



UFPA

**NANO TRANSISTOR DE EFEITO CAMPO CONSTRUÍDO COM
FULERENO E HETEROJUNÇÕES**

RAILSON DA CONCEIÇÃO VASCONCELOS

SETEMBRO / 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE TUCURUÍ
TUCURUÍ – PARÁ – BRASIL

RAILSON DA CONCEIÇÃO VASCONCELOS

**NANO TRANSISTOR DE EFEITO CAMPO CONSTRUÍDO COM
FULERENO E HETEROJUNÇÕES**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
colegiado de Engenharia Elétrica – UFPA,
Campus de Tucuruí, para obtenção do título de
bacharel em Engenharia Elétrica.

Orientador: **Dr. Vicente Ferrer de Pureza Aleixo**

Tucuruí/PA
2016

**NANO TRANSISTOR DE EFEITO CAMPO CONSTRUÍDO COM
FULERENO E HETEROJUNÇÕES**

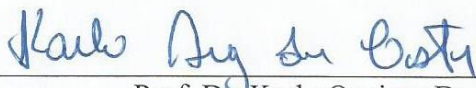
Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
colegiado de Engenharia Elétrica – UFPA,
Campus de Tucuruí, para obtenção do título de
bacharel em Engenharia Elétrica.

Tucuruí – PA, 30 de setembro de 2016

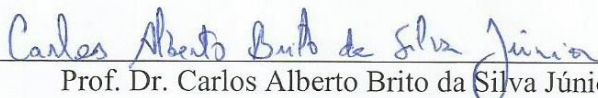
Banca Examinadora



Prof. Dr. Vicente Ferrer de Pureza Aleixo
(Orientador).



Prof. Dr. Karlo Queiroz Da Costa
(Membro)



Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Júnior
(Membro)

Tucuruí/PA

*Dedico este trabalho aos meus pais, Sr.
Francisco das Chagas C. Vasconcelos e Sr.^a
Antonilza da C. Vasconcelos, pelo apoio
incondicional à minha educação.*

AGRADECIMENTOS

Dedico esse trabalho a minha família por sempre acreditar em mim. Especialmente aos meus pais Sra. Antonilza e Seu Francisco das Chagas e aos meus irmãos: Ricardo, Renato e Rayza. Amo vocês.

Ao meu orientador e amigo, o Dr. Vicente Ferrer, por acreditar no meu potencial e pela paciência. Um exemplo de pesquisador e ser humano.

Sou muito grato também ao Dr. Welington Fonseca, que possibilitou o primeiro contato com meu orientador e com essa área de pesquisa que acabei me apaixonando. Sou grato por ter feito parte do “Laboratório de Engenhocas, ” foi uma experiência enriquecedora.

A minha Madrinha Raimunda de Fátima, meu Padrinho Salvador e suas filhas, Hellen Silvana e Helouise, minha segunda família. Vocês plantaram em mim amor suficiente para que mesmo após 17 anos eu continuasse colhendo os frutos.

Obrigado aos meus amigos Bruno Nogueira e Juarytom Carvalho pelo companheirismo e por me arrancarem de casa após semanas de estudos e exclusão social que esse trabalho me cobrou, para noites de risadas e boas histórias.

Aos meus amigos com quem dividi as alegrias e dificuldades dessa graduação. A Solange, Veridiano, Andrey, Alcenir, Evanoel, Daiane, Marilda, Aldair e tantos outros que estiveram do meu lado nesses cinco anos.

A Elcy Ferreira pela amizade apoio e torcida em todos os momentos.

Ao Sr. Novax pelo o trabalho exemplar na secretária do campus de Tucuruí que influenciou diretamente esse trabalho.

“We are a way for the cosmos to know itself.”

