado com átomos de Boro ou Nitrogênio com auxílio da simulação computacional usando a metodologia DFT juntamente com o NEGF baseados em Física Molecular e com os resultados verificar que aplicabilidade em dispositivos eletrônicos essas junções terão. Para isso serão usados o Pacote SIESTA, TRANSIESTA, INELÁSTICA e o software AVOGRADO que fornecem resultados próximos aos experimentais.

1.1.2 JUSTIFICATIVA

Neste projeto o tema escolhido para investigação é de fundamental importância para a utilização desses materiais 2-D a base de grafeno e phagrapheno nanofitas na construção de dispositivos eletrônicos. Basicamente, existem poucos trabalhos que estão relacionados sobre o novo alótropo do grafeno que é o phagrapheno propriedades eletrônicas do phagrapheno. Dessa forma, pretendemos realizar cálculos computacionais para investigar as propriedades de transporte eletrônico das junções a base de grafeno e phagrapheno nanofitas dopado com N e B afim de, fazermos uma comparação entre as propriedades apresentadas sejam elas semelhantes ou diferentes em ambos os sistemas. Assim, o tema é atual e tem forte impacto sobre a sociedade tecnológica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Eletrônica

Nos Estados Unidos no início século XX foi desenvolvido por Lee De Forest a primeira válvula de tríodo como mostra a Figura 1. A partir desses dispositivos tornou-se possível a amplificação de sinais elétricos propiciando o desenvolvimento de dispositivos em escalas menores sustentados por pilhas e baterias. O seu uso foi de suma importância para os computadores da primeira geração como o ENIAC (*Electronic Numerical Integrator and Computer*) que era constituído por 18.000 válvulas, 1500 relés e 70.000 resistores aproximadamente, porém logo as desvantagens da utilização das válvulas foram evidenciadas como: o alto consumo de energia chegando a consumir cerca de 150 Kwatts/h, os tubos de vidro por onde transitavam os elétrons eram grandes e frágeis, além grande dissipação de energia motivada pelas altas temperaturas requeridas para a emissão de elétrons. (BRINKMAN; HAGGAN, 1997), esses motivos levaram ao desenvolvimento de um novo tipo de dispositivo chamado de Transistor.

Em 1948, buscando alternativa para a substituição das válvulas e o melhoramento do ENIAC, os físicos W. Shockley, W. Brattain e J. Bardeen dos laboratórios da *Bell Telephone* revolucionaram o setor da eletrônica envolvendo o transistor de junção bipolar quando estudavam a condução elétrica em semicondutores adicionando duas folhas de ouro separadas por um polímero em contato com um pedaço de germânio construídas sobre uma base de metal, esse trabalho lhes rendeu o prêmio Nobel de física de 1956. (SWART, 2008).

Figura1- Válvula de tríodo.



Fonte: FAZANO, C. Idade do elétron 100 anos de progresso na eletrônica¹

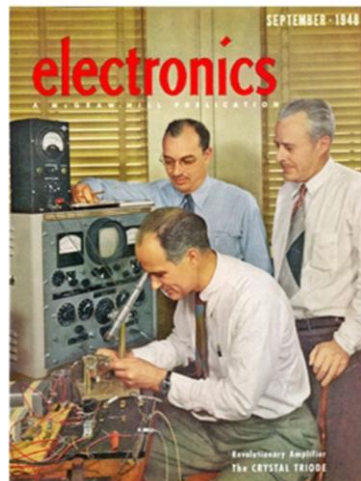
¹ Disponível em: <http://www.fazano.pro.br/port04.html>. Acessado em: 30/08/2019.

2.1.1 Nanotecnologia

Os avanços na ciência têm chegado até a escala nanométrica permitindo a construção de dispositivos para auxiliar em tecnologias de diversas áreas como na biológica proporcionando o tratamento de doenças, no setor da eletrônica permitindo a miniaturização de dispositivos, como transistores acompanhado do aumento do processamento de dados e sua eficiência.

Norio Taniguchi em 1974 definiu nanotecnologia como: “Consiste principalmente no processo de separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou uma molécula” (TANIGUCHI,1974; SAH, 1988). Porém essa revolução tecnológica em pesquisas com escala cada vez menores se deu com a invenção do transistor em 1947 por J. Bardeen idealizado anteriormente por J. E. Lilienfeld como transistor de efeito de campo (TEC) (HANDY, 2008), ver Figura 2. Esse período trouxe novas perspectiva no campo da Física da matéria condensada e principalmente na ciência dos materiais com a busca pelo entendimento das propriedades dos nanomateriais.

Figura 2- Invenção do transistor em 1947



Fonte: Capa da revista "Electronics Magazine", de setembro, 1948.²

2.2 Nanomateriais

Com a evolução da sociedade e das necessidades humanas a ciência também acompanhou esse progresso. A Ciência dos Materiais tem tido um papel fundamental nas revoluções científicas com o desenvolvimento e descoberta de novos materiais permitindo a realização de muitos projetos antes utópicos utilizando os chamados nanomateriais que

²Disponível em: <https://www.computerhistory.org/siliconengine/invention-of-the-point-contact-transistor/>. Acesso em: 30/08/19.

possuem propriedades significativas em consequência de sua grande área superficial o que aumenta a sua reatividade em comparação com a sua maior forma (MENG *et al.*, 2008) a exemplos desses nanomateriais temos os Nanotubos de carbono (KROTO *et al.*, 1985) Grafeno e o Phagrafeno (IIJIMA, 1991) que apresentam propriedade elétricas, óticas, térmicas e mecânicas formidáveis para as mais diversas aplicações.

2.2.1 Nanotubos de Carbono

Após a descoberta dos Fullerenos em 1985 (DAI, 2002) os Nanotubos de carbono surgiram trazendo grande expectativa para pesquisadores quanto as suas propriedades. Sua descoberta é atribuída o pesquisador IIJIMA em 1991 que visualizou o material carbonoso através do microscópio eletrônico de transmissão (MET) produzido pelo método de descarga por arco (FU *et al.*, 2002).

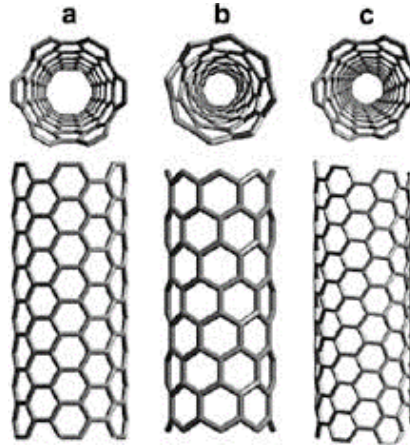
De acordo com o seu número de camada os Nanotubos de carbono podem ser de parede simples (single-wall carbon nanotubes – SWNTs) ou múltipla (multi-wall carbon nanotubes – MWNTs), as suas propriedades são de grande interesse logo, esse nanomaterial têm sido aplicado em diferentes tipos de dispositivos, como emissores de elétrons, transistores, sensores de gases e sensores biológicos, pontas para microscópio de força atômica (AFM), também servem como elementos de reforço formando compósitos com excelentes propriedades mecânicas quando inseridos em matrizes de materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos (COLLINS; AVOURIS, 2002).

Uma forma de potencializar o uso dos Nanotubos e através da sua funcionalização que é realizada através das suas pontas e paredes sendo essa uma forma de torna esse nanomaterial hidrofílico permitindo assim sua interação com moléculas orgânicas e biológicas, principalmente os nanotubos do tipo SWNT (camada simples) DWNT e MWNT que possuem uma vasta gama de propriedades físico-químicas (ZHAO *et al.*, 2004) .

Os Nanotubos de carbonos são folhas de Grafeno na forma cilíndrica e a sua geometria é composta por átomos de carbono organizados em uma rede hexágona com hibridização sp^2 em que existem 4 elétrons de valência para cada átomo de carbono são considerados estruturas cristalinas periódicas 1-D que dependem do índice de Hamada (M,N) que definem a direção do vetor quiral caracterizando o nanotubos como armchair, quiral ou zigzague. A espectroscopia Raman ressonante permitiu um grande avanço nos estudos dessas propriedades eletrônicas desses materiais, pois é caracterizado por vários picos, sendo que relacionado a cada um deles existe uma grande riqueza de fenômenos agregados à estrutura eletrônica e

vibracional dos nanotubos assim como as técnicas de absorção e emissão ótica (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2001), ver Figura 3.

Figura 3- Nanotubos de carbono (a) armchair (b) zigzag e (c) quiral



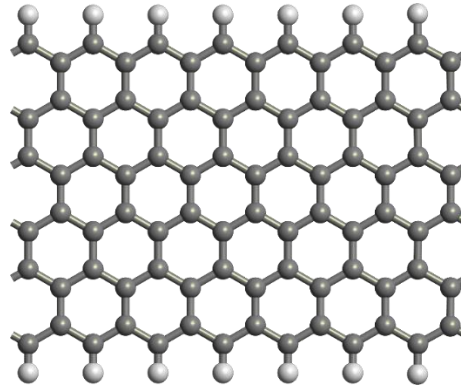
Fonte- MARTINEZ e ZARAGOZA, 2014.

2.2.2 Grafeno

O Grafeno, um dos mais recentes alótropos do carbono são folhas individuais do grafite que são estruturas onde cada átomo de carbono com hibridização sp^2 liga-se a três outros átomos que formam folhas bidimensionais, com três camadas, como mostra a Figura 4. O grafeno foi isolado e caracterizado pela primeira vez em 2004 por A. Geim e K. Novoselov, da Universidade de Manchester sendo obtido através de várias etapas de *peeling* de um pedaço de grafite, com o auxílio de uma fita adesiva, trabalho que rendeu o prêmio Nobel de Física de 2010 (ADETAYO; RUNSEWE, 2019). Atualmente o maior desafio para a síntese de grafeno está na sua produção em grande escala com qualidade estrutural e com controle de número de camadas dos vários métodos utilizados, a exfoliação do grafite, é a alternativa que apresenta melhor qualidade em sua produção (ARESHKIN; GUNLYCKE, 2007).

O Grafeno em seu estado puro apresenta elevada condutividade elétrica (≈ 20.000 S/cm) e térmica (≈ 5.000 W/mK) em consequência a sua alta mobilidade de elétrons com faixa de magnitude maior do que a do silício para uma aplicação como um transistor essa natureza limita a taxa de on/off para um dispositivo eletrônico (TANG et al., 2013). Logo uma forma encontrada para induzir a formação de um gap na estrutura de banda do Grafeno é reduzindo a sua dimensão lateral inserindo hidrogênios em suas bordas passando assim de 2-D para 1-D o que proporciona novas propriedades ao material (NAKADA et al., 1996) sendo chamadas de Nanofitas e são obtidas cortando as folhas do grafeno e inserindo hidrogênios em suas extremidades (HAN et al., 2007; LIU et al., 2017).

Figura 4- Grafeno



Fonte- Elaborado pelo Autor do trabalho

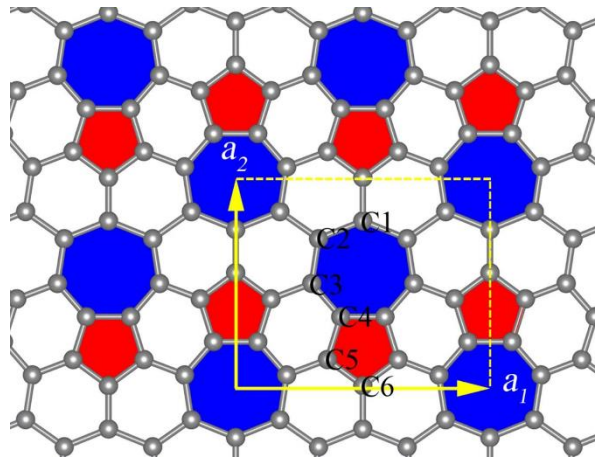
2.2.3 Phagrafeno

Apresentando uma estrutura formada por 5-6-7 anéis de átomos de carbono, um novo alótropo de carbono foi proposto em 2015 por Organov com o auxílio do algoritmo evolutivo *ab initio* USPEX (*Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography*) e sua forma estável foi comprovada sendo classificado de acordo com as suas cadeias em quiral, zigzag e armchair, ver Figura 5.

Alguns trabalhos como o de LUO *et al* (2001, p. 3335) descreveram que o PGNR com borda mista (poltrona e zigzag) é um semicondutor com uma bandgap direta mais ampla ($E_{\text{gap}} = 0.69\text{eV}$) e a presença de boro (B), nitrogênio (N) e BN em muitas posições pode aumentar ou diminuir o bandgap em comparação com o PGNR intrínseco. E segundo PODLIVAEV e OPENOV (2016, p. 185-189) relataram que o zzPGNR exibe comportamento metálico, porque a banda de energia passa através do nível de Fermi (ε_F) onde o DOS de spin up e spin down é assimétrico, o que também revela caráter magnético deste sistema.

O chamado Phagrafeno possui características como alta mobilidade de elétrons por seu cone de Dirac distorcido na primeira zona de Brillouin em consequência a sua geometria, nele os elétrons se comportam de forma semelhante a partículas sem que a massa que viaja com velocidade, dependa da direção, sendo essa uma das características que o diferencia do Grafeno, No entanto, assim como o Grafeno em seu estado puro, o Phagrafeno também possui limitações para aplicação na Nanoeletrônica, pois não apresenta gap em sua estrutura de banda. Um dos meios encontrados para a sua funcionalização é a hidrogenização das suas bordas transformando-o em nanofitas passando também de material 2-D para 1-D (Silva Jr *et al.*, 2018).

Figura 5-Geometria do Phagrafeno



Fonte-(OGANOV *et al*, 2015).

2.3 Dopagem em materiais

Atualmente, para se obter uma gama de propriedades de um mesmo material ou até mesmo aperfeiçoar as existentes, fazem-se uso da dopagem, que consiste em adicionarmos um defeito na matriz ou com o acréscimo de um átomo ou sua retirada, que podem ser classificados em: lacunas; auto-intersticial; substitucional e intersticial, porém para se realizar esse procedimento de dopagem devemos observar alguns aspectos: (I) fator do tamanho atômico; (II) estrutura cristalina; (III) eletronegatividade e (IV) valência (CALLISTER JR, 2016).

2.3.1 Dopagem em semicondutores

O controle das características dos semicondutores em relação a sua condução elétrica permite a sua aplicação em componentes eletrônicos como transistores, LEDs, diodos, etc... O processo de dopagem em semicondutores é realizado a partir de uma pequena introdução de determinadas impurezas que afetam o seu comportamento elétrico podendo ser dopantes do tipo N (doador) ou do tipo (P) receptor (CRUZ; JUNIOR, 2008).

Um semicondutor tipo-P é fabricado através da adição de um átomo geralmente trivalente com 3 elétrons na camada de valência como no caso do Boro quando substitui um carbono (tetravalente) na estrutura do Grafeno gera um excesso de cargas positivas (lacunas) pois, somente 3 elétrons do carbono realiza ligação covalente restando um quarto elétron e um semicondutor tipo-N é obtido com a dopagem de um átomo pentavalente, ou seja, com 5 elétrons na camada de valência como o Nitrogênio gerando um excesso de cargas negativas (SEENITHURAI *et al.*, 2013).

2.3.2 Propriedades elétricas dos materiais

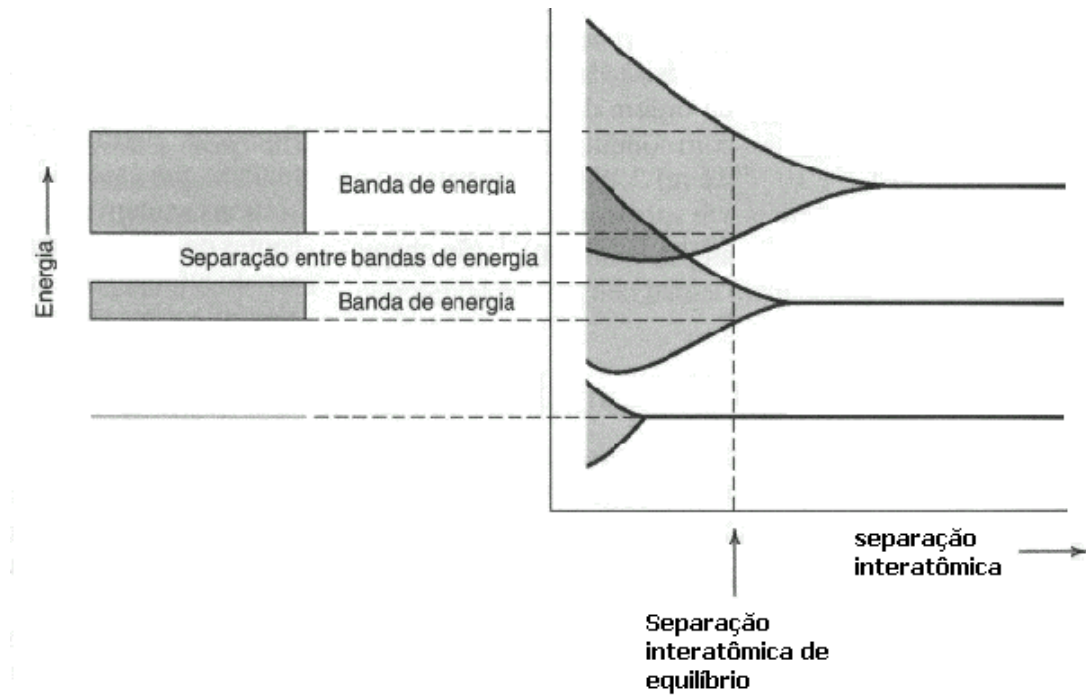
Uma das mais importantes características elétricas dos materiais sólidos é a facilidade de transmitir uma corrente elétrica, sendo essa o resultado do movimento de elétrons de forma ordenado em resposta as forças atuantes em consequência do campo elétrico externo aplicado. No entanto, dentro de uma estrutura eletrônica nem todos elétrons participam da condução, o número de elétrons disponíveis está diretamente ligado aos níveis energéticos ocupados, segundo os trabalhos do pesquisador, Schimidt. (D'AJUZ *et al.*, 1987) a condutividade elétrica é tomada para categorizar a natureza elétrica de um determinado material podendo esses ser classificados como: condutores, semicondutores e isolantes sendo a condutividade dos metais na ordem de $10^{-7}(\Omega.m)^{-1}$, para os isolantes entre $(10^{-10}$ e $10^{-20} (\Omega.m)^{-1}$) e semicondutores entre $(10^{-6}$ e $10^4 (\Omega.m)^{-1}$).