(Carl Sagan)

RESUMO

Nós apresentamos o estudo eletrônico de uma molécula de fulereno (C60) conectada à seis terminais (heterojunções), chamada aqui de (TTF)₃-C60-(FPP)₃, que funciona como um retificador tridimensional quando submetida a uma diferença de potencial. Além do mais, nós confirmamos a funcionalidade do fulereno não apenas como doador de elétrons, mas como barreira de potencial ao transporte de elétrons através da molécula. Observamos que quando o terminal de fenil-propanodinitila (FPP) é ortogonalmente submetido a tensão polarizante a distribuição de cargas e a corrente exibem regiões de saturação e ressonância semelhantes aquelas observadas em semicondutores usuais. Com o objetivo de entender o transporte eletrônico na molécula, nós aplicamos as funções de Green fora do equilíbrio (NEGF) e utilizamos as metodologias de Fowler-Nordheim (FN) e Milikan-Lauritsen (ML). A semelhança no coeficiente angular de inflexão das curvas para o método de ML e FN mostraram-se suficiente para afirmar a eficiência dos dois métodos. Dessa forma esse trabalho teve a intenção de descrever o design teórico de um dispositivo nanoeletrônico em três dimensões.

Palavras-chave: nanodispositivos, nanoeletrônica, fulereno, heterojunções.

ABSTRACT

We present a study of the complex electronic behavior of a fullerene (C₆₀) molecule attached to six leads (heterojunctions), which works as a three-dimension rectifier. In addition, we confirmed that the fullerene works not only as an electron donor, but also as barrier and transport channel to electrons through the molecule. Moreover, when the phenylpropanodinilla (PPP) lead is orthogonally subjected to bias voltage, the charge distribution and the current displays regions of saturation and resonance similar to semiconductor devices. In order to understand the electronic transport in the molecule, we applied non-equilibrium green function (NEGF) method and performed Fowler-Nordheim (FN) and Millikan-Lauritsen (ML) analyses. The ML curves proved to be sufficient to describe the FN characteristics. In this work, we report the theoretical design for electronic transport of a 3D device (6-terminal).

Key-Words: *3D molecular rectifier, nanodevice, fullerene.*

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: JUNÇÃO P-N. ALTERAÇÕES DA ZONA DE DEPLEÇÃO COM RELAÇÃO A TENSÃO APLICADA. (A) JUNÇÃO SEM APLICAÇÃO DE TENSÃO; (B) POLARIZAÇÃO DIRETA; (C) POLARIZAÇÃO REVERSA.	4
FIGURA 1.2: REPRESENTAÇÃO DO EXPERIMENTO DE DUPLA FENDA FEITO POR THOMAS YOUNG.	6
FIGURA 1.3: DIAGRAMA DE ENERGIA REPRESENTANDO A TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS PARA O C60 E BURACO PARA O POLÍMERO (FTO), APÓS A DISSOCIAÇÃO DO ÉXCITON [26].	9
FIGURA 1.4: ESTRUTURA SANDUÍCHE DE UM DISPOSITIVO BICAMADA DO TIPO POLÍMERO/C60 [26].	10
FIGURA 1.5: ESTRUTURA SANDUÍCHE DE UM DISPOSITIVO HETEROJUNÇÃO DE VOLUME BASEADO NA MISTURA POLÍMERO:PCBM [26].	10
FIGURA 1.6: REPRESENTAÇÃO DO TUNELAMENTO QUÂNTICO DE UM ELÉTRON ATRAVÉS DE UMA BARREIRA DE POTENCIAL [40].	11
FIGURA 1.7: FIGURA 2 – TUNELAMENTO RESSONANTE DE ELÉTRONS; (A) NÍVEL DE ENERGIA DO ELÉTRON E PONTO QUÂNTICO DESALINHADOS; (B) NÍVEIS DE ENERGIA ALINHADOS DEVIDO A APLICAÇÃO DE POTENCIAL IONIZANTE QUE DEFORMOU A BARREIRA DE POTENCIAL [4].	12
FIGURA 1.8: REPRESENTAÇÃO DO DIODO UNI MOLECULAR CRIADO POR AVIRAM-RATNER, COMPOSTO DE UM LADO DOADOR E ACEITADOR SEPARADOR POR PONTE SIGMA (D- Σ -A) [2].	13
FIGURA 1.9: REPRESENTAÇÃO DA INFLEXÃO NAS CURVAS DE FN. EFL CORRESPONDE A ENERGIA DE FERMI DO ELETRODO DO LADO ESQUERDO E $EFRO$ DO LADO DIREITO. V_{MIN} REPRESENTA A TENSÃO MÍNIMA PARA CAUSAR A INFLEXÃO NA CURVA [51].	14
FIGURA 3.1: PICTOGRAMA DA MOLÉCULA COM ELETRODOS (AMARELO) CONECTADOS. OS TERMINAIS DE FENIL-PROPANODINILA (FPP) SÃO OS COM EXTREMIDADES AZUIS E OS DE TETRATIOFULVALENO (TTF) SÃO OS VERDES.	22
FIGURA 3.2: VISÃO DA MOLÉCULA NO PLANO X-Y.	23
FIGURA 3.3: REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA EXPLICITANDO DOADORES, ACEITADORES E GRUPOS ESPAÇADORES.	24
FIGURA 3.4: GRÁFICOS DE DISTRIBUIÇÃO DE CARGA NA MOLÉCULA COM CAMPO ELÉTRICO EM “X”; (A) CARGAS NOS TERMINAIS 3, 5 E FULERENO; (B) TERMINAIS 4 E 6.	25
FIGURA 3.5: DISTRIBUIÇÃO DE CARGA PARA OS TERMINAIS 3, 6 E FULERENO COM CAMPO ELÉTRICO NA DIREÇÃO Y.	26
FIGURA 3.6: DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS NA MOLÉCULA PARA UM CAMPO NA DIREÇÃO Z.	26
FIGURA 3.7: (A) CARACTERÍSTICAS DE CARGA-VOLTAGEM (CÍRCULOS AZUIS) E CORRENTE VOLTAGEM (LINHA VERMELHA) (B) CONDUTÂNCIA EM UNIDADES DE CONDUTÂNCIA QUÂNTICA (C) POSIÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA.	28
FIGURA 3.8: GRÁFICOS PARA OS MÉTODOS MILIKAN-LAURITSEN/ML (VERMELHO) E FOWLER-NORDHEIM/FN (AZUL). OS CÍRCULOS REPRESENTAM A POLARIZAÇÃO DIRETA E OS QUADRADOS A INVERSA. AS SETAS INDICAM O V_{MIN} , COM $V' = V - 1.87$ E $I' = I + 0.21\mu A$	29
FIGURA 3.9: COEFICIENTE DE TRANSMISSÃO PARA O TERMINAL 3 SOB POLARIZAÇÃO ORTOGONAL COMO FUNÇÃO DA ENERGIA (eV) PARA DIFERENTES VALORES DE TENSÃO (V).	30