Em uma estrutura cristalina com a aproximação de vários átomos, os seus elétrons sofrem interações dos átomos vizinhos formando as bandas eletrônicas de energia que iniciam com os níveis mais externos que são também chamados de camada de valência e para os níveis mais próximos ao núcleo, não ocorre a formação de bandas no espaçamento de equilíbrio (SCHIMID, 1979) , ver Figura 6

Para sólidos a 0K são possíveis quatro estruturas de bandas eletrônicas e a energia do mais alto estado ocupado a 0K é chamada de Energia de Fermi (ε_F) e somente elétrons acima dessa energia podem ser excitados na influência de um campo elétrico, esses elétrons são chamados de elétrons livres e são eles que participam efetivamente do processo de condução como mostrado na Figura 5 onde temos a formação das bandas eletrônicas para condutores, semicondutores e isolantes(VAN VLACK, 1970)

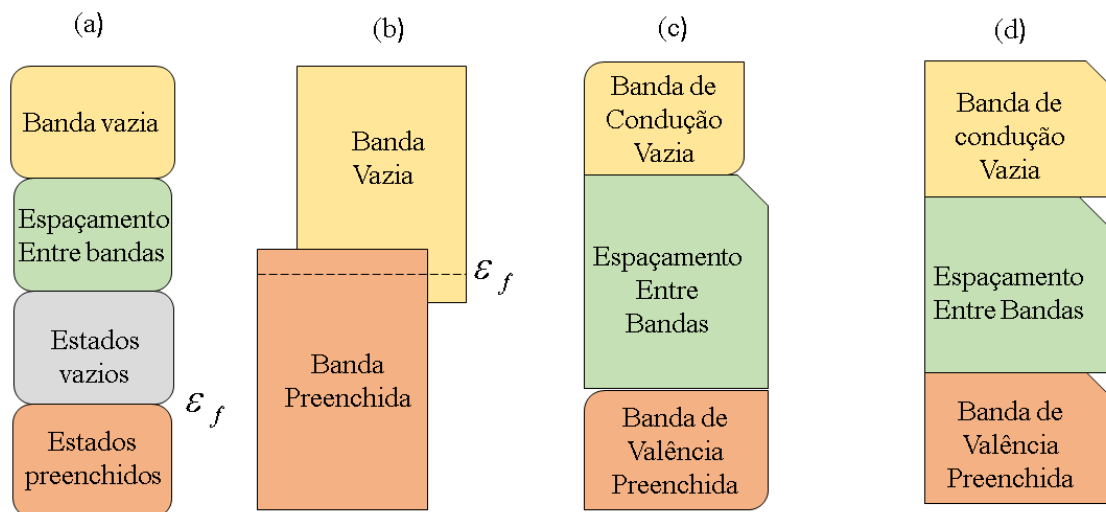
A primeira formação é típica dos materiais metálicos Figura 7(a)em que a camada mais externa é parcialmente preenchida; na segunda formação Figura 7(b) temos uma sobreposição de uma banda vazia para uma banda ocupada e em Figura 7(c) e (b) temos a presença de gap maior para os isolantes do que para os semicondutores, respectivamente ou seja, nesses materiais só ocorrerá condução se um elétron receber a quantidade de energia necessária que é igual a energia do espaçamento entre as bandas (BUBE, 1992)

Figura 6-Formação das Bandas eletrônicas de energia.



Fonte- CALLISTER JR, 2014.

Figura 7- As quatro possíveis bandas eletrônicas a 0K.



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

Devido a carga negativa do elétron, com a influência de um campo elétrico, os elétrons livres aceleram em uma direção oposta à do campo aplicado. O movimento desses elétrons dentro dos cristais sofre variações devido a presença de impurezas, a sua velocidade é dada pela **Eq. 1**:

$$v_d = \mu_e \cdot E \quad (1)$$

Onde v_d é a velocidade média do elétron na direção do campo (E) que depende da mobilidade eletrônica μ_e ($m^2/V.s$) e a condutividade é expressa pela **Eq. 2**:

$$\sigma = n \cdot |e| \cdot \mu_e \quad (2)$$

Onde n é o número de elétrons livres $|e|$ é a carga absoluta do elétron ($1,6 \times 10^{-19}C$) e μ_e a mobilidade dos elétrons, logo a condutividade é proporcional tanto ao número de elétrons livres quanto à mobilidade eletrônica.

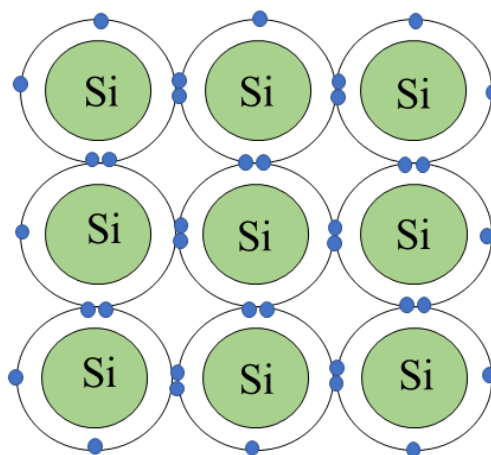
2.3.3 Semicondutores intrínsecos

Os materiais semicondutores possuem propriedades de interesse para a sua utilização mesmo apresentando condutividade menor que a dos metais, pois suas características são muito sensíveis a impurezas. Quando um semicondutor é constituído por um material em seu estado puro é chamado de semicondutor intrínseco, nele a concentração de lacunas é igual a de elétrons livres (PIERRET, 1996). Para esses materiais a energia de excitação de um elétron geralmente é de 2eV a Figura 8 mostra a estrutura de banda eletrônica para esses materiais.

Com a mecânica quântica é possível relacionar o produto das concentrações de lacunas e elétrons em equilíbrio em função da temperatura como é mostrado abaixo na **Eq. 3**:

$$n \cdot p = f(T) \quad (3)$$

Figura 8- Semicondutor intrínseco cristal de silício puro.



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

2.3.4 Semicondutores extrínsecos

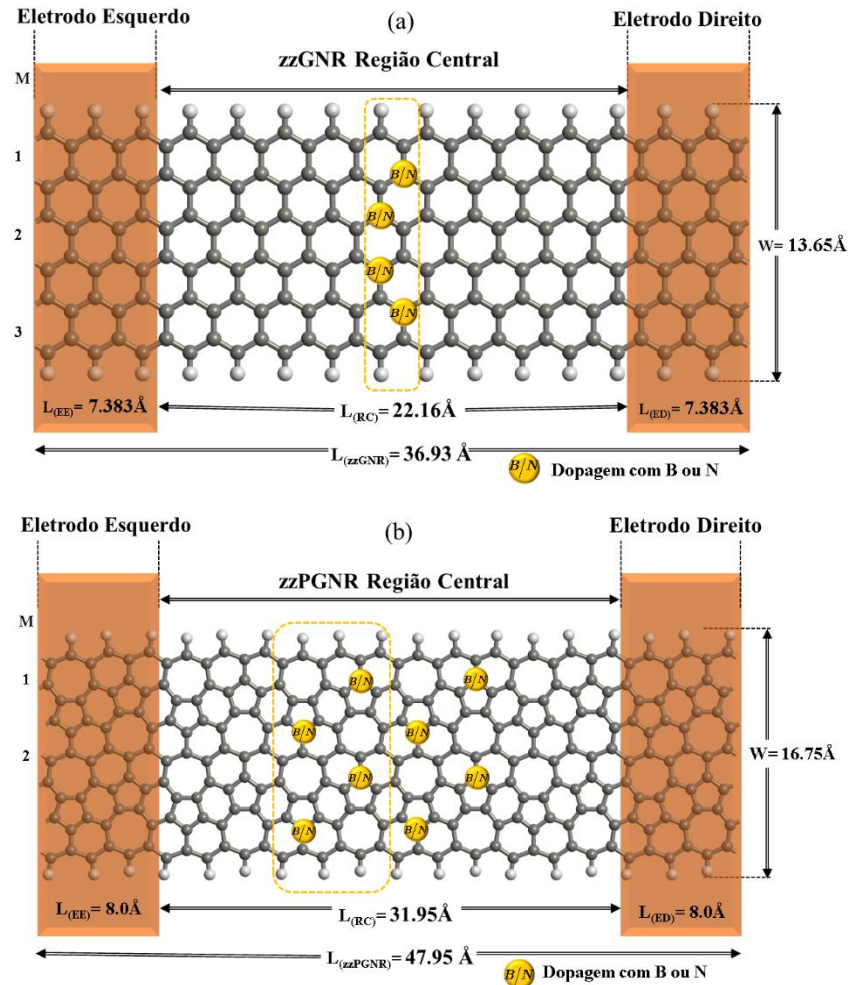
Para semicondutores extrínsecos suas características estão diretamente relacionadas com a concentração de impurezas, e dentro dessa classe de materiais alguns fatores afetam o desempenho dos seus portadores, como a temperatura e a quantidade de dopantes sendo classificados em semicondutores do tipo n e do tipo p (HUMMEL, 2000).

Nos semicondutores do tipo n a condução elétrica é feita através dos seus portadores majoritários (elétrons) e as lacunas são os seus portadores minoritários, é o que acontece quando se introduz um átomo que contém 5 valências como no caso do Nitrogênio, na estrutura cristalina do Phagrafeno. Já para o tipo p realiza-se através das lacunas (portadores majoritários) sendo que os seus elétrons são os seus portadores minoritários como ocorre quando um átomo de Boro substitui um átomo de Carbono na estrutura cristalina do Phagrafeno (SILVA Jr *et al.*, 2018).

3 METODOLOGIA

A construção dos Sistemas fora feita via Software Avogadro, em que foram acoplados eletrodos a região central onde ocorre o espalhamento como mostra a Figura 9.

Figura 9- Dispositivos dopados com B ou N (a) zzGNR e (b) zzPGNR, em dourado as posições onde foram realizadas as dopagens.



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

Tanto o Sistema zzGNR Puro quanto o Dopado possuem a mesma quantidade de átomos em sua estrutura, um total de 126 átomos. Já o Sistema zzPGNR Puro quanto os Dopados possuem 208 átomos no total. Sendo a célula unitária de zzGNR puro e dopado é composta por 14 átomos ($C_{12}H_2$ e $C_8H_2B(ouN)_4$), enquanto que a célula unitária de zzPGNR puro e dopado possui 54 átomos ($C_{48}H_6$ e $C_{44}H_6(ou N)_4$), respectivamente. A região central do dispositivo molecular para o zzGRN e zzPGNR é composta por 10 e 4 réplicas da célula unitária, respectivamente (ver Fig. 9a e b). Para um eixo com 3 coordenadas a direção z é considerada a direção de transporte eletrônico.

Consideramos como ponto de partida a configuração de zzGNR planar (3,3) e zzPGNR (2,2) dos dispositivos moleculares os quais eles foram dopados com B / N nas posições indicadas por bolas amarelas. A Região central dos sistemas zzGRN(3,3) possuem um comprimento de 22.16\AA e seus eletrodos de 7.383\AA e a região central do sistema zzPGRN(2,2) tem comprimento de 31.95\AA e eletrodos de 8.0\AA . As bordas dos sistemas foram hidrogenadas passando assim de material 2-D para 1-D com isso a resistência elétrica será inversamente proporcional, enquanto a corrente elétrica será diretamente proporcional à largura (W) das nanofitas (SILVA Jr et al. ,2018).

A dopagem do tipo substitucional foi utilizada e consiste na remoção dos átomos de C da célula unitária de zzGNR e zzPGNR e o substitui por átomos de B e N realizada de maneira simétrica para que não houvesse o beneficiamento de nenhum dos eletrodos e também sabe-se que o doping aleatório não produz bons resultados em comparação com a dopagem realizada periodicamente (MUKHERJEE; KALONI, 2012; CI et al., 2010; KALONI et al., 2014).

No processo de dopagem observou-se (I) fator de tamanho atômico; (II) estrutura cristalina; (III) eletronegatividade e (IV) valência. Os raios atômicos são aproximadamente de 53pm, 70pm, 85pm e 65pm ($1\text{pm}=10^{-12}\text{m}$) e eletronegatividade de 2.2; 2.55; 2.04 e 3.04 para os átomos de H, C, B, e N, respectivamente. Portanto, o raio atômico dos átomos de B e N têm tamanho próximos ao do C o que facilita a introdução desses átomos em uma variedade de processos de crescimento de Grafeno.

Inicialmente, os cálculos foram realizados para se obter a energia mínima fundamental das estruturas, ou seja, otimizar os sistemas até que todos os átomos estivessem completamente relaxados de maneira que a força máxima em cada sistema seja inferior a $0.05\text{eV} / \text{\AA}$ e com uma energia de corte de $200Ry(1\text{eV} = 0.73Ry)$. A temperatura eletrônica submetida foi de 300K, tolerância de amostragem uniforme de ponto k de Monkhorst – Pack 4.0×10^{-5} e $1 \times 1 \times 100$ necessária em integrações numéricas para a zona eletrônica de Brillouin com condição de contorno periódica para resolver a equação de Poisson.

Os comprimentos da ligação C-C e C-H são respectivamente de 1.4\AA e 1.1\AA . O uso de átomos de B e N na dopagem pode aumentar ou diminuir a diferença nos nanomateriais podendo levar o surgimento de lacunas de até 1eV e a hidrogenação contribui para lacunas de aproximadamente 700meV. As distâncias entre N-C e B-C na estrutura relaxada são quase $1,41$ e $1,49 \text{ \AA}$, respectivamente (ORDEJÓN; ARTACHO; SOLER, 1996).

As propriedades eletrônicas da região central para as estruturas de zzGNR e zzPGNR em seu estado puro e dopados B e N foram obtidas através de cálculos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com a Aproximação da Densidade Local (LDA) para a função da Energia de Correlação de Câmbio EXC [ρ], parametrizada por Perdew-Zunger (PZ), onde o núcleo eletrônico é descrito por pseudopotenciais conservadores de normas de Troullier-Martins e o conjunto de bases atômicas de dupla polarização (DZP) descrevem a expansão da função de onda em termos de funções de propriedades bem conhecidas (base) para C, H e dopantes (B e N) tais parâmetros: DFT / LDA.PZ / DZP foram implementado no pacote SIESTA em $V_e = 0V$ (PERDEW; ZUNGER, 1981).

O pacote SIESTA é atualmente muito usado para fornecer resultados de propriedades eletrônicas de sólidos e moléculas em seu estado fundamental tendo como base o DFT juntamente com os pseudopotencias *ab initio* em conjunto com funções de bases numéricas, através desse pacote pode-se resolver problemas das equações de (KS) usando aproximações LDA e GGA. Os pseudopotencias permitem a utilização de gaussianas projetando as funções de onda dos elétrons assim como a densidade eletrônica de carga (SOLER *et al.*, 2002)⁶²

Posteriormente, as propriedades de transporte foram determinadas pela combinação do DFT/LDA.PZ/DZP com as técnicas de função de Green (NEGF) sem equilíbrio dentro do formalismo de Keldysh (DFT / NEGF) implementado no pacote TranSIESTA. (BRANDBYGE *et al.*, 2002; SAN; BARANAGER; YANG, 2005)⁶³⁻⁶⁴ sob tensão de -3,0V a + 3,0V entre os eletrodos. Para os cálculos de transporte eletrônico, precisamos especificar as duas derivações e a região central / de dispersão, onde as derivações devem ser semi-infinitas, aproximando-se do volume ideal na região distante do centro de dispersão.

A célula unitária está contida na região de espalhamento, incluindo uma parte dos eletrodos dos lados, esquerdo e direito, para que os parâmetros de salto entre o centro de espalhamento e os eletrodos correspondam aos valores entre duas células unitárias adjacentes nos eletrodos.

O formalismo DFT possui alta credibilidade em seus resultados, que se aproximam dos experimentais, substituindo a função de onda por uma densidade eletrônica para minimizar a energia do sistema carbono (ISLAM *et al.*, 2014)²⁴ e faz uso os teoremas de Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham (KS). Está escrito em termos de um pequeno conjunto básico de Slater type orbitais Atômicos $\{|\phi_i\rangle\}$ suas sobreposições $\{S_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle\}$ e uma matriz Hamiltoniana

$\{H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle\}$ onde a diagonal dos Elementos da matriz hamiltoniana $H_{ii} = \varepsilon_i$ são os orbitais atômicos que têm energias de ionização e os outros H_{ij} elementos têm a forma escolhida por Ammeter *et al.* Contudo, os elementos H_{ij} e S_{ij} usados no cálculo têm a forma de ondas planas no espaço k recíproco. Então a equação de Schrödinger pode ser resolvida por meio do método de Kohn-Equações Sham (KS) no formalismo DFT, o que leva as equações autoconsistentes análogas à equação de Hartree-Fock (KOHN; SHAM, 1965).

O DFT distingue-se pela substituição da função de onda por uma densidade eletrônica. Podemos defini-la como ρ :

$$\rho(r) = N \int |\Psi(r_1 r_2 \dots r_N)|^2 d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \quad (4)$$

De acordo com esse formalismo a densidade eletrônica é a probabilidade de encontrar um dos N elétrons em um determinado volume $d^3 r$ na região r , por isso é chamado de funcional e a energia do funcional pode ser descrita como mostra a Equação 2:

$$E[\{\Psi\}] = E[\{\Psi_i\}] + E_{xc}[\{\Psi_i\}] \quad (5)$$

Nessa expressão o funcional é dividido de forma analítica nos termos $E[\{\Psi_i\}]$ e E_{xc} . Os termos “conhecidos” incluem quatro contribuições:

$$E[\{\Psi_i\}] = \frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3 r + \int V(r) n(r) d^3 r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' + E_{ion} \quad (6)$$

Os termos à direita são, em ordem, as energias cinéticas elétricas, as interações de Coulomb binterações entre os elétrons e os núcleos, as interações de Coulomb entre pares de elétrons e as interações de Coulomb entre pares de elétrons núcleos. O outro termo no funcional energético completo, $E_{xc}[\{\Psi_i\}]$ é a correlação de troca funcional, e é definido para incluir toda a quantidade de efeitos mecânicos que não estão incluídos nos termos "conhecidos".

Para podemos calcular uma curva I-V aplicando uma polarização entre os dois eletrodos para gerar uma corrente finita através das junções de zzGNR e zzPGNR puros e dopados, realizamos um cálculo autoconsistente, controlado por um método numérico com tolerância de 1.0×10^{-5} para obtermos os resultados da transmitância para cada voltagem $[T(E, V_e)]$ e para a curva $I - V_e$ onde a transmitância é k-dependente para um dado valor de energia.

A partir do espectro de transmissão, é possível para calcular a corrente em cada Voltagem. A corrente (I) até a região de espalhamento foi calculada usando o método Landauer-Fórmula Buttiker obtida do formalismo do FGNE através do Anderson Hamiltonian (ANDERSON, 1961).

O Hamiltoniano engloba os termos da energia cinética dos núcleos e dos elétrons sendo construído para cada interação do sistema sendo expresso pela Eq. 7.

$$H_M = H_{(EE)} + H_{(RC)} + H_{EE+RC} + H_{RC+ED} + H_{(ED)} \quad (7)$$

Nessa equação H_M é o Hamiltoniano da Molécula, $H_{(EE)}$, $H_{(RC)}$ e $H_{(ED)}$ são os Hamiltonianos respetivamente do eletrodo esquerdo, da região central e eletrodo direito e o acoplamento dos eletrodos com a região central são H_{EE+RC} e H_{RC+LD} .

Para o formalismo NEGF, $[T(E, V_e)]$ o cálculo é realizado após relaxamento molecular aplicando uma tensão externa V_e que varia de -3.0V a 3.0V entre os eletrodos sendo a corrente (I) de um sistema de dois eletrodos é dada pela fórmula de Landauer-Buttiker (LANDAUER, 1957):

$$I = \frac{2e}{h} \int_{\mu_L(V_e)}^{\mu_R(V_e)} T(E, V_e) . dE \quad (8)$$

onde, $\mu_R(V_e)$ e $\mu_L(V_e)$ são os potenciais químicos ou regiões de tensão de energia para os eletrodos (E e D) sob V_e e o espectro ou transmitância de transmissão $[T(E, V_e)]$ para cada polarização (V_e) em função da energia eletrônica E que é dependente de k pode ser calculada por:

$$\begin{aligned} T(E, V_e) &= \text{Trace} \left[\Gamma_1^L(E, V_e) G_C(E) \Gamma_2^R(E, V_e) G_C^+(E) \right] \\ &= \text{Trace} \left[\Gamma_1^L(E, V_e) A_2^R(E) \right] \\ &= \text{Trace} \left[\Gamma_2^R(E, V_e) A_1^L(E) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

Em que, G_C e G_C^+ são funções retardadas e avançadas de Green da região central / de dispersão (canal) e $\Gamma_{1/2}^{L/R} = n \left[\sum_{L/R} - \sum_{L/R}^* \right]$ é a taxa de tunelamento entre o enésimo nível molecular (E_n) com os eletrodos. O funcional de energia dos eletrodos é $\sum_i^{L/R} = \tau_{L/R} g_{L/R} \tau_{L/R}^*$ e

$g_{L/R} = (E - H_{L/R})^{-1}$ é o é a função de Green dos eletrodos e $\tau_{L/R}$ é o acoplamento do Hamiltoniano dos eletrodos (E e D) na região central.

A corrente total é dada por:

$$\begin{aligned}
 I_{total} &= I_{ED} + I_{DE} \\
 I_{ED} &= \frac{e}{L_x} \sum_j \sum_{k_x=0}^{\infty} v_{j,k_x} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_E} \\
 &\quad e \\
 I_{DE} &= \frac{e}{L_x} \sum_j \sum_{k_x=-\infty}^0 v_{j,k_x} T_{k_x} f_{j,k_x}^{\mu_D}
 \end{aligned} \tag{10}$$

Em que o termo I_{total} é a corrente total do sistema; L_x o comprimento da região espalhadora; k_x o vetor na direção do transporte; j o conjunto dos números quânticos; v_{j,k_x} é a velocidade dos elétrons nos estados j ; k_x, T_{k_x} a probabilidade de transmissão dos elétrons nos contatos e $f_{j,k_x}^{\mu_E}$ e $f_{j,k_x}^{\mu_D}$ são as funções de Fermi-Dirac nos contatos E e D.

A função de Fermi-Dirac relaciona a temperatura com o coeficiente de transmissão é definida como:

$$f(E_j) = \frac{1}{e^{-E_j/(k_b T)} + 1} \tag{11}$$

Após os cálculos do transporte eletrônico (Densidade de Estado, transmitância, corrente e condutância versus V_e) utilizamos o Pacote TRANSIESTA, nele é possível determinar os orbitais moleculares de fronteira (OMFs), LUMO e HOMO pelo pacote INELASTICA. Esses Orbitais ou autocanais mostram a contribuição de cada Orbital para a condução devido aos elétrons de valência influenciarem diretamente a estabilidade da região central e são visualizados utilizando o software Avogrado assim como os valores de energia de cada Orbital.

O INELASTICA é um pacote Python para o Pacote SIESTA / TRANSIESTA que utiliza o Hamiltoniano do sistema calculado pelo Pacote TRANSIESTA, onde as funções de onda podem ser projetadas para gerar OMFs da região central (BUTTIKER, 1986; FREDERIKSEN *et al.*, 2007).

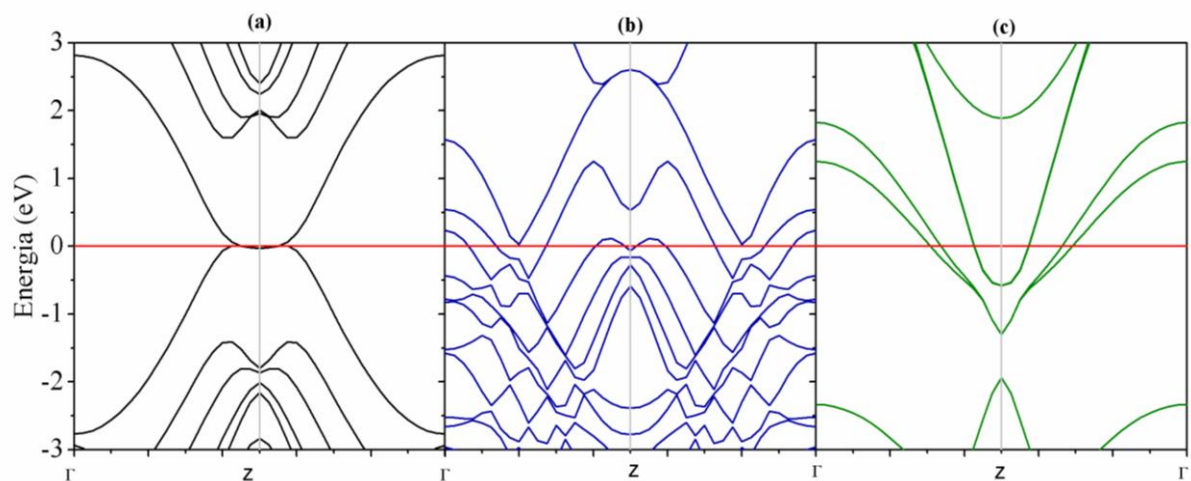
4 RESULTADOS E DISCURSÕES

4.1 Propriedades Eletrônicas para o zzGNR puro e dopado

Os resultados obtidos mostram que quando o Grafeno, tanto puro quanto dopado, quando modelados em uma nanofita reduzindo a uma dimensão (1D) exibem efeitos de quantização ditados pelas condições de contorno fixadas, que podem resultar em: (1) Singularidades de Van Hove nos pontos-k de Dirac (nos vértices dos hexágonos do zzGNR) para a Densidade de Estados (DOS) que só depende da energia e (2) um bandgap dependendo da quiralidade e da largura. Além disso, ao restringir a 1D, a dispersão da zzGNR não é mais linear e, portanto, perde a vantagem inerente da dispersão linear do grafeno. Com uma largura de 13.65Å os sistemas apresentaram um comportamento metálico ou condutor baseado na investigação da sua célula unitária no qual determinamos a estrutura de banda, DOS e transmitância em $V_g = 0V$ via DFT com funcional LDA.PZ e conjunto de base DZP como mostra o gráfico 1.

4.1.1 Estrutura de Banda

Gráfico 1 – Estrutura de Banda para o zzGNR em (a) Puro, (b) Boro e (c) Nitrogênio.



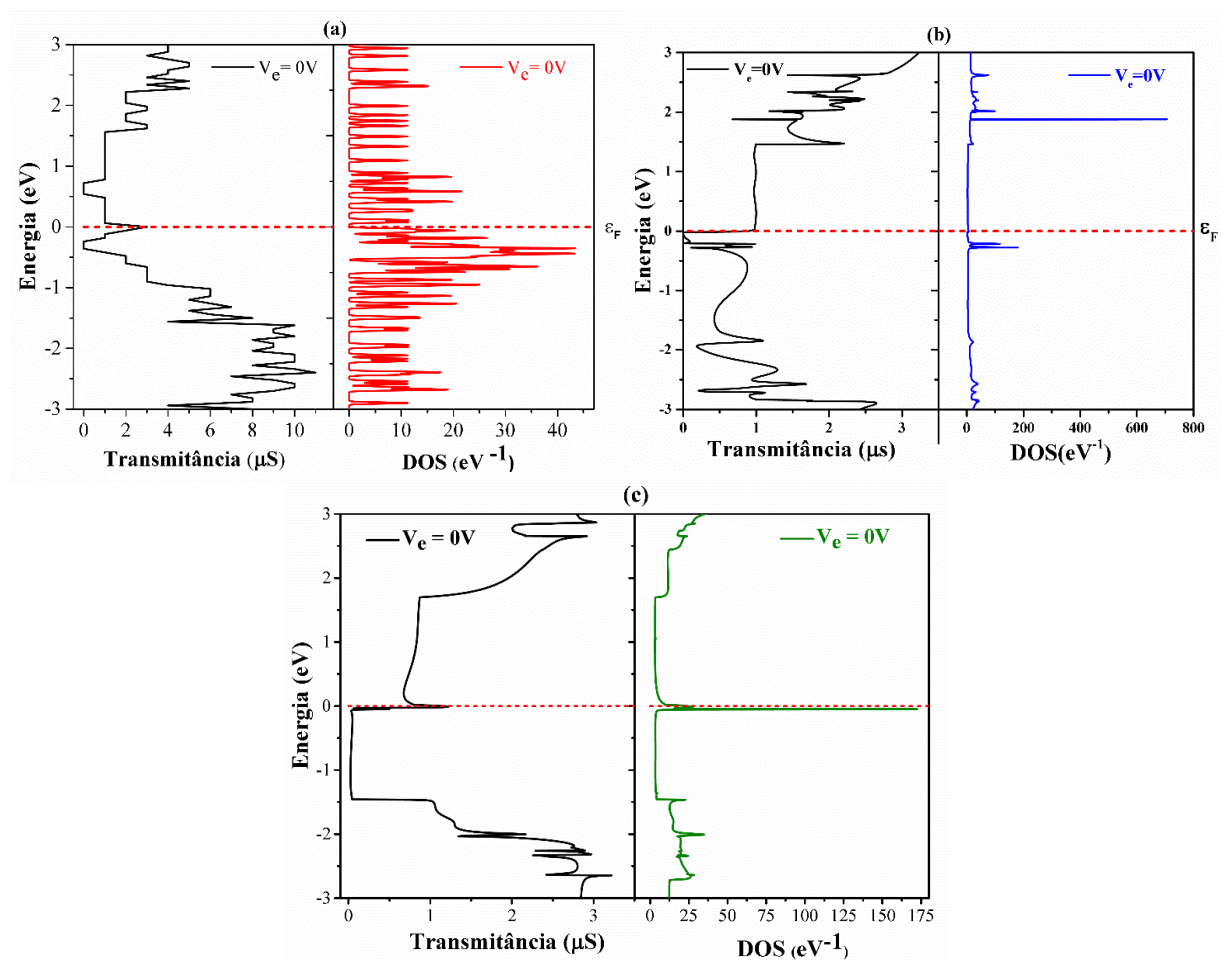
Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

Através do gráfico 1 podemos observar as estruturas de bandas para a célula unitária de zzGNR em seu estado puro e dopado com Boro ou Nitrogênio, respectivamente que foi obtido, alguns pontos são evidentes nesse gráfico que são correspondentes aos pontos de simetria da primeira zona de Brillouin que para o Grafeno é um hexágono, os três pontos são o centro $\Gamma = (0,0)$, um vértice do hexágono $Z = (1)$ e o centro da aresta X , quando entre esses pontos as bandas se cruzam por um número de vezes par, o material é fortemente um metal como no

caso (a) zzGNR_puro, em que não se tem bandgap que é visto quando a condução(LUMO) e valência (HOMO) bandas se cruzam no Nível de Fermi ($\varepsilon_f = 0V$, linha pontilhada vermelha). Um material que assumir valores ímpar é fortemente um isolante topológico, logo para o (b) zzGNR dopado com Boro temos a característica de isolante topológico por que a valência máxima e a condução cruzam o nível de Fermi 5 vezes e temos uma maior densidade de bandas na região do Homo(banda de valência) pelo aumento de lacunas produzida pelo Boro, para o (c) zzGNR dopado com Nitrogênio temos 3 vezes também caracteriza-o como isolante topológico apresentando assim um diferença na propriedade em comparação ao seu estado puro que é observado característica metálica com gap zero nesse dispositivo região do LUMO(banda de condução) apresenta maior densidade de banda pelo excesso de elétrons produzido pela dopagem com Nitrogênio.

4.1.2 Transmitância e Densidade de Estado (DOS)

Gráfico 2– Densidade de Estado para o zzGNR em (a) Puro, (b) Boro e (c) Nitrogênio.



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

O gráfico 2 apresenta a DOS que mostra a intensidade de empacotamento dos níveis de energia de um sistema quântico e Transmitância que é utilizada para categorizar os diferentes tipos atômicos. Portanto, que assim como a Estrutura de Banda, essas são propriedades que mostram qual o tipo de comportamento elétrico tal material apresenta, se condutor, isolante ou semicondutor. No caso do (a) zzGNR_puro é observado que em $\varepsilon_f = 0$ não há bandgap tendo maior densidade para a região do HOMO o que reforça o resultado obtido na Estrutura de Banda, e para o (b) zzGNR dopado com Boro a DOS e sua Transmitância apresentam um pequeno pico abaixo do nível de Fermi, bandas de valência (energias negativas) e de condução (energias positivas) na estrutura da banda não se cruzam, mas apenas a passagem da banda de condução pelo nível de Fermi esse comportamento é em consequência ao átomo de Boro aceita elétrons do zzGNR fazendo aparecer buracos no interior, precisando de alta energia para ionizar a banda de valência (condução). Assim, por possuir ausência de elétrons é classificado com um material semicondutor do tipo p aqui as lacunas são os portadores majoritários e os elétrons são os portadores minoritários. Já para o (c) zzGNR dopado com Nitrogênio tem um grande pico em $\varepsilon_f = 0$ a banda de condução (valência) possui excesso (ausência) de elétrons (lacunas) apresentando um material semicondutor do tipo n aqui os elétrons são os portadores majoritários e as lacunas são os portadores minoritários. Isso ocorre porque o nitrogênio (N) doa elétrons para o zzGNR, pois N faz com que apareçam elétrons livres precisando de pouca energia para ionizar.

No entanto, a degeneração do zzGNR puro no ponto Z (vértice hexágono, isto é, ponto de simetria da primeira zona de Brillouin) é removida quando ocorre a dopagem B ou N nos locais. Como consequência da remoção da degenerescência, a lacuna de zzGNR em seu estado puro é aberta pela dopagem de B ou N logo o comportamento metálico é convertido em semicondutor do P ou N, respectivamente.