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
1. DOS SEMICONDUTORES AOS NANODISPOSITIVOS	3
1.1 <i>Semicondutores e Fotodetectores.....</i>	3
1.1.1 Semicondutores.....	3
1.1.2 Fotodetectores.....	5
1.2 <i>Fulereo</i>	7
1.3 <i>Heterojunções.....</i>	8
1.4 <i>Transporte Eletrônico em Nanodispositivos,</i>	11
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1. <i>Método de Hartree-Fock.....</i>	15
2.2. <i>Métodos Ab Initio e Semi-empírico</i>	17
2.3. <i>Funções de Green Fora do Equilíbrio</i>	19
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
3.1. <i>Características da Molécula.....</i>	22
3.2. <i>Transporte Eletrônico</i>	24
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	31
REFERÊNCIAS	32
ANEXO I	37

INTRODUÇÃO

A necessidade de miniaturização dos componentes eletrônicos utilizados em sistemas computacionais e energéticos tem sido responsável pela busca recorrente do desenvolvimento de novos materiais que apresentem as mesmas características, ou melhores que os já utilizados, em uma escala de tamanho consideravelmente menor. Tal necessidade tem motivado inúmeras pesquisas ao longo dos anos na busca de materiais que pudessem ser utilizados como substituintes dos diodos e transistores.

Com isso em mente, o trabalho foi idealizado com o intuito de projetar um dispositivo molecular baseado no fulereno com dimensões tridimensionais e estudar suas características de transporte eletrônico. Esse dispositivo, aqui chamado de $(\text{TTF})_3\text{-C}_{60}\text{-(FPP)}_3$, é constituído de uma molécula de fulereno conectada à seis heterojunções, sendo três do tipo doadora de elétrons chamadas de tetratiofulvaleno (TTF), e outras três do tipo aceitadora, chamadas de fenilpropanodinila (FPP).

O estudo da molécula foi feito por meio de simulações computacionais que usam a metodologia de Hartree-Fock para obter as informações da função e energia de sistemas complexos. Usando como base o estudo dentro do equilíbrio, aplicamos as funções de Green fora do equilíbrio (NEGF) para obter a curva de corrente através da molécula quando conectada a eletrodos com diferentes potenciais eletrônicos. Em posse desses dados, analisamos o papel das diferentes partes do dispositivo no transporte de elétrons, a aplicabilidade dos métodos de Fowler-Nordheim (FN) e Milikan-Lauritsen (ML), e o coeficiente de transmissão, tão importante no design de dispositivos nanoeletrônicos.

A descrição dos métodos e análise dos resultados estão divididas em quatro capítulos.

O primeiro capítulo fará um resgate histórico e conceitual, com início na descrição, funcionamento e propriedade de semicondutores. Descreverei algumas particularidades da molécula falando sobre o fulereno e heterojunções, e abordarei alguns conceitos importantes da mecânica quântica observados nesse tipo de dispositivo.

O capítulo 2 apresentará alguns dos métodos que são base para os estudos de sistemas quânticos como a metodologia de Hartree-Fock e de Green.

No capítulo 3 os resultados obtidos dos cálculos computacionais serão apresentados e suas implicações expostas e avaliadas. São esses resultados, a distribuição de carga para a molécula, o estudo da condutância, os orbitais moleculares de fronteira (OMF), coeficiente de transmissão e outros.

No último capítulo serão avaliadas as conclusões e perspectivas obtidas com os resultados desse trabalho.

1. DOS SEMICONDUTORES AOS NANODISPOSITIVOS

1.1 Semicondutores e Fotodetectores

1.1.1 Semicondutores

Semicondutores são um dos dispositivos eletrônicos mais utilizados. Eles são partes indispensáveis de computadores, celulares e várias outras tecnologias usadas diariamente. Uma das invenções mais importantes do século passado, e que tem sido alvo de esforço contínuo para sua melhoria.

O efeito semicondutor foi observado pela primeira vez por Michael Faraday em 1833. Em seu livro, Faraday descreveu o que ele chamou de caso extraordinário, quando a condutância do sulfeto de prata aumentou a medida que a temperatura foi elevada. Esta constatação era diferente da observada para qualquer outro metal até época, e ia contra observações de outros físicos, como Cooper [1].

Em 1878 Edwin Herbert Hall deu uma grande contribuição para que a semicondutância fosse melhor compreendida. Ele observou que quando semicondutores eram expostos a um campo magnético, os portadores de carga se acumulavam em direção perpendicular ao campo magnético aplicado, o que ficou conhecido como efeito Hall [2]. Usando esse efeito, em 1908 Karl Baedeker observou a presença de cargas positivas em um iodeto de cooper [3].

Uma das maiores descobertas que permitiram a construção de semicondutores como conhecemos hoje foi feita de forma independente por Walter Schottky e Neville F. Mott em 1938. Ambos descreveram a existência e influência da barreira de potencial na conexão entre um semicondutor e um metal, causada pela diferença entre os níveis de energia dos dois materiais [4,5].

Durante esse período, semicondutores já eram vistos com bons olhos. Criou-se uma grande expectativa de que semicondutores pudessem substituir os tubos de vácuo que eram altamente ineficientes. Foi então que em 1947 William Shockley, Jon Bardeen e Walter Brattain criaram o primeiro transistor nos laboratórios Bell [6]. A invenção do transistor é ainda hoje considerada uma das mais importantes do século 20.

Semicondutores são usualmente separados em duas categorias, intrínsecos e extrínsecos. Como o nome sugere, semicondutores intrínsecos são aqueles que naturalmente se comportam como semicondutores, ou seja, não precisam ser dopados. Alguns exemplos são silício (Si), germânio (Ge), arseneto de gálio (GaAs) e fosfeto de índio (InP). Semicondutores extrínsecos, são semicondutores que foram alterados quimicamente a fim de se obter melhor controle de

suas características. A dopagem de um semicondutor pode ser feita adicionando uma impureza tetravalente ou trivalente. Se uma impureza tetravalente como arsênio (As), antimônio (Sb), ou fosforo (P) é adicionada, a quantidade elétrons livres (cargas negativas) será maior que o número de lacunas (cargas positivas), portanto os portadores majoritários serão eletros livres com cargas negativas. Por esta razão esse tipo de semicondutor é chamado de tipo N. No entanto, caso impurezas trivalentes como alumínio (Al), boro (B) e gálio (Ga) sejam adicionadas, o número de lacunas serão maiores que o de elétrons livre e os portadores majoritários serão cargas positivas. Esse tipo de semicondutor é chamado tipo P.