4.1.3 Orbitais moleculares HOMO e LUMO

Os orbitais moleculares HOMO (highest occupied molecular orbital) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) para as regiões centrais do zzGNR_puro e dopado com B ou N são mostrados no Gráfico 4 em que foram calculados por meio do pacote INELÁSTICA sendo gerados com $V_e = 0$ e uma superfície de ISO com 0.002 nessa metodologia onde as funções de onda são obtidas da densidade de probabilidade podem ser projetadas para gerar distribuições espaciais dos orbitais moleculares de fronteira (OMFs), HOMOs e LUMOs, com a Linear combinação de orbitais atômicos (LCAO) devido aos elétrons de valência

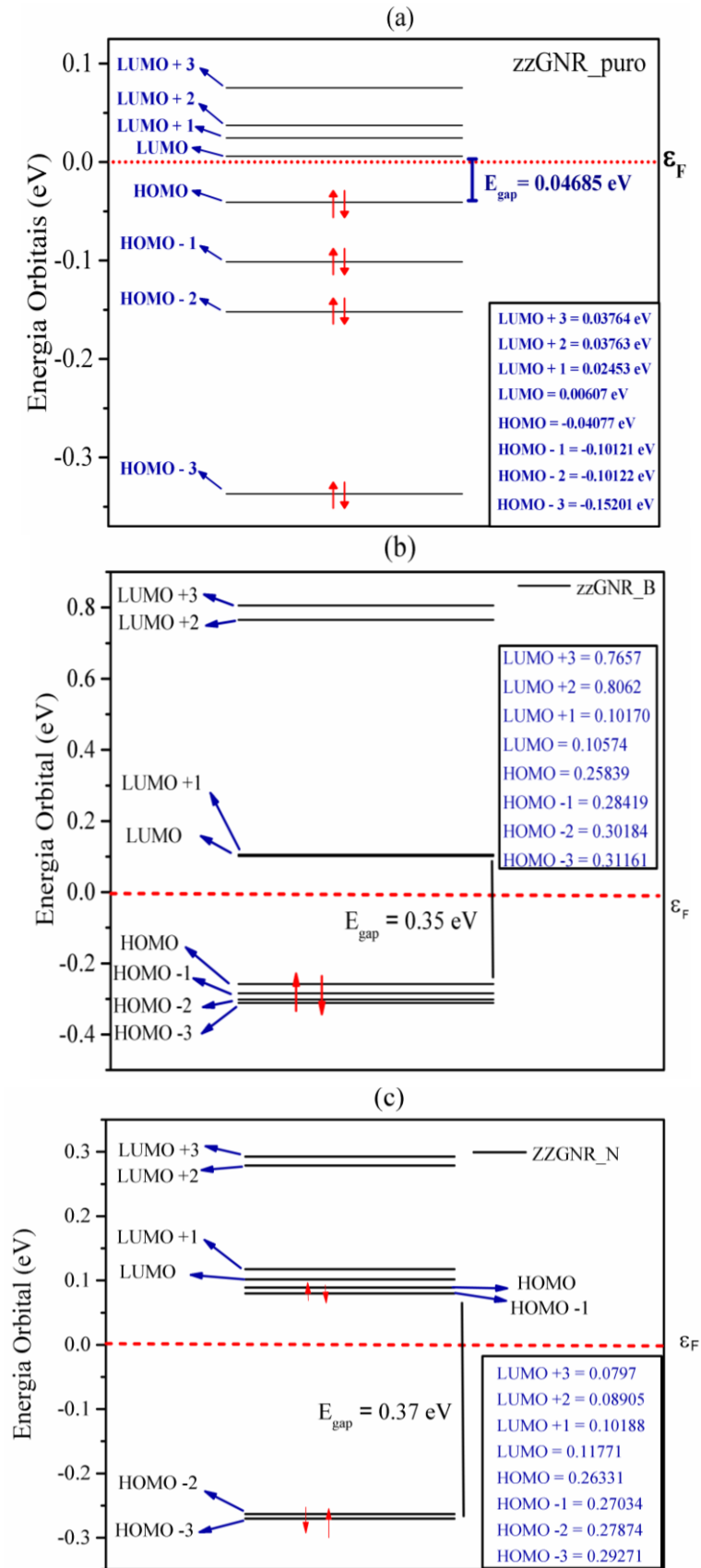
influenciarem diretamente a estabilidade da região central dos sistemas, eles são visualizados com o software Avogrado.

Os resultados dos cálculos mostram que a Energia de gap para a região central do dispositivo zzGNR_puro é aproximadamente $E_{\text{gap}} = 0,047\text{eV}$ como mostra o Gráfico 3(a). Essa energia de gap é calculada através de $E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, ou seja, para o zzGNR_PURO a $E_{\text{gap}} = 0.00607\text{eV} - (-0.04077\text{eV}) \approx 0.047\text{eV}$. Observamos que esse dispositivo tem característica de um material condutor por ter orbitais moleculares (HOMO E LUMO) bem distribuídos em sua região central onde ocorre o espalhamento de elétrons sendo bem localizados na borda em Zigue-Zague (inferior e superior) enquanto que para os dispositivos zzGNR_Boro e zzGNR_Nitrogênio esses orbitais são bem localizados na região central onde foi realizada a dopagem.

No Gráfico 3 (b) temos a energia para a região central de zzGNR_Boro em que podemos verificar que a Energia de gap é de aproximadamente 0.35eV e também há uma sobreposição de orbitais sendo observado através do Gráfico 4(b) que os orbitais que se sobrepõem (LUMO e LUMO +1) tem menor distribuição do que os demais orbitais o que confirma que esses estados estão bem localizados nos HOMOs e deslocalizados nos LUMOs. Portanto, os LUMOs participarão mais do transporte eletrônico devido ao excesso de lacunas na banda de valência por causa da dopagem com átomos de Boro, que possui 3 elétrons de valência atuando como receptor de elétrons e, conseqüentemente, excesso de elétrons na banda de condução permanecendo mais ocupados

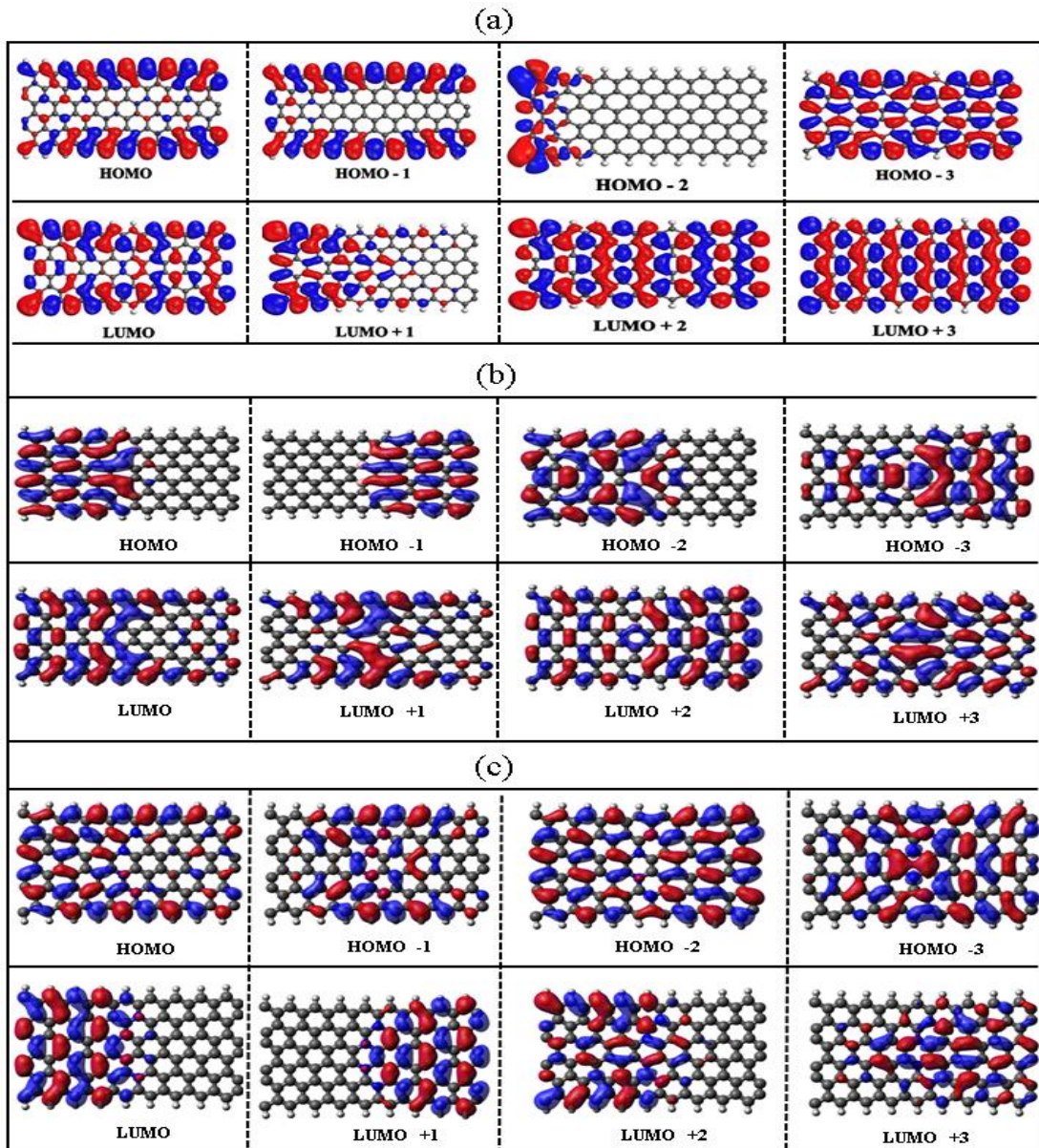
Os resultados mostrados no Gráfico 3 (c) zzGNR_Nitrogênio a energia dos orbitais moleculares em que temos estados deslocalizados em HOMOs e bem localizados em LUMOs. Portanto, os HOMOs participarão mais do transporte eletrônico devido ao excesso de elétrons na banda de valência em consequência a dopagem com átomos de Nitrogênio que possui 5 elétrons de valência atuando como doadores de elétrons e, conseqüentemente, excesso de lacunas na banda de condução permanecendo mais ocupados.

Gráfico 3 - Energia dos Orbitais moleculares HOMO e LUMO para a região central(a) zzGNR_PURO e (b) zzGNR_BORO e (c)zzGNR_Nitrogênio.



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

Gráfico 4 – HOMO e LUMO para o zzGNR em (a) Puro, (b) Boro e (c) Nitrogênio



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

4.2 Propriedades de Transporte eletrônico

Para a obtenção das propriedades de transporte eletrônico foram realizados cálculos considerando a direção Z via DFT/NEGF com o DZP base definida para carbono e hidrogênio implementada no pacote TRANSIESTA sob uma tensão de polarização externa (V_e) variando de -3,0V a + 3,0V em uma etapa de 0,1V para formar as junções moleculares ou dispositivos sem porta.

A corrente (I) resultante quando V_e é aplicado nas junções moleculares (zzGNR) em que mantém os eletrodos (Esquerdo e Direito) em diferentes potenciais eletroquímicos que é

dado por $eV = \mu_L - \mu_R$ que tornam o nível de energia da região central da molécula funcional situadas entre os eletrodos servindo com os canais para o transporte de elétrons. Além da curva I-V foram calculadas as curvas de condutância diferencial $\left(G(V) = \frac{dI}{dV}\right)$, que possibilita adquirir conhecimento sobre a não linearidade da resposta do sistema a determinados valores de tensão aplicado, apontando locais de ressonância e resistência diferencial negativa (NDR). A forma das curvas I-V e da condutância é importante para atribuir a natureza da eletrônica do dispositivo.

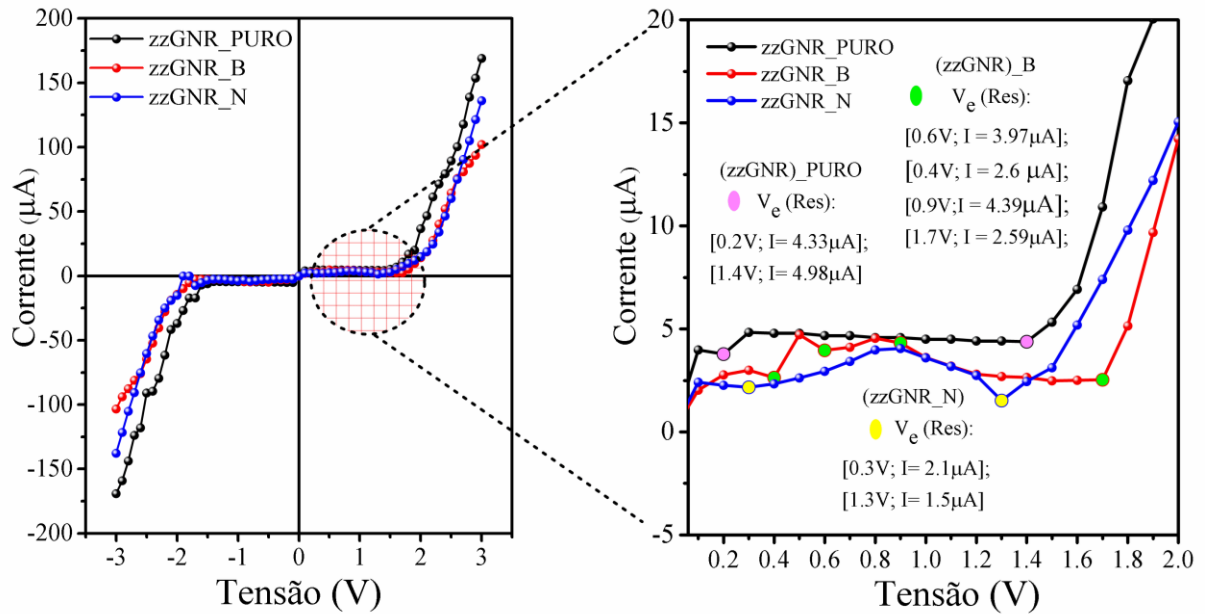
4.2.1 Curva I-V, Condutância, Plot FN e LM

O gráfico 5 mostra a Curva I-V das junções moleculares de zzGNR puro e dopado, nota-se através dos resultados obtidos a ocorrência de ressonância, esses pontos indicam onde ocorre uma mudança abrupta na corrente, ou seja, são pontos em que ocorrem alterações na forma de transporte eletrônico ou tunelamento.

No gráfico 5 a curva em preto mostra o comportamento da corrente (I) com o aumento de tensão (V) para a junção zzGNR_PURO onde temos dois pontos de ressonância em $V_e = 0.2V$ com $I = 4.98\mu A$ e $V_e = 1.4V$ com $I = 4.33\mu A$ evidenciados pelos círculos em rosa e a corrente máxima $I_{m\acute{a}x} = 169.04\mu A$ em 3V. Para a junção zzGNR_B, curva em vermelho, mostra quatro pontos de ressonância (círculos em verde) com $V_e = (0.4V, 0.6, 0.9V$ e $1.7V)$ com $I = (2.6\mu A, 3.97\mu A, 4.39\mu A$ e $2.59\mu A)$ respectivamente, sua $I_{m\acute{a}x} = 50\mu A$ em 3V. Já para a junção zzGNR_N temos na curva em azul dois pontos de ressonância (círculo em amarelo) $V_e = (0.3V$ e $1.3V)$ com $I = (2.1\mu A, 1.5\mu A)$ respectivamente e sua $I_{m\acute{a}x} = 50\mu A$ em 3V.

O comportamento da curva I-V para o zzGNR_PURO é característico de um (transistor de efeito de campo) FET, enquanto que para o zzGNR_B e zzGNR_N apresentam comportamento de um diodo túnel ressonante, essa origem da ressonância se deve ao alinhamento do nível de Fermi do eletrodo com o HOMO energia da molécula, isto é, $E_F = E_{HOMO}$. Analisando as curvas I-V das três junções (zzGNR_PURO, zzGNR_B e zzGNR_N) observa-se que a dopagem diminui a corrente elétrica, principalmente com a dopagem com átomos de Nitrogênio.

Gráfico5 – Curva I-V para o zzGNR puro, dopado com Boro ou Nitrogênio

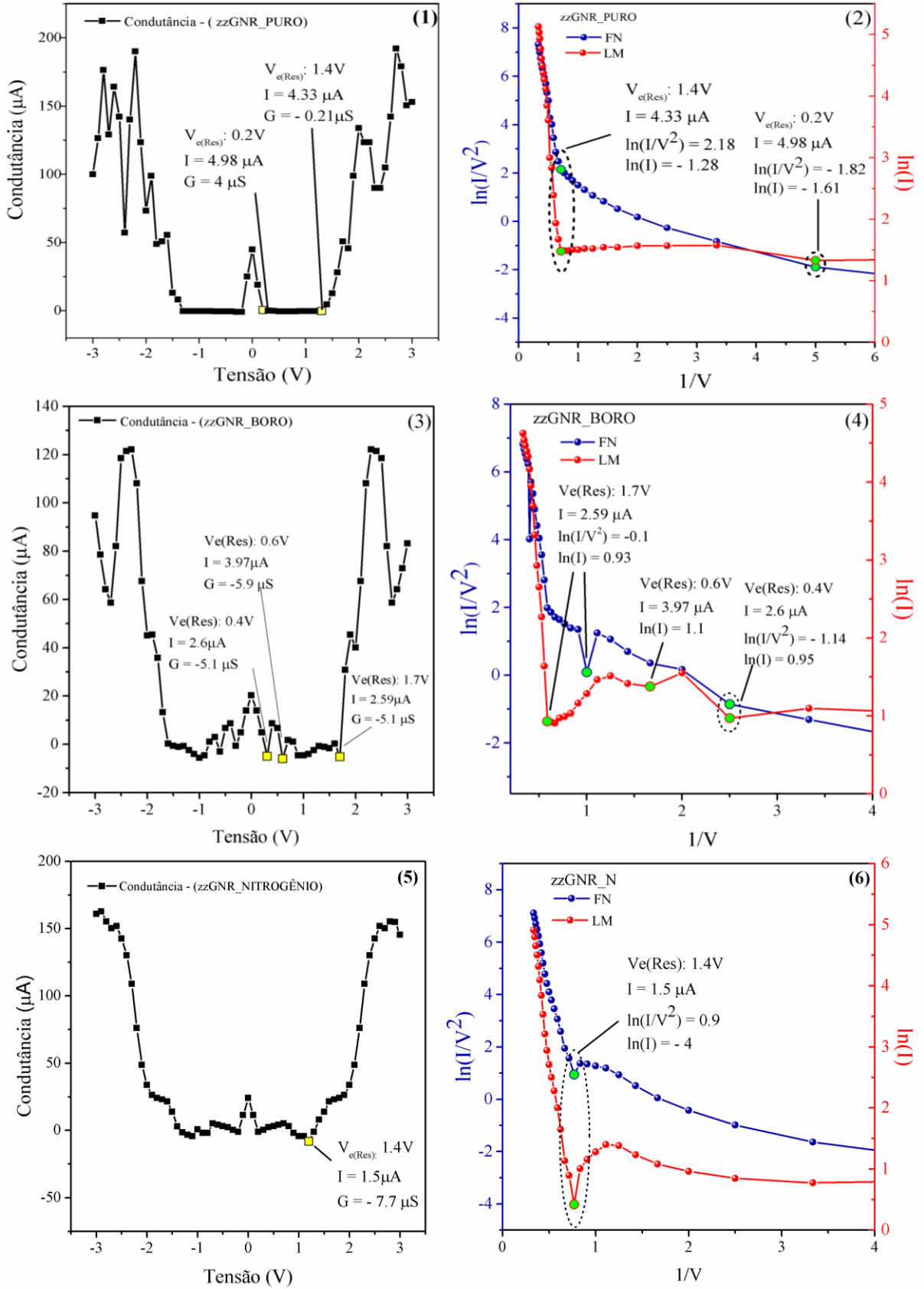


Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

O Gráfico 6, mostra: (1)-(3)-(5) curvas de condutâncias e os (2)-(4)-(6) mostra os plots Fowler-Nordheim (FN) e Lauritsen-Millikan (LM), com objetivo de identificar a inflexão ou pontos mínimos onde coincidem com as ressonâncias. Em (1) Condutância para a junção zzGNR_PURO temos $V_e = (0.2V \text{ e } 1.4V)$ com $G = (4\mu S \text{ e } -0.21\mu S)$, coincidindo com os pontos mínimos dos plots FN = -1.82 e 2.18 e LM = -1.61 e -1.28 respectivamente mostrados no Gráfico 6(2).