A junção de semicondutores com dopagens diferentes é a base dos mais importantes dispositivos semicondutores como diodos e transistores. Uma junção P-N, é construída através do contato entre um semicondutor tipo P e outro N. Quando em contato, é dado início ao processo de difusão de portadores, entre as cargas positivas do semicondutor P e negativas. Essa difusão cria uma zona com cargas positivas (buracos) no semicondutor N, na região próxima ao contato com o semicondutor P. A mesma coisa é vista do lado do semicondutor P, que próximo ao contato com o semicondutor N apresenta uma zona cargas negativas (elétrons). A soma dessas duas áreas, cria a zona de depleção, e o controle do tamanho da zona de depleção determina o controle do transporte de cargas pela junção.

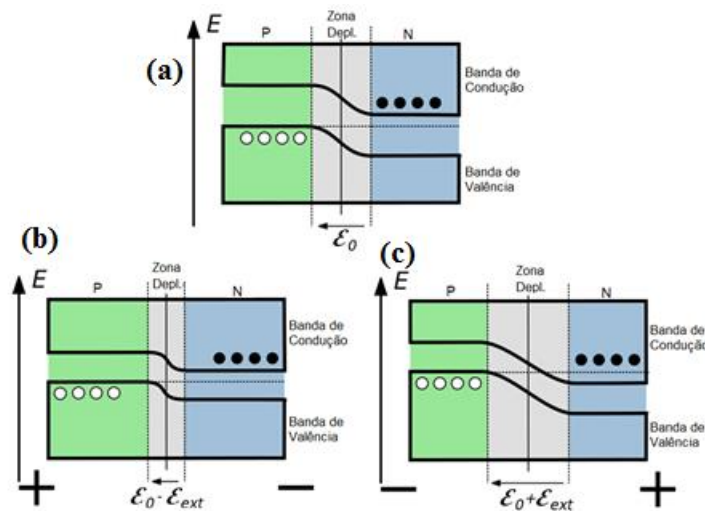


Figura 1.1: Junção P-N. Alterações da zona de depleção com relação a tensão aplicada. (a) junção sem aplicação de tensão; (b) polarização direta; (c) polarização reversa.

O tamanho da zona de depleção pode ser alterado através da aplicação de tensão polarizante. Quando uma junção P-N é polarizada de forma direta (fig. 1.1(b)) ou seja, o lado onde os portadores majoritários são cargas positivas (tipo P) é polarizado positivamente e o tipo N é polarizado negativamente, a zona de depleção diminui devido aumento da injeção de portadores majoritários que diminui a barreira de potencial para $\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_{ext}$.

Desde a construção do primeiro transistor até hoje grandes avanços foram feitos com relação a semicondutores. Com o passar dos anos, esses materiais foram aperfeiçoados e empregados para construção de vários componentes. Uma das mais importantes aplicações dos semicondutores é para a construção de circuitos integrados de processamento. Estes circuitos são partes indispensáveis de qualquer sistema computacional ou de comunicação. De fato, a capacidade e a velocidade de processamento de um circuito integrado pode ser medido pela quantidade de transistores que esse processador pode encapsular. Por essa razão, desde a descoberta de transistores existe um enorme esforço para a construção de transistores cada vez menores. Baseado nesse interesse, em 1965 um dos fundadores da Intel Corporation, Gordon Moore previu, baseado em dados prévios, que o número de transistores por centímetros quadrados em um circuito integrado deveria duplicar a cada dois anos [7]. Essa observação ficou conhecida como Lei de Moore e até hoje é considerada válida.

Contudo, a redução no tamanho dos transistores parece estar próxima de atingir um limite. Transistores estão alcançando a escala nanométrica e isso representa um grande desafio na construção de processadores pois o comportamento de transistores nessa escala exige um tratamento diferente [8]. Sistemas construídos na escala nanométrica não podem ser preditos baseado nas leis da física clássica, é necessária aplicação de conceitos da mecânica quântica.

O primeiro registro de um mecanismo em escala nanométrica apresentando retificação data de 1976. A descoberta de características retificadoras por Aviram e Ratner em um sistema unimolecular, deu início a uma intensa busca por novas moléculas que possam apresentar características semelhantes [9]. Aviram e Ratner demonstraram que um sistema com parte doadora e aceitadora, separados por uma ponte sigma, pode apresentar características de retificação semelhantes à exibida por diodos utilizados na microeletrônica, quando os níveis de energia de Fermi dos eletrodos se alinham com os dos orbitais moleculares de fronteira do lado aceitador e doador. Contudo, tem sido demonstrado que moléculas baseadas no modelo de Aviram e Ratner apresentam uma baixa retificação [10], tornando ainda mais importante o estudo de novas moléculas com um maior potencial de retificação e assim tornar viável o uso de sistemas moleculares para aplicações reais.

1.1.2 Fotodetectores

A descoberta dos semicondutores também foi extremamente importante para a criação de dispositivos fotoelétricos. Células solares, comunicação por fibra óptica, lasers e impressoras não existiriam sem a descoberta dos materiais semicondutores.

A palavra Fóton foi utilizada pela primeira vez em 1926 por Gilbert N. Lewis em artigo enviado à revista Nature. Lewis usou essa palavra para descrever o que ele acreditava ser uma nova partícula subatômica responsável pela emissão de luz [11]. Contudo, um dos primeiros experimentos voltados a entender a natureza da luz data de 1801. Em seu experimento, Thomas Young emitiu luz através de duas pequenas fendas e observou que a luz apresentava comportamentos semelhantes ao de uma onda, como por exemplo difração e interferência [12]. Esse experimento fez com que Young chegasse a conclusão de que a luz é uma onda.

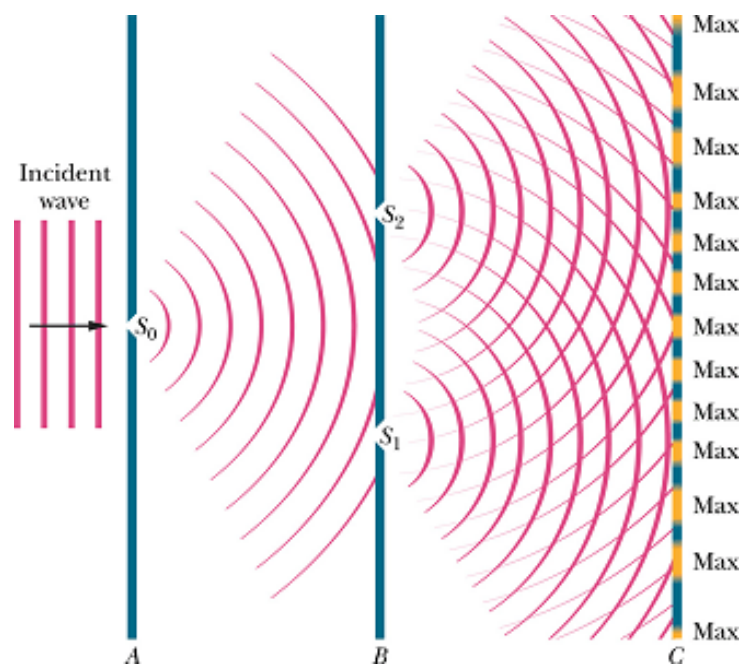


Figura 1.2: Representação do experimento de dupla fenda feito por Thomas Young.

Contudo, a teoria do comportamento ondulatório da luz não satisfazia outras observações sobre a luz, como o fato de ela se mover em linha reta e ia contra teorias de outros físicos como Isaac Newton. Uma teoria mais sofisticada foi apresentada em 1905 por Albert Einstein ao explicar o efeito fotoelétrico. Ele sugeriu que a luz como onda eletromagnética era dividida em quantidades discretas de energia (quantum), chamadas de fóton. Einstein também sugeriu que a luz pode em algumas situações se comportar como onda e outras como partícula.

Mesmo que o efeito fotoelétrico tenha sido observado muitos anos antes, Einstein pela primeira vez ofereceu uma explicação satisfatória para esse efeito. Em sua explicação, a luz se comporta como partícula ao atingir uma placa metálica e ao interagir, alguns dos elétrons da placa são emitidos. A quantidade de elétrons emitidos é diretamente proporcional a frequência da luz.