A junção zzGNR_Boro apresentou para $V_e = (0.4V, 0.6V, 1.7V)$ com $G = (-5.1\mu S, -5.9\mu S, \text{ e } -5.1\mu S)$ respectivamente como mostra o Gráfico 6(3), os pontos mínimos FN e LM coincidiram apenas na $V_e = 0.4$ com FN = -1.14 e LM = 0.95, respectivamente. Para tais pontos que não coincidem pode ser que o transporte não seja por tunelamento, mas provavelmente por barreira de potencial. Já para a junção zzGNR_Nitrogênio temos $V_e = 1.4V$ para $G = -7.7\mu S$ com FN = 0.9 e LM = -4 respectivamente.

Gráfico 6 - Curvas de condutância, plots FN e LM: (1) e (2) zzGNR puro; (3) e (4) zzGNR_Boro; (5) e (6) zzGNR_Nitrogênio.



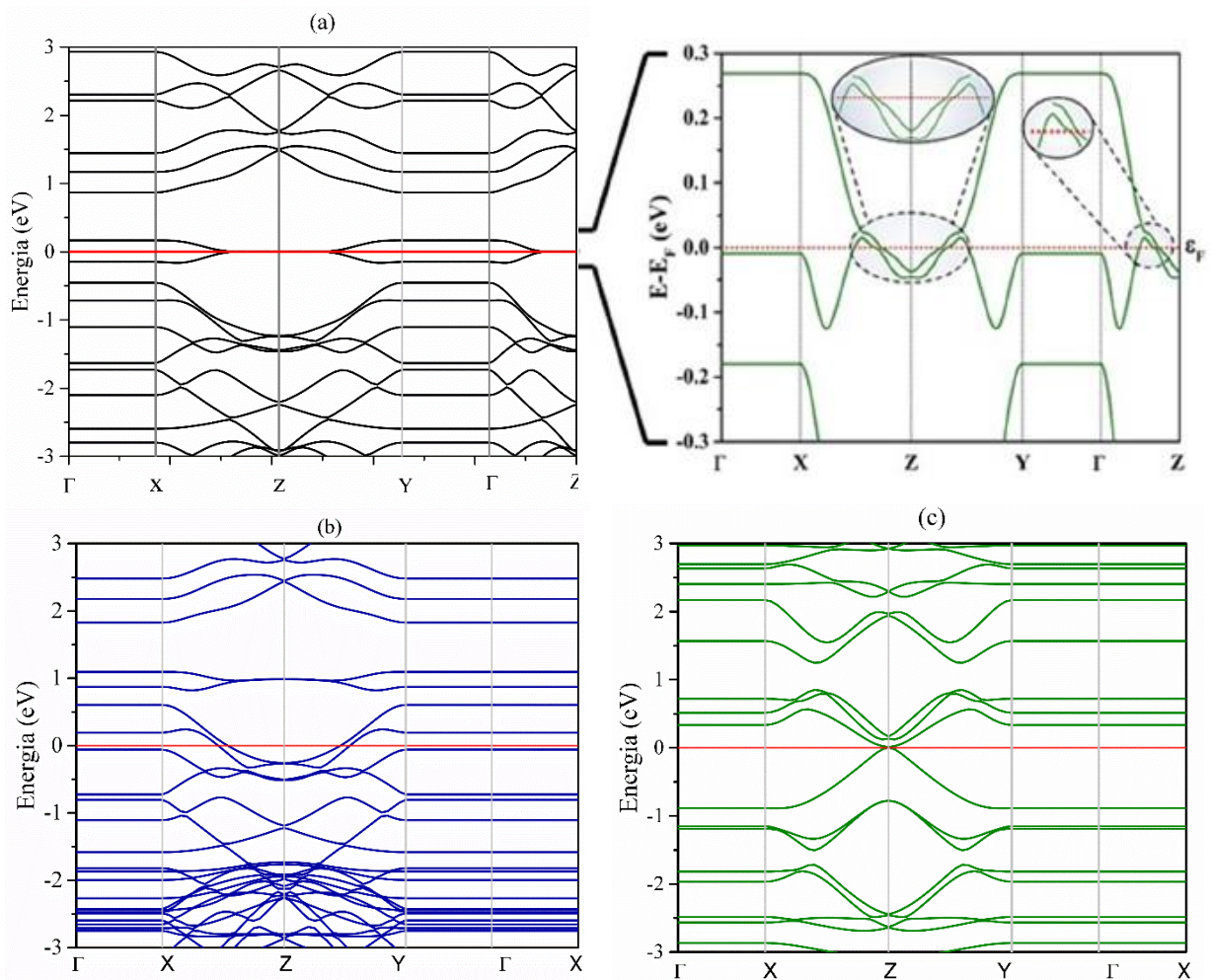
Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

4.3 Propriedades Eletrônicas para o zzPGNR puro e dopado

Assim como para os sistemas de zzGNR puro e dopado, os sistemas de zzPGNR puro e dopado também utilizaram a metodologia via DFT com funcional LDA.PZ e conjunto de base DZP para se obter as propriedades eletrônicas desses sistemas (estrutura de banda, DOS e transmitância) para $V_e = 0V$. Com uma largura de 16.75Å em forma de nanofitas (1D) os sistemas apresentaram um comportamento de isolante topológico baseado na investigação da sua célula unitária no qual determinamos tais propriedades.

4.3.1 Estrutura de Banda

Gráfico 7 - Estrutura de Banda para o zzPGNR em (a) Puro, (b) Boro e (c) Nitrogênio.



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

Através da estrutura de banda mostrada no gráfico 7(a) zzPGNR_PURO podemos verificar o comportamento das bandas que passam por ϵ_F sem se cruzarem entre os caminhos XZ, ZY

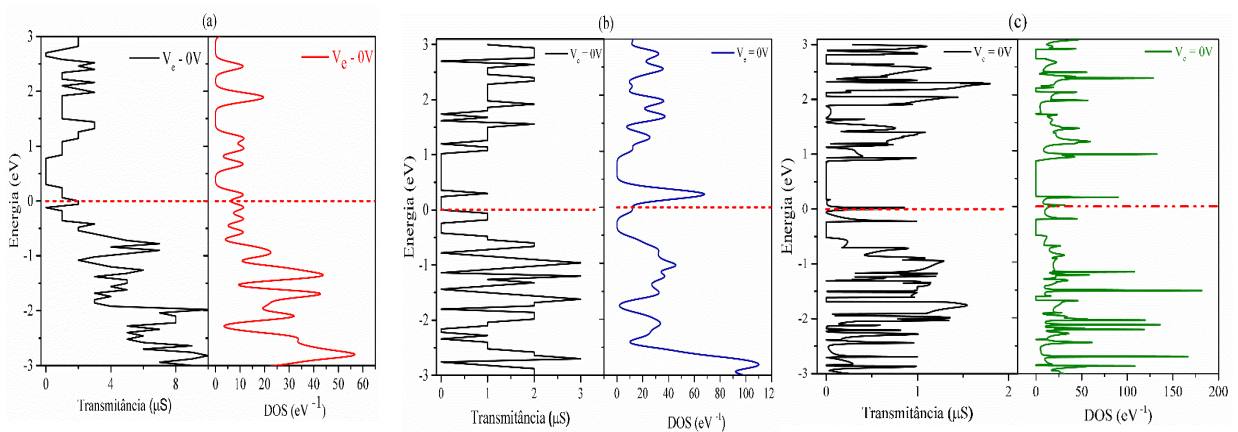
e CZ, formando 9 pontos(ímpar) que caracteriza um isolante topológico forte mostrando as características de um cone Dirac distorcido em seu primeiro BZ.

Os pontos Dirac são pontos nos quais eles conduzem calor e eletricidade (corrente elétrica). Se esses pontos são ímpares, o material é fortemente um isolador topológico ou se for par é um metal. A célula unitária corresponde aos pontos de rede da primeira Zona de Brillouin no esquema de zona repetida é definida pelos pontos de rede Γ , X, Z, Y, Γ e Z segundo Oganov *et al.*

A estrutura da banda a junção de zzPGNR_Boro é mostrada no Gráfico 7(b) em que temos um cruzamento de bandas de 4 vez (par) no nível de Fermi definindo-o como metal e exibem maior número de estados acessíveis (bandas) na banda de valência do que na banda de condução em comparação com a junção zzPGNR_Nitrogênio mostrada no Gráfico 7(c), temos um maior número de estados acessíveis (bandas) na banda de condução do que na banda de valência, porém não a gap o que o caracteriza como metal. Logo a dopagem com B ou N em uma junção dezzPGN_puro causa transição topológica isolador-metal. Observa-se também que as bandas são praticamente não degenerado no ponto Z para zzPGN_puro já para zzPGNR_B e zzPGNR_N as bandas são praticamente degeneradas no ponto Z.

4.3.2 Transmitância e Densidade de Estado (DOS)

Gráfico 8 – Densidade de Estado para o zzPGNR em (a) Puro, (b) Boro e (c) Nitrogênio.



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

No gráfico 8 são exibidas as DOS e Transmitância para (a) zzPGNR_Puro, (b) zzPGNR_B e (c) zzPGNR_N obtidas a $V_e = 0V$, no caso da junção (a) zzPGNR_Puro temos picos no nível de Fermi ($E - E_F = \varepsilon_F = 0eV$) que comprovam os resultados obtidos com a

estrutura de banda que o nanomaterial apresenta um comportamento de condutor. Para nanofitas com bordas em zigue-zague, sem considerar os estados de rotação, cálculos DFT mostraram um conjunto de planos duplamente degenerados bandas que dão origem a um DOS muito grande e picos na ε_F da Transmitância. Funções de onda são localizadas principalmente na borda em zigue-zague, o que leva a uma instabilidade Stoner e estados magnéticos.

Com a dopagem com boro o Nitrogênio, gráfico 8(b) e (c), respectivamente, verificamos que houve um deslocamento do pico para cima da ε_F exibem maior número de estados acessíveis (bandas) na banda de valência do que na banda de condução para a dopagem com Boro.

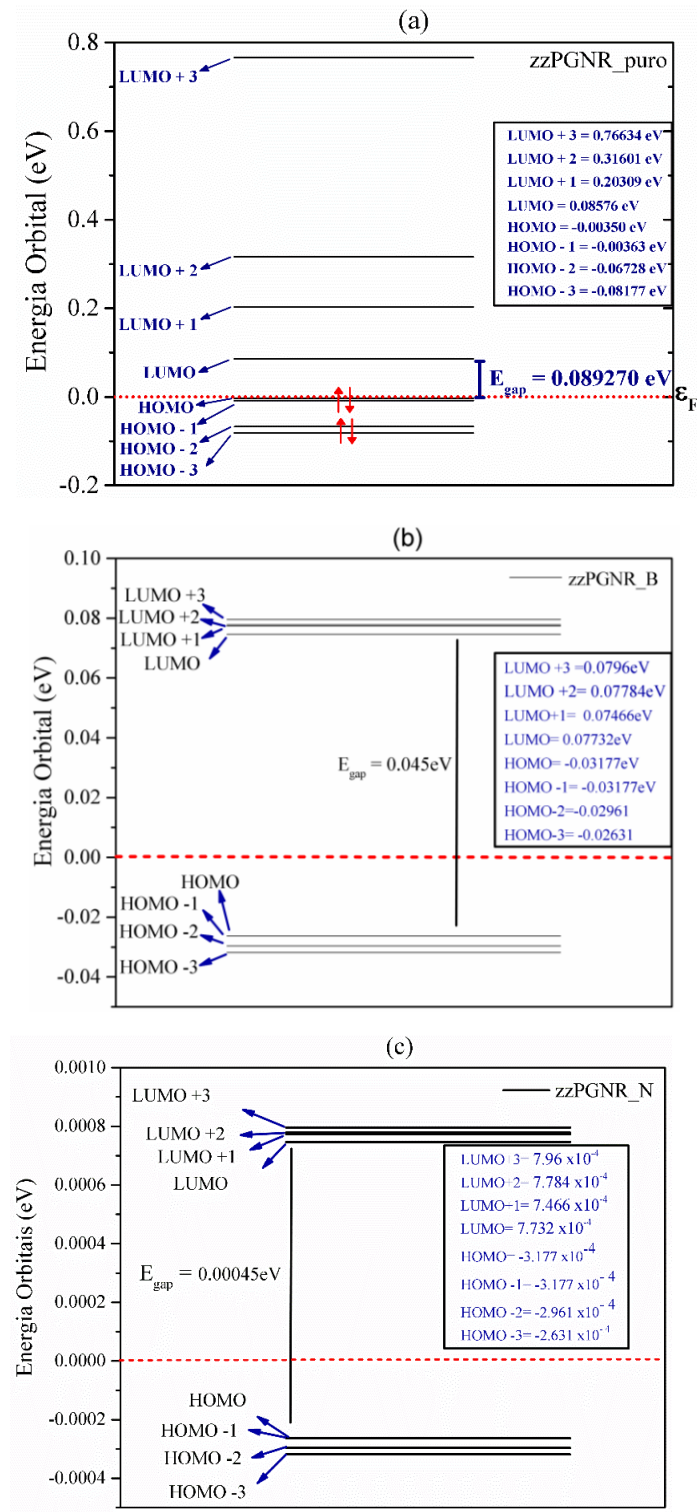
4.3.3 Orbitais moleculares HOMO e LUMO

As energias dos orbitais e orbitais moleculares HOMO e LUMO para as regiões centrais do zzPGRN_puro e dopado com B ou N são mostrados no Gráfico 9 e 10 respectivamente, em que foram calculados sob a região central por meio do pacote INELÁSTICA sendo gerados com $V_e = 0$ e uma superfície de ISO com 0.002. A junção zzPGRN_puro apresentam bandas de valência que conduzem muito bem e as bandas de valência participar muito pouco do transporte eletrônico este comportamento mostra que o zzPGRN_puro exibe isolante topológico comportamento pois, o zzPGRN_puro é um condutor para HOMOs e isolante para LUMOs como mostra o gráfico 10(a) e apresentam uma $E_{\text{gap}} = 0.089$ eV exibido pelo gráfico 9(a).

O gráfico 10(b) confirma que os estados estão bem deslocalizados em HOMOs e localizados em LUMOs, onde LUMO e LUMO + 1 estão localizados na borda, enquanto LUMO + 3 está localizado no centro. Portanto, os HOMOs participarão mais do transporte eletrônico devido ao excesso de orifícios na banda de valência por causa da dopagem com B, que possui 3 elétrons de valência atuando como receptor de elétrons e, conseqüentemente, excesso de elétrons na banda de condução permanecendo mais ocupados e no gráfico 9(b) percebemos a sobreposição do HOMO e HOMO -1.