A compreensão do efeito fotoelétrico foi indispensável para a criação das primeiras células solares como conhecemos hoje. Mesmo sem compreensão do efeito fotoelétrico, a primeira

célula solar data de 1839. De forma quase acidental, Becquerel observou o efeito fotoelétrico enquanto estudava o efeito da luz em células eletrolíticas [14]. Becquerel também observou que mais elétrons eram emitidos quando as células eram expostas a luz azul e ultravioleta. Como Einstein explicou essa relação é causada pelo fato que luz azul e ultravioleta terem maiores frequências.

Em 1883 Charles Fritts criou a primeira célula solar feita de selênio. A célula solar Fritts foi criada envolvendo o selênio em uma camada extremamente fina e transparente de ouro. Apesar da importância de sua descoberta, essa célula solar tinha uma eficiência menor que 2% [15]

Em 1954 as indústrias bell mostraram mais uma vez sua importância no desenvolvimento tecnológico humano. Em suas instalações, os cientistas Clavin Souther Fuller, Daryl Chapin e Gerald Pearson criaram a primeira célula solar com eficiência suficiente para utilização comercial. Em seus estudos, eles utilizaram de outra importante pesquisa realizada anos antes por Russel Ohl na mesma empresa. Russel Ohl era um especialista em semicondutores e descobridor das junções p-n. Ohl acreditava no potencial dos semicondutores para substituir os tubos a vácuo tão utilizados na época e focalizou boa parte de seu estudo no silício. Enquanto estudava o transporte eletrônico ele observou que os teste realizados eram fortemente influenciados pela quantidade de luz presente no ambiente [16]. Russel se tornou fascinado por sua descoberta e após intenso estudo chegou à conclusão de que esse efeito era causado devido ao fato dos semicondutores testados conterem diferentes níveis de impurezas em cada um de seus lados e quando era aplicado luz sobre o semicondutor era fornecida energia para que mais elétrons atravessassem a barreira de potencial[17].

1.2 Fulereo

Estudos realizados têm indicado que sistemas moleculares baseados no Fulereo se comportam como ótimos retificadores moleculares [18], devido principalmente ao número de elétrons π , que permite uma alta mobilidade eletrônica. Apesar de o fulereo ter sido descoberto experimentalmente em 1985 por Kroto et al [19], a existência de tal composto já era estudada de forma teórica desde de 1966, onde foi apresentada a possibilidade de formação de grandes “gaiolas” de carbono [20]. Em seu experimento Kroto et al observaram que a vaporização do grafite a laser em um fluído de alta densidade, produzia grandes cadeias de carbono, entre os principais o C60 (em maior quantidade) e o C70. A esta molécula foi dada o nome de fulereo, em homenagem a Richard Buckminster Fuller, arquiteto mundialmente reconhecido por seu

trabalho com formas geodésicas, cujo princípio de estabilidade e construção muito se assemelha com o fulereno.

Em 1990 dois trabalhos revolucionaram a forma de estudo e produção do fulereno, primeiro o de R. Taylor, que obteve pela primeira vez amostras de fulereno com as condições mínimas de pureza para exploração de suas propriedades químicas e espectroscópicas, caracterizando o fulereno como alótropo do carbono, [21] e em seguida o de Krätschmer et al, que desenvolveram um método de síntese de C₆₀ e cadeias maiores carbonos em quantidades macroscópicas por meio da vaporização de uma barra de grafite em uma atmosfera de hélio com pressão controlada, além de sustentar os dados obtidos por Kroto et al, este trabalho também viabilizou estudos cristalográficos e a possibilidade de dopagem do fulereno [22].

O método de produção em escala macroscópica do C₆₀ desenvolvido por Krätschmer et al, possibilitou novos estudos das propriedades e aplicações desta molécula. No campo da eletrônica molecular, o desenvolvimento de heterojunções possibilitou alterações nas características intrínsecas do fulereno e tornando-o apto para diversas aplicações. Em 1992 Sariciftci et al, por meio de fóton estimulação mostraram pela primeira vez o transporte eletrônico de um polímero para um fulereno C₆₀ [23], este além de ter demonstrado a possível aplicação do fulereno como aceitador de elétrons em células solares, serviu como base para o desenvolvimento da primeira heterojunção entre um polímero e um fulereno, no ano seguinte [24]. Em 1995 Yu et al ampliaram a eficiência das heterojunções utilizadas em células orgânicas solares, alterando a forma de interação entre a parte doadora e aceitadora da molécula, antes feitas entre uma interface de contato, para uma ligação efetiva entre as duas [25]. Nesse mesmo trabalho foi proposta a substituição do C₆₀, devido sua baixa solubilidade, por um de seus derivados altamente solúveis, o PCBM (phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester), ainda hoje um dos compostos mais utilizados na eletrônica molecular