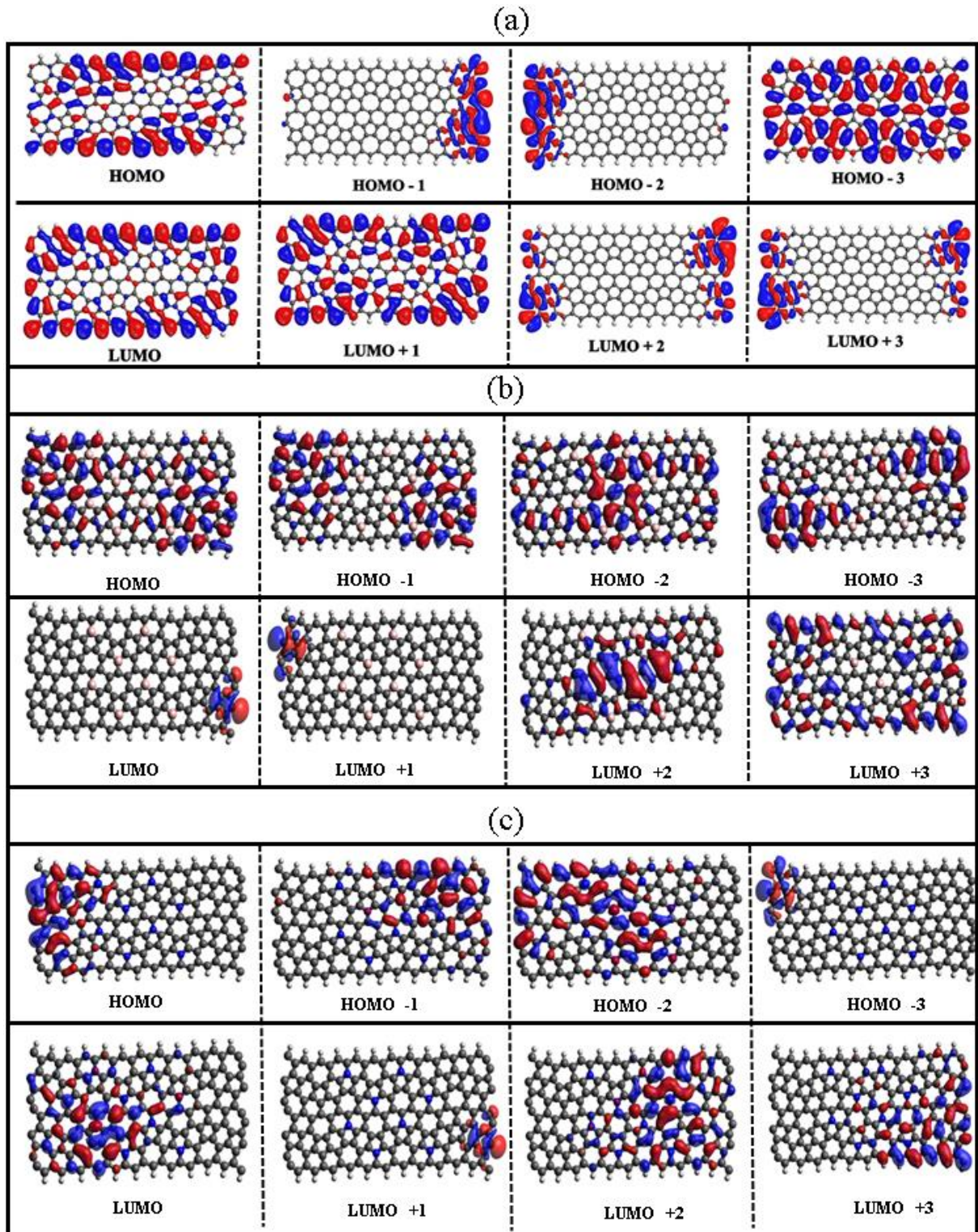
Para a junção zzPGRN_N, os resultados no gráfico 10(c) confirma que o HOMO para HOMO-2 e LUMO, LUMO + 2 e LUMO + 3 são deslocalizados enquanto o HOMO-3 e LUMO + 3 estão localizados. Isso ocorre devido ao alto número de bandas de valência e condução que participarão do transporte eletrônico e no gráfico 9(c) percebemos a sobreposição dos (HOMO e HOMO -1) e (LUMO +2 e LUMO +1).

Gráfico 9 - Energia dos Orbitais moleculares HOMO e LUMO para a região central (a) zzPGNR_PURO e (b) zzPGNR_BORO e (c) zzPGNR_Nitrogênio.



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

Gráfico 10 – HOMO e LUMO para o zzPGNR em (a) Puro, (b) Boro e (c) Nitrogênio



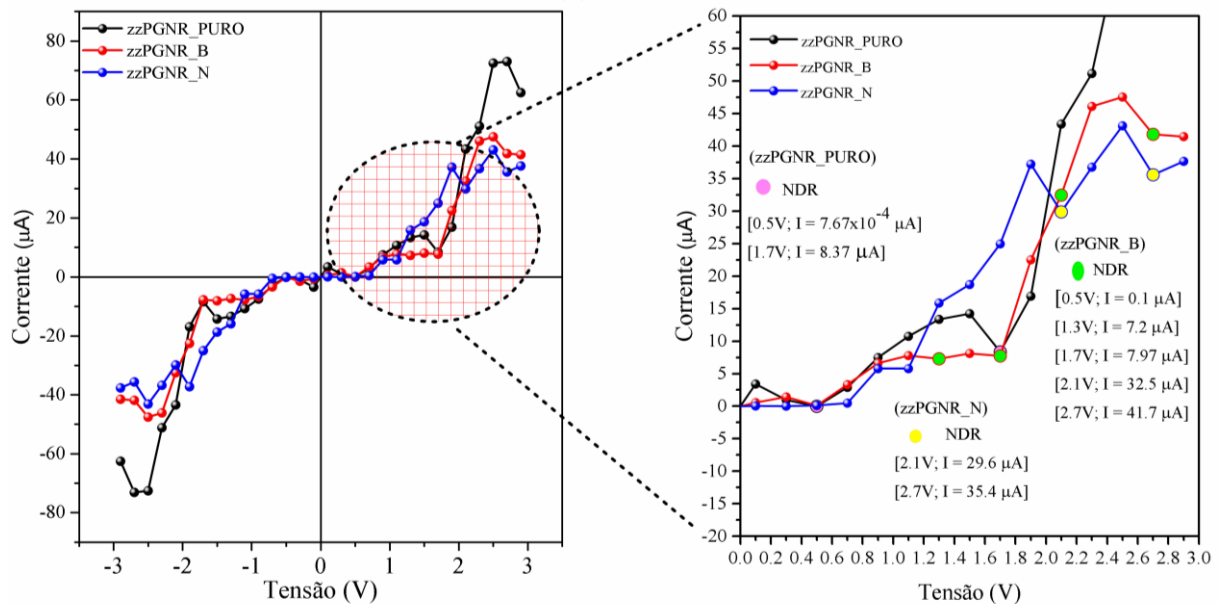
Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

4.4 Propriedades de Transporte eletrônico nos zzPGNR puro e dopado

Assim como para as junções de zzGNR, para a obtenção das propriedades de transporte eletrônico das junções de zzPGNR foram realizados cálculos considerando a direção Z via DFT / NEGF com o DZP base definida para carbono e hidrogênio implementada no pacote TRANSIESTA sob uma tensão de polarização externa (V_e) variando de -3,0V a + 3,0V em uma etapa de 0,1V para formar as junções moleculares ou dispositivos sem porta.

4.4.1 Curva I-V, Condutância, Plot FN e LM.

Gráfico 11 – Curva I-V para o zzPGNR puro, dopado com Boro ou Nitrogênio.



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

No gráfico 11 temos as curvas I-V para as junções de zzPGNR nota-se através dos resultados obtidos a ocorrência de NRDs, esses pontos indicam onde ocorre uma mudança abrupta na corrente, ou seja, são pontos em que ocorrem alterações na forma de transporte eletrônico ou tunelamento.

No gráfico 11 a curva em preto mostra o comportamento da corrente (I) com o aumento de tensão (V) para a junção zzPGNR_PURO onde temos duas NDRs em $V_e = 0.5V$ com $I = 7.67 \times 10^{-4} \mu A$ e $V_e = 1.7V$ com $I = 8.37 \mu A$ evidenciados pelos círculos em rosa e a corrente máxima $I_{m\acute{a}x} = 73.11 \mu A$ em 2.7V. Esse comportamento da curva I-V característica de um dispositivo como um diodo de túnel ressonante (RTD) com duas janelas de operação. A origem do NDR no caso de transporte eletrônico coerente (modelo molecular coerente) é

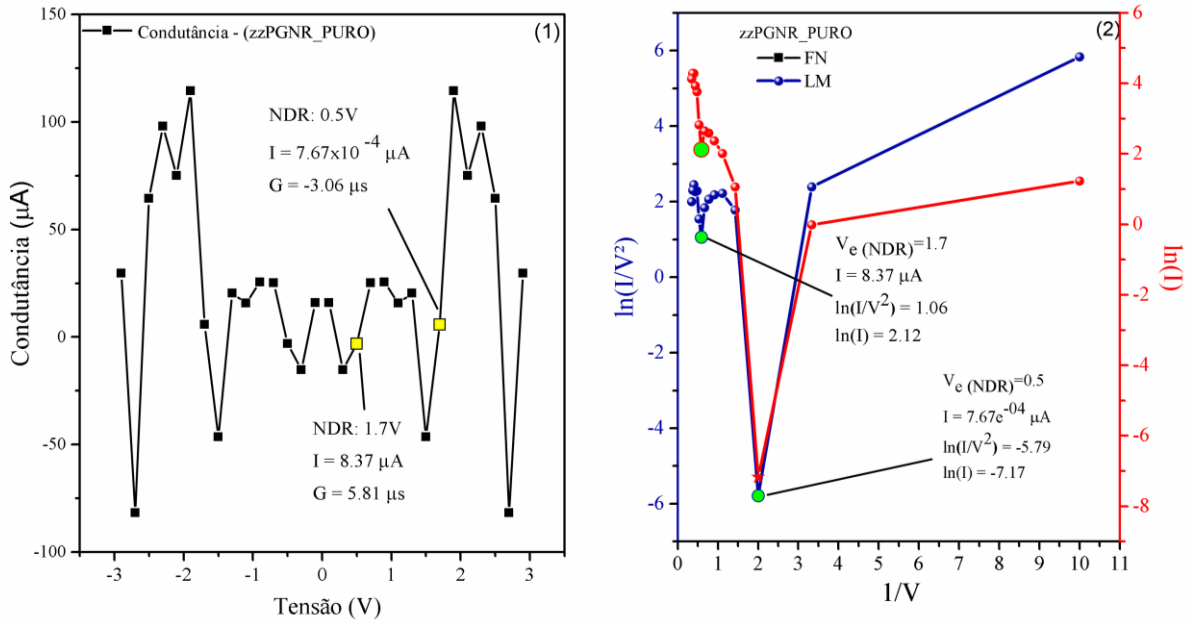
devido ao alinhamento do nível de Fermi do eletrodo (ε_F) com o LUMO energia da molécula, isto é, $\varepsilon_F = E_{LUMO}$.

Para a junção zzPGNR_B, curva em vermelho, mostra cinco pontos de NDRs (círculos em verde) com $V_e = (0.5V, 1.3V, 1.7V, 2.1V \text{ e } 2.7V)$ com $I = (0.1\mu A, 7.2\mu A, 7.97\mu A, 32.5\mu A \text{ e } 41.7\mu A)$ respectivamente, sua $I_{m\acute{a}x} = 155\mu A$ em $2.4V$. Já para a junção zzPGNR_N temos na curva em azul duas NDRs (círculo em amarelo) $V_e = (2.1V \text{ e } 2.7V)$ com $I = (29.6\mu A, 35.4\mu A)$ respectivamente e sua $I_{m\acute{a}x} = 60\mu A$ em $3V$. Nesses dispositivos é observado o comportamento do diodo de túnel ressonante (RTD), sendo a junção dopada com N conduz uma corrente maior.

A curva de condutância e os plots FN e LM para as junções de zzPGNR são exibidas no gráfico 12, nele podemos observar em (1) Condutância para a junção zzPGNR_PURO temos $V_e = (0.5V \text{ e } 1.7V)$ com $G = (-3.06\mu S \text{ e } 5.81\mu S)$, coincidindo com os pontos mínimos dos plots FN = -5.79 e -7.17 e LM = -1.06 e 2.12 respectivamente mostrados no Gráfico 13.

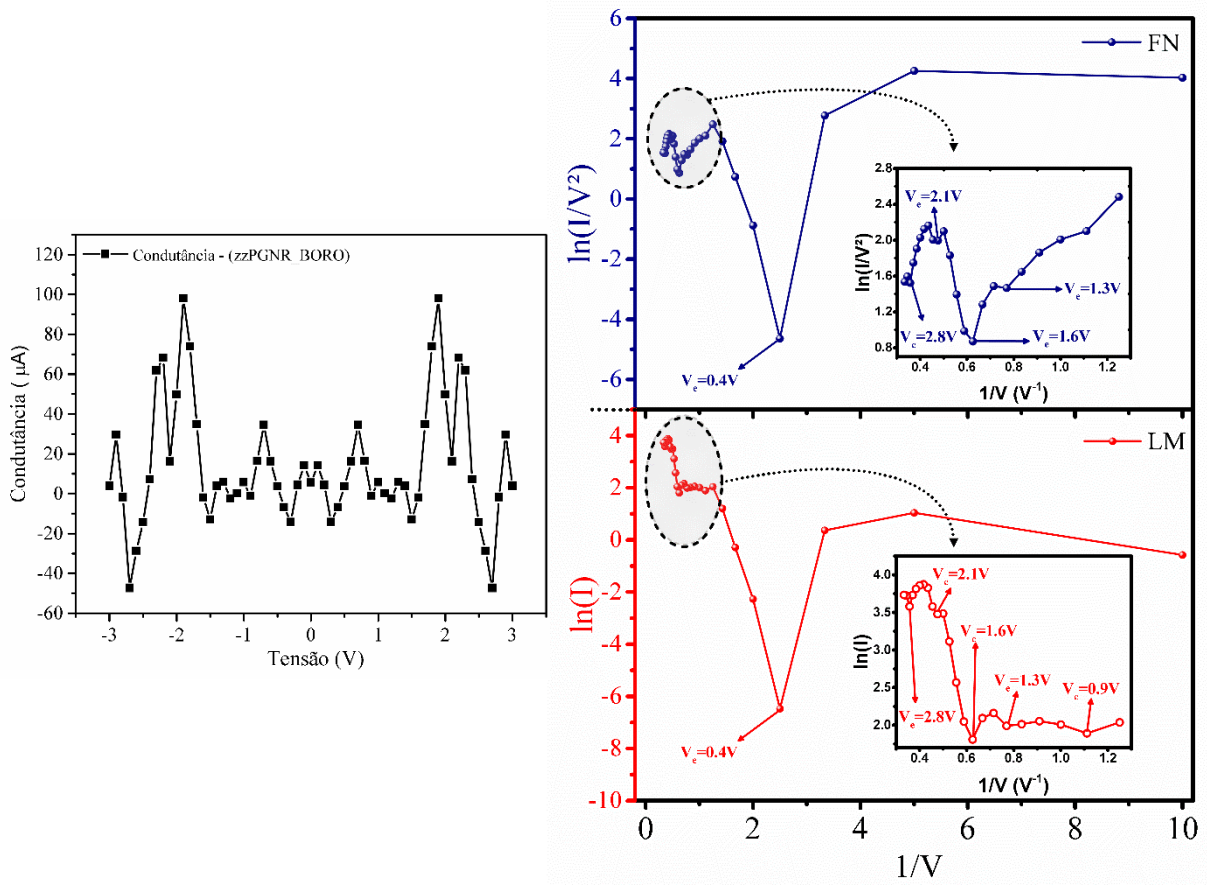
E para a junção zzPGNR_Boro temos uma região de NDRs apresentando cinco pontos mínimo sem $V_e = (0,4V, 1,3V, 1,6V, 2,1V \text{ e } 2,8V)$ para o gráfico FN e seis NDRs em $V_e = (0,4V, 0,9V, 1,3, 1,6V, 2,1V \text{ e } 2,8V)$ para o gráfico LM. Comportamento de RTD e transição metal-semicondutor e seis NDRs em $0,2V, 1,0V, 1,4V, 2,1V, 2,7V \text{ e } 2,9V$ para o gráfico LM. Comportamento de RTD e transição metal-semicondutor e seis NDRs em $V_e = (0,2V, 1,0V, 1,4V, 2,1V, 2,7V \text{ e } 2,9V)$ para o gráfico LM. Comportamento de RTD e transição metal-semicondutor com um $G_{m\acute{a}x} = 100\mu A$ em $1.8V$ enquanto para a junção zzPGNR_Nitrogênio apresenta também uma região de NDRs com sete NDRs em $V_e = (0,3V, 1,0, 1,4V, 1,6V, 2,1, 2,3 \text{ e } 2,9V)$ para o gráfico FN com uma $G_{m\acute{a}x} = 220\mu A$ em $3V$ como mostra o gráfico 14. Os pontos mínimos mostram onde a corrente sofre alteração abrupta, surgindo no dispositivo as NDRs que podem ser entendidas como consequência da sobreposição e supressão de OMFs da corrente devido ao alinhamento entre o $\varepsilon_F = E_{LUMO}$ relacionado ao Bloqueio de Coulomb.

Gráfico 12 - Curvas para a junção de zzPGNR Puro(1) condutância, (2) FN e LM



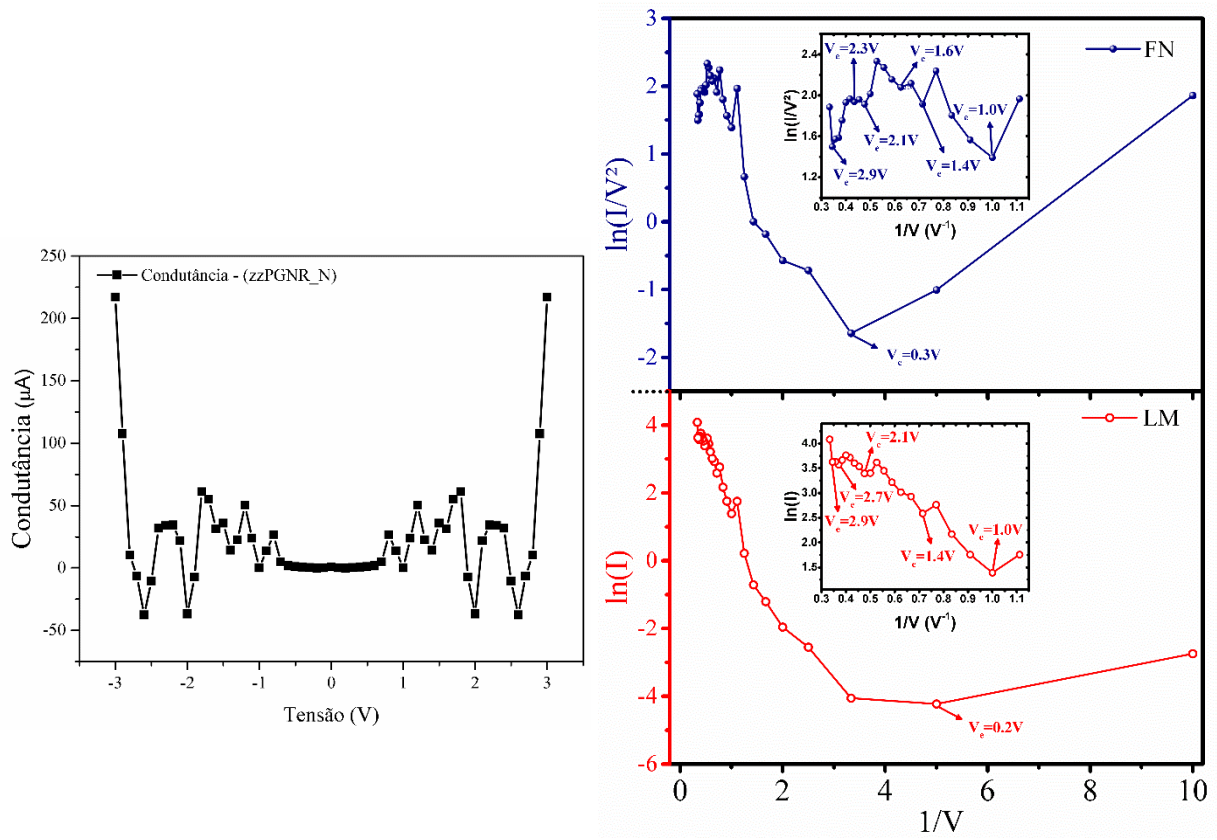
Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

Gráfico 13 - Curvas para a junção de zzPGNR_Boro (1) condutância, (2) FN e LM



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

Gráfico 14 - Curvas para a junção de zzPGNR_Nitrogênio (1) condutância, (2) FN e LM.



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

5 CONCLUSÃO

Em resumo, as propriedades eletrônicas (Estrutura da Banda, DOS e Transmitância) da célula unitária nanomaterial zzGNR dopado com B e N (3,3) exibe comportamento de semicondutores do tipo p e n com bandas não degeneradas no ponto Z e singularidade de Van Hove enquanto que o zzGNR puro (3,3) exibe comportamento metálico com bandas degeneradas em Z ponto e singularidade de Van Hove. E a célula unitária do zzPGNR dopado em B e N (2,2) exibem comportamento metálico com bandas não degeneradas no ponto Z para o zzPGNR dopado em B (2,2) e as bandas degeneram no ponto Z e a singularidade de Van Hove para o zzPGNR dopado com N (2,2), enquanto o zzPGNR puro (2,2) exibe comportamento isolador topológico com as bandas não degeneradas no ponto Z e a singularidade de Van Hove.

Já com relação às propriedades de transporte dos dispositivos moleculares baseados em zzGNR dopado em B e N (3,3) e zzPGNR (2,2) exibem:

1. zzGNR_puro (3,3): duas ressonâncias a 0,2V e 1,4V obtidas pela curva I-V e plotagens FN e ML. Comportamento FET e transição metal-semicondutor.

1.1. zzGNR dopado com B (3,3): duas ressonâncias a 0,4V e 1,7V na plotagem FN e três ressonâncias a 0,4V, 0,6V e 1,7V na plotagem ML. Comportamento FET e transição semicondutor-metal.

1.2. zzGNR dopado com N (3,3): uma ressonância a 1,4V na plotagem FN e ML. Comportamento FET e transição semicondutor-metal.

2- zzPGNR puro (2,2): dois NDRs a 0,5 V e 1,7V. Comportamento de RTD com duas janelas de operação e transição isolante topológico-metal.

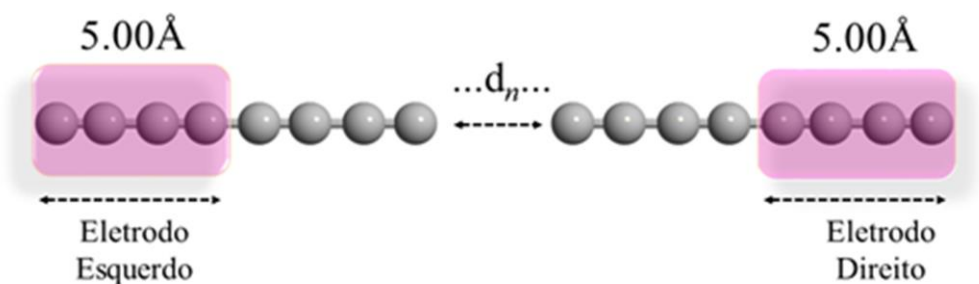
2.1 zzPGNR dopado com B (2,2): cinco NDRs em 0,4V, 1,3V, 1,6V, 2,1V e 2,8V para o gráfico FN e seis NDRs em 0,4V, 0,9V, 1,3, 1,6V, 2,1V e 2,8V para o gráfico LM. Comportamento de RTD e transição metal-semicondutor

2.2 zzPGNR dopado com N (2,2): sete NDRs em $V_e = (0,3V, 1,0, 1,4V, 1,6V, 2,1, 2,3 e 2,9V)$ para o gráfico FN e seis NDRs em $V_e = (0,2V, 1,0V, 1,4V, 2,1V, 2,7V e 2,9V)$ para o gráfico ML. Comportamento de RTD e transição metal-semicondutor.

6 TRABALHOS FUTUROS

Entre os anos 2018 e 2019, foi desenvolvido o projeto PIBIC/UFPA intitulado “*Investigação do Transporte Eletrônico em Alótropos do Carbono e Análogos do Grafeno*”, cujo plano de trabalho era *investigar o transporte eletrônico entre eletrodos de Carbyne via tunelamento*. Isto é, um estudo novo sobre transporte eletrônico sem ligação química efetiva entre os eletrodos (dreno e fonte, ou direita e esquerda) e a ponte molecular (ou canal).

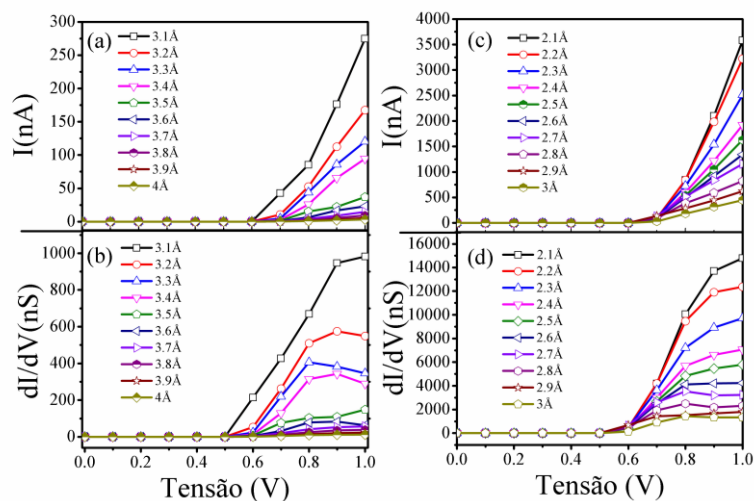
Figura 10: Eletrodos (Esquerda e Direita) de Carbyne do tipo Polyynes e a região de espalhamento tem cada 4 átomos de Carbono com comprimento de 5\AA , totalizando um sistema com 16 átomos de Carbono. Os Carbynes de cada lado (Junção Molecular) estão separados por uma distância d_n ($2\text{\AA} \leq d_n \leq 4\text{\AA}$).



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

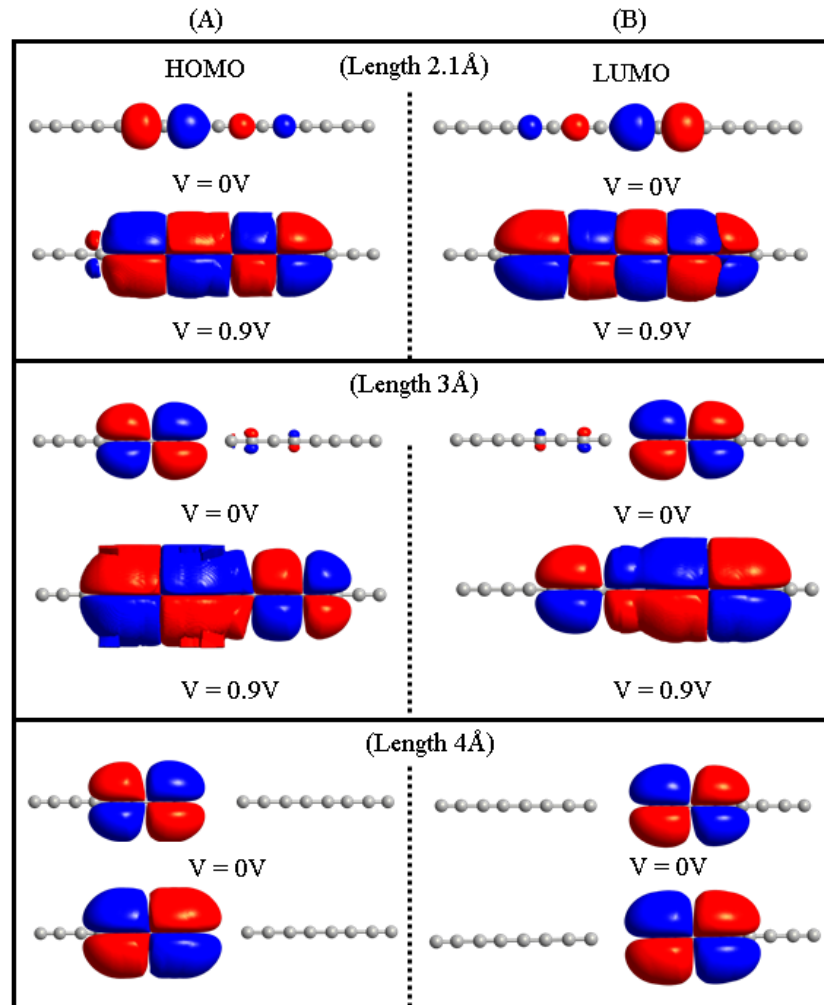
Abaixo, temos o comportamento das curvas $I-V_e$ e $G-V_e$, ver Fig. 2a e b. À direita é mostrado o aumento da corrente com a voltagem e a sua diminuição com a distância. A Fig. 3 exibe os Orbitais Moleculares de Fronteira (OMFs) para d_n igual a 2.1\AA , 3.1\AA e 4\AA em $0V$ e $0.9V$ que mostra a transição semicondutor-metal nos sistemas.

Gráfico 15: Curva (a), (b) $I-V_e$ e (c), (d) $G-V_e$ para sistemas, onde $2\text{\AA} \leq d_n \leq 4\text{\AA}$.



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

Gráfico 16: OMFs para os sistemas com d_n igual a 2.1Å, 3.1Å e 4Å sob voltagens 0V e 0.9V. (a) HOMO e (b) LUMO. Observa-se nitidamente a transição semicondutor-metal para quando se aumenta a voltagem nos sistemas em estudo.



Fonte: Elaborado pelo Autor do trabalho.

Observa-se nitidamente a transição semicondutor-metal para quando se aumenta a voltagem nos sistemas em estudo. Deste estudo resultou um trabalho que foi apresentado, recentemente, no *XXXIV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste (XXXIV EFNNE)*, ver **Apêndice F**. Além disso, espera-se publicar um artigo em Revista Internacional indexada pelo Qualis CAPES. Tal artigo já foi iniciado e espera-se finalizá-lo em breve, pois os resultados obtidos dessa pesquisa são relevantes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADETAYO, Adeniji; RUNSEWE, Damilola. **Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review**. Open Journal of Composite Materials. Vol. 9, pp.207-229, 2019.
- ANDERSON. P. W. **Localized Magnetic States in Metals**. Phys. Rev. Vol. 124, p. 41, 1961.
- ARESHKIN, D. A.; GUNLYCKE, D. W. **Ballistic Transport in Graphene Nanostrips in the Presence of Disorder: Importance of Edge Effects**. Nano Lett. Vol. 7, p. 204–210, 2007.
- BAI, J. et al. **Graphene nano mesh**. Nature Nanotechnology. Vol. 5, p. 19, 2010.
- BRANDBYGE, Mads. et al. **Density-functional method for nonequilibrium electron transport**. Physical Review B. Vol. 65, p. 165401, 2002.
- BREY, L.; FERTIG, H. A. **Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation**. Phys. Rev. B. Vol.73, p. 235411, 2006.
- BRINKMAN, W. F.; HAGGAN, D.E. **Troutman: A History of the Invention of the Transistor and Where It Lead Us**. IEEE J. Sol-Stat. Circ. Vol. 32, p. 1858-1865, 1997.
- BUBE, R. H. **Electronics in Solids**. 3rd editions, Academic Press, San Diego, 1992.
- BUTTIKER, M. **Four-Terminal Phase-Coherent Conductance**. Phys. Rev. Lett. Vol. 57, p. 1761, 1986.
- CALLISTER JR, William D; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016, p.817.
- CI, L. et al. **Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains**. Nat. Mater. Vol. 9, p. 430, 2010.
- CHAUHAN, S. S.; SRIVASTAVA, P.; SHRIVASTAVA, A.K. **Electronic and transport properties of boron and nitrogen doped graphene nanoribbons: an ab initio approach**. Applied Nanoscience. Vol. 4, p. 46, 2014.
- CHAVES, A. S.; VALADARES, E. C.; ALVES, E.G. **As aplicações da Física Quântica: Do transistor `a Nanotecnologia**. 1ª ed-SP: Ed. Livraria da Física, SBF, 2005.
- COLLINS, P. G.; AVOURIS, P. **Nanotubes for Electronics**. Scientific American. Vol. 283, No. 6, pp. 38-45, 2000.
- CRUZ, E.C.A.; JUNIOR, S.C. **Eletrônica Aplicada**. 2. Ed. São Paulo: Érica, 2008.
- DAI H. **Carbon nanotubes: opportunities and challenges**. Surface Sci. Vol. 500, p. 218-241, 2002.
- D'AJUZ, A. *et al.* **Transitórios Elétricos e Coordenação de Isolamento – aplicação em sistemas de potências de alta tensão**. Ed Universidade Federal Fluminense, 1987.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications Topics in Applied Physics**. Springer-Verlag: New York, vol. 80, 2001.
- FREDERIKSEN, T. et al. **Inelastic transport theory from first principles: Methodology and application to nanoscale devices**. Phys. Rev. B. Vol. 75, p. 205413, 2007.
- FU, K. F. et al. **Functionalization of carbon nanotubes with bovine serum albumin in homogeneous aqueous solution**. Nanosci Nanotechno. Vol. 2, p. 45, 2002.
- FUJITA, Mitsutaka. et al. **Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge**. Journal of the Physical Society of Japan. Vol. 65, p. 1920, 1996.

- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. **The Rise of Graphene**. *Nature Materials*. Vol.6, p. 183-191,2007.
- HAN, M. Y.; OZYILMAZ, B.; ZHANG, Y. **Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons**. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 98, p. 206805–206809, 2007.
- HAN, M. Y. et al. **Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons**. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 98, pp.206805, 2007.
- HANDY, Richard. D. *et al.* **The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs**. *Ecotoxicology*. Vol.17, p.315-325, 2008.
- HUMMEL, R. E. **Electronic Properties of materials**, 3rd edition, Springer-Verlag, New York, 2000.
- HOU, Z. et al. **Interplay between nitrogen dopants and native point defects in graphene**. *Phys. Rev. B*. Vol.85, p.165439, 2012.
- IANNACCONI, G. et al. **Perspectives of Graphene Nanoelectronics: Probing Technological Options with Modeling**. In *Proceedings of IEDM*. Conference Proceedings. Baltimore, USA, Vol. 7, pp. 245–248, 2009.
- IJIMA, S. **Synthesis of Carbon Nanotubes**. *Nature*. Vol. 354, p. 56-58, 1999.
- ISLAM, S. et al. **Effect of B isotope and vacancy defects on the phonon modes of two-dimensional hexagonal boron nitride**. *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. 57, 2014.
- JOUCKEN, F. et al. **Localized state and charge transfer in nitrogen-doped graphene**. *Phys. Rev. B*. Vol. 85, p. 161408, 2012.
- KALONI, T.P. et al. **Band gap tuning in BN-doped graphene systems with high carrier mobility**. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 104, p. 073116, 2014.
- KOBAYASHI, Y. et al. **Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy**. *Phys. Rev. B*. Vol. 71, p. 193406, 2005.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects**. *Phys. Rev.* Vol. 140, p. A1133, 1965.
- KROTO, H. W. et al. **C₆₀—The Third Man**. *Nature*. Vol. 318, p. 162, 1985.
- LANDAUER, R. **Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction**. *Res. Dev.* Vol.1, p. 223, 1957.
- LI, X. F. et al. **Electronic transport through zigzag/armchair graphene nanoribbon heterojunctions**. *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol. 24, p. 09580, 2012.
- LIU, H. *et al.* **Chemical doping of graphene**. *Journal of Materials Chemistry*, Vol.21, p. 3335, 2011.
- LIU, W, et al. **Modulation of the electron transport properties in graphene nanoribbons doped with BN chains**. *AIP Advances*. Vol. 4 (6), p. 067123, 2014.
- LUO, Y. A. et al. **Electronic structure, carrier mobility and device properties for mixed-edge phagraphene nanoribbon by hetero-atom doping**. *Organic Electronics*. Vol. 51, p. 277, 2017.
- MARCONCINI, P. et al. **IEEE, 13th International Workshop on Computational Electronics**. Beijing, China 2009.
- MELINDA, Y. et al. **Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons**. *Physical Review Letters*. Vol. 98, p. 206805, 2007.
- MENG, J. *et al.* **Carbon nanotubes conjugated to tumor lysate protein enhance the efficacy of an antitumor immunotherapy**. *Small*. Vol.4, n.9, p.1364-1370, 2008.

- MUKHERJEE, S.; CKALONI, T. P. **Electronic Properties of Boron and Nitrogen doped graphene: A first principles study.** Nanoparticle Res. Vol.14, p. 1059, 2012.
- NAKADA, Kyoko. et al. **Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence.** Physical Review B. Vol. 54, p. 17954, 1996.
- NETO, C. A. H. et al. **The electronic properties of graphene.** Reviews of Modern Physics. Vol. 81, p. 109, 2009
- NIIMI, Y. et al. **Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of graphite edges.** Appl. Surf. Sci. Vol. 241, p. 43, 2005.
- NIIMI, Y. et al. **Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges.** Phys. Rev. B. Vol. 73, p. 085421, 2006.
- NOVOSELOV, K. S. et al. **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.** Science. Vol. 306, p. 666, 2004.
- NOVOSELOV, K. S. **Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland.** Reviews of Modern. Physics. Vol. 83, p. 837, 2011.
- OGANOV, A. R. et al. **Phagraphene: A Low-Energy Graphene Allotrope Composed of 5–6–7 Carbon Rings with Distorted Dirac Cones.** Nano Letter. Vol. 15, p. 6182, 2015.
- ORDEJÓN, P; ARTACHO, E; SOLER, J. M. **Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems.** Phys. Rev. B. Vol. 53, p. 1044, 1996.
- PERDEW, J. P; ZUNGER, A. **Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems.** Phys. Rev. B. Vol.23, p. 5048, 1981.
- PIERRET, R. F. **Semiconductor Device Fundamentals.** Addison-Wesley, Boston, 1996.
- PODLIVAEV, A. I.; OPENOV, L. A. **Possible Nonplanar Structure of Phagraphene and Its Thermal Stability.** JETP Letters, Vol. 103, p. 185-189, 2016.
- SAH, C. T. **Evolution of the MOS Transistor.** Proceedings of the IEEE. Vol. 76, p. 1293, 1988.
- SAN, H. K.; BARANAGER, H.; YANG W. **Models of Electrodes and Contacts in Molecular Electronics.** The Journal of Chemical Physics. Vol. 123(11), p. 114701, 2005.
- SCHIMIDT, W. **Materias elétricos. Vol I (Condutores e Semicondutores) e Vol II (Isolantes e magnéticos).** Ed. Edgard Blucher, 1979.
- SCHWIERZ, Frank. **Graphene transistors.** Nature Nanotechnology. Vol. 5, p. 487- 496, 2010.
- SEENITHURAI, S, *et al.* **Electronic properties of Boron and Nitrogen doped Graphene.** Nano Hybrids. Vol. 5, p. 65-83, 2013.
- SILVA, C. A. B. et al. **Topological insulator-metal transition and molecular electronics device based on zigzag phagraphene nanoribbon.** Journal of Applied *Physics*. Vol. 124, p. 084303, 2018.
- SOLER, J. M. et al. **The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation.** Phys.: Cond. Matter. Vol. 14, p. 2745, 2002.
- SOLS, F.; GUINEA, F.; NETO, C. A. H. **Coulomb Blockade in Graphene Nanoribbons.** Phys. Rev. Lett. Vol. 99, p. 166803, 2007.

SON, Y.W.; COHEN, M. L; LOUIE, S. G. **Energy Gaps in Graphene Nanoribbons**. Phys. Rev. Lett. Vol. 97, p. 216803, 2006.

SWART, J.W. **Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações**. Unicamp, p.374,2008.

TANG, G. *et al.* **A theoretical investigation on the possible improvement of spin-filter effects by an electric field for a zigzag graphene nanoribbon with a line defect**. Carbon. Vol. 60, p. 94-101, 2013.

TANIGUCHI, N. **On the Basic Concept of 'Nano-Technology'**. Proc.Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II. Japan Society of Precision Engineering, 1974.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. Ed. Edgard Blucher LTDA, 1970.

ZHAO, Jijun *et al.* **Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization**. The Journal of Physical Chemistry B. Vol. 108, p. 4227-4230, 2004.

APÊNDICE A – Artigo Completo 1

Publicação dos resultados em Anais de congresso - 72º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM Week), 3ª Ed., São Paulo. Anais do Congresso Anual da ABM, 02 a 06/10/2017.

Neste anexo, encontra-se o artigo completo “*JUNÇÕES MOLECULARES DE NANOFITAS DE GRAFENO E PHAGRAPHENO: UM ESTUDO VIA DFT E EHT/NEGF*” por Kazuko Ramos Nisioka; Rafaela Farinha Felipe; Samuel Maciel Côrrea; Julio César da Silva dos Santos; Jordan Del Nero; Carlos Alberto Brito da Silva Jr; 72º Congresso Anual da ABM Week, vol. 72, num.72, p. 570-581 (2017).

Artigo completo – DOI: <https://doi.org/10.5151/1516-392X-30270>



JUNÇÕES MOLECULARES DE NANOFITAS DE GRAFENO E PHAGRAPHENO: UM ESTUDO VIA DFT E EHT/NEGF *

Kazuko Ramos Nisioka¹
 Rafaela Farinha Felipe²
 Samuel Maciel Côrrea³
 Julio César da Silva dos Santos⁴
 Jordan Del Nero⁵
 Carlos Alberto Brito da Silva Jr⁶

Resumo

Nesse trabalho é proposto uma investigação das propriedades eletrônicas de junções moleculares de Nanofitas ZigueZague de Grafeno (NZZG) e Phagrafeno (NZZPG) por meio da(o): 1- Teoria do Funcional Densidade (DFT) sobre a célula unitária dessas moléculas onde analisamos a estrutura de banda, densidade de estado e transmitância que apresentam comportamento condutor e singularidades de Van-Hove; 2- Teoria de Hückel Estendido/Função de Green de Não Equilíbrio (EHT/NEGF) através da fórmula de Landauer-Buttiker para um sistema com 2 eletrodos. Nossos resultados exibem: (i) uma região não linear com característica de um dispositivo usual (*Transistor de Efeito de Campo, FET*) para NZZG; (ii) duas regiões não lineares (NDR e ressonância) mostrando comportamento de um diodo *túnel* e *FET*. Essas regiões não lineares de voltagem coincidem com os mínimos de voltagem (V_{\min}) nos plots Fowler-Nordheim (FN) e Lauritsen-Millikan (LM)

Palavras-chave: Nanofitas; Grafeno; Phagrapheno; EHT/NEGF.

APÊNDICE B – Artigo 2

Qualis B1 (2014-16) e A2 (2019) – Fator de Impacto: 2.328 (2018) e ISSN 0021-8979

Publicação dos resultados na *Journal of Applied Physics*, em julho/2018.

C. A. B. da Silva Jr., S. M. Côrrea, J. C. da S. dos Santos, K. R. Nisioka, M. Moura-Moreira³, Y.-P. Wang⁵, J. Del Nero, and H.-P. Cheng, *Topological insulator-metal transition and molecular electronics device based on zigzag phagraphene nanoribbon*, *Journal of Applied Physics* **124**, 084303 (2018).

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5029845>

Topological insulator-metal transition and molecular electronics device based on zigzag phagraphene nanoribbon

C. A. B. da Silva, S. M. Côrrea, J. C. da S. dos Santos, K. R. Nisioka, M. Moura-Moreira, Y.-P. Wang, J. Del Nero, and H.-P. Cheng

Citation: *Journal of Applied Physics* **124**, 084303 (2018); doi: 10.1063/1.5029845

View online: <https://doi.org/10.1063/1.5029845>

View Table of Contents: <http://aip.scitation.org/toc/jap/124/8>

Published by the American Institute of Physics

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **124**, 084303 (2018)



Topological insulator-metal transition and molecular electronics device based on zigzag phagraphene nanoribbon

C. A. B. da Silva, Jr.,^{1,a)} S. M. Côrrea,² J. C. da S. dos Santos,³ K. R. Nisioka,⁴ M. Moura-Moreira,³ Y.-P. Wang,⁵ J. Del Nero,⁶ and H.-P. Cheng⁵

¹Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, Ananindeua 67113-901, Brazil

²Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém 66075-110, Brazil

³Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Belém 66075-110, Brazil

⁴Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará, Ananindeua 67113-901, Brazil

⁵Department of Physics and Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, Florida 32611, USA

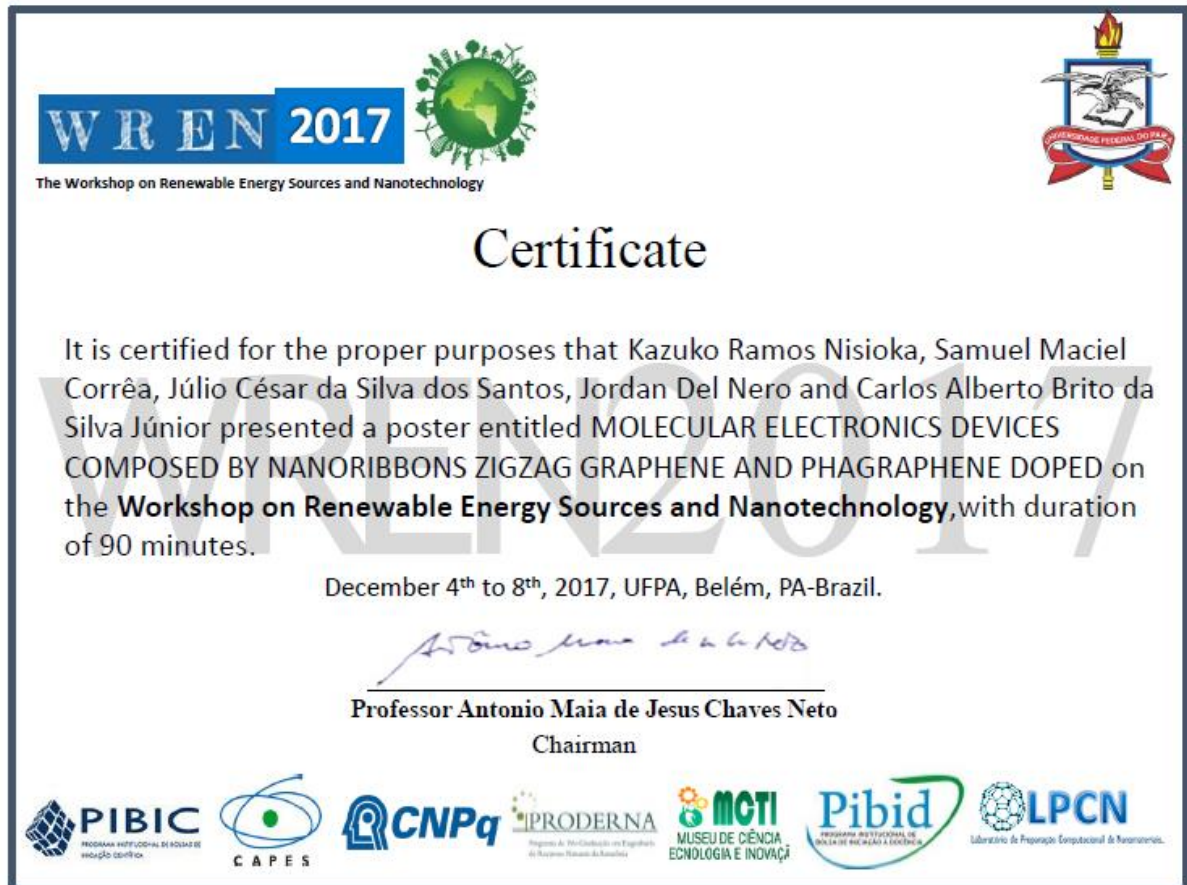
⁶Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, Belém 66075-110, Brazil

(Received 15 March 2018; accepted 21 July 2018; published online 28 August 2018)

In this work, we investigate the electronic transport properties of a graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon aromatic rings called phagraphene and compare with the results of the transition-voltage spectroscopy (TVS) and propose the behavior at low voltage characteristic of a topological insulator. Phagraphene properties were compared to those of graphene in a zigzag nanoribbon configuration, zigzag graphene vs zigzag phagraphene nanoribbon (zzGNR and zzPGNR). The molecular geometry and the electronic properties were calculated by density functional theory (DFT) without spin, and the electronic transport and TVS were obtained by means of DFT combined with non-equilibrium Green's function when we couple the optimized geometry of zzGNR and zzPGNR to the leads (left and right), forming the molecular junction that will be subjected to the action of an external bias voltage (V_e) to generate the molecular device. The results exhibit (i) a metal-insulator transition when V_e is increased until $V_e = 1.4$ V which corresponds to the nonlinear region (resonance), showing the field effect transistor behaviour for zzGNR junctions; and (ii) two nonlinear regions (two negative differential resistances), showing a resonant tunnel diode behaviour with two operation windows ($V_e = 0.5$ V and $V_e = 1.7$ V) for the zzPGNR junction. In addition, the zzPGNR junction exhibits topological insulator characteristics upon introducing topological defects such as pentagons and heptagons in the hexagonal lattice of graphene, and when $V_e = 1.7$ V, there occurs a topological insulator-metal transition that can be seen in the behaviour of the density of states, transmittance, and frontier molecular orbitals with V_e . *Published by AIP Publishing.* <https://doi.org/10.1063/1.5029845>

APÊNDICE C – Resumo em Evento Internacional (WREN 2017)

Publicação dos resultados na forma de **Resumo** no *Workshop on Renewable Energy Sources and Nanotechnology (WREN 2017)*.



APÊNDICE D – Artigo 3 Publicado

Publicação dos resultados na *Journal of Nanomedicine and Nanoscience (JNAN)*, em dezembro/2018.

DOI: <https://doi.org/10.29011/2577-1477.100056>



GAVIN PUBLISHERS

Nanomedicine and Nanoscience Research

Research Article

Felipe RF, et al. J Nanomed Nanosci: JNAN-156.

DOI: 10.29011/2577-1477.100056

Molecular Junction based on ZigZag Silicene Planar NanoRibbon (ZZ-SiPNR): Density Functional Theory (DFT) and Extended Hückel Theory / Non-Equilibrium Green Function (EHT/NEGF)

Rafaela Farinha Felipe¹, Kazuko Ramos Nisioka¹, Jordan Del Nero^{2*}, Vicente Ferrer Pureza Aleixo³, Carlos Alberto Brito da Silva Jr³

¹Faculty of Materials Engineering, Federal University of Pará, PA, Brazil

²Faculty of Physics, Federal University of Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil

³Faculty of Physics, Federal University of Pará, 67113-901 Ananindeua, PA, Brazil

*Corresponding author: Jordan Del Nero, Faculty of Physics, Federal University of Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil. Tel: +55-9132017423; Email: jordan@ufpa.br

Citation: Felipe RF, Nisioka KR, Nero JD, Aleixo VFP, Jr. Silva CABD (2018) Molecular Junction based on ZigZag Silicene Planar NanoRibbon (ZZSiPNR): Density Functional Theory (DFT) and Extended Hückel Theory / Non-Equilibrium Green Function (EHT/NEGF). J Nanomed Nanosci: JNAN-156. DOI: 10.29011/2577-1477.100056

Received Date: 06 November, 2018; Accepted Date: 30 November, 2018; Published Date: 07 December, 2018

Abstract

APÊNDICE E – Artigo 3 Aceito

Qualis A2 (2014-16) e A1 (2019) – Fator de Impacto: 5.155 (2018) e ISSN 0169-4332


Publicação dos resultados na *Applied Surface Science*, em março/2020.

K. R. Nisioka, J. C. da S. dos Santos, J. Del Nero, and C. A. B. da Silva Jr., *Electronic Transport in ZigZag Phagraphene NanoRibbon Doped with Boron and Nitrogen*, *Applied Surface Science*, (2020).

DOI information: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144410>

ARTICLE IN PRESS

Applied Surface Science xxx (xxxx) xxxx




ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc



Full Length Article

Electronic transport in zigzag PhaGraphene NanoRibbon doped with boron and nitrogen

K.R. Nisioka^a, J.C. da S. dos Santos^b, J. Del Nero^c, C.A.B. da Silva Jr.^{d,*}

^a Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará, Ananindeua 67113-901, Brazil
^b Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Belém 66075-110, Brazil
^c Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, Belém 66075-110, Brazil
^d Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, Ananindeua 67113-901, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
 zzPGNR
 Doping
 DFT/NEGF
 FET
 RTD
 Transition

ABSTRACT

In this paper is investigated the transport and electronic properties of 1-D material, such as zigzag PhaGraphene NanoRibbons (zzPGNR) substitutionally B- and N-doped, i.e., B-doped zzPGNR and N-doped zzPGNR. A comparison is made with 1-D pure (zzPGNR and zzGNR) and doped (B- and N-doped zzGNR) materials already well known in the literature. The question is what changes and which applications occur in the properties of these materials when it has its crystalline lattice modified? The calculations were performed using DFT without spin for the electronic properties of the unit cell via *SIESTA/INELASTICA* packages and posteriorly combined with NEGF (DFT/NEGF) via *TranSIESTA* package to obtain the transport properties and transition voltage spectroscopy (TVS) of the molecular device. The results exhibit Field Effect Transistor (FET) behavior and semiconductor-metal transition for B- and N-doped zzGNR, while resonant tunnel diode (RTD) behavior due to emergence of negative differential resistances (NDRs) and metal-semiconductor transition for B- and N-doped zzPGNR. B- and N-doped zzGNR exhibit p- and n-semiconductor behavior with non-degenerate bands, while B- and N-doped zzPGNR exhibit metallic behavior with non-degenerate and degenerate bands, respectively.