1.3 Heterojunções

Como sugerido pelo nome, heterojunções se refere a união de dois materiais semicondutores distintos (ou metal - semicondutor). Essas junções permitem o controle do gap de um material adicionando um grau de liberdade. Heterojunções são frequentemente utilizadas em dispositivos semicondutores como na camada fotossensível de células solares para melhorar a geração e transporte de cargas [26].

As primeiras heterojunções foram idealizadas por Preston enquanto estudava formas de criar retificadores de selênio [27]. Os resultados desejados foram observados unindo estruturas heterogêneas, um selênio semiconductor e oxido de cádmium. Gubanov coordenou importantes estudos sobre heterojunções entre materiais N-N, P-P e P-N. Contudo, foi Shockley quem propôs um circuito que utilizasse heterojunções para alterar o gap na região de transição entre junções P-N [28]. Seu trabalho foi muito bem complementado por Kroemer que sugeriu a adição de um semiconductor emissor com um gap maior que o material da base afim de melhorar a injeção de elétrons em transistores[29].

Para aplicações em células solares, as heterojunções proporcionam na interface D/A condições mais favoráveis para a dissociação de éxcitons [30]. Éxcitons, são pares de elétrons e buracos que surgem quando materiais fotoativos são submetidos a luz. Os fótons fornecidos pela luz excitam os elétrons que saltam para a banda de condução, que conseqüentemente cria um buraco com carga oposta que se associa ao elétron pela força de Coulomb. Na interface, os éxcitons são separados e os buracos (carga positiva) se encaminha para o material com o menor potencial de ionização (HOMO) e os elétrons vão o material de com maior elétron afinidade (LUMO). Com a separação, as cargas então livres para alcançarem os eletrodos [31].

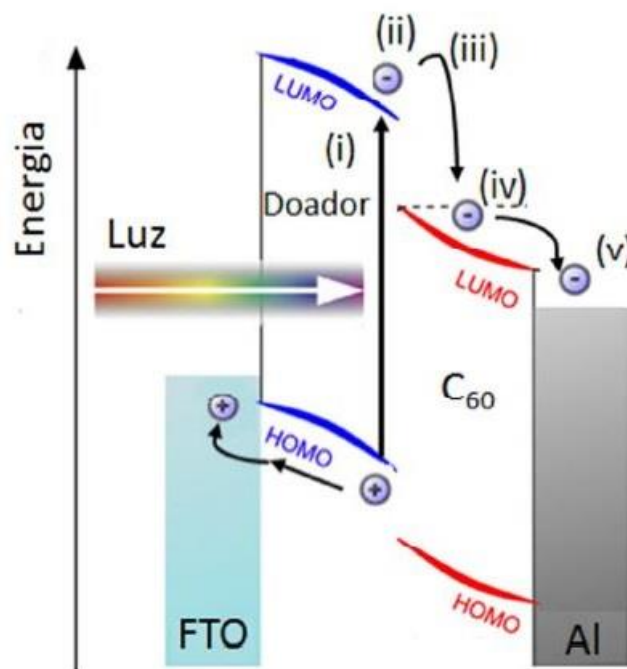


Figura 1.3: Diagrama de energia representando a transferência de elétrons para o C60 e buraco para o polímero (FTO), após a dissociação do éxciton [26].

Quanto a construção de heterojunções, existem dois tipos distintos que merecem ser mencionados, as heterojunções de camada e de volume.

O conceito de heterojunções de camada apesar de se constituir uma simples junção de camadas entre materiais orgânicos com eletroafinidade diferentes – doador e aceitador – foi significativo para a melhoria das células solares da época. Resultados obtidos por Tang usando bicamadas melhoraram a eficiência de conversão de potência em 10 vezes (0.1% para 1%) [32]. A molécula de fulereno estudada nesse trabalho, por exemplo, é comumente usada para a construção de camadas aceitadoras de elétrons devido à eficiente transferência de elétrons entre um polímero e o fulereno.

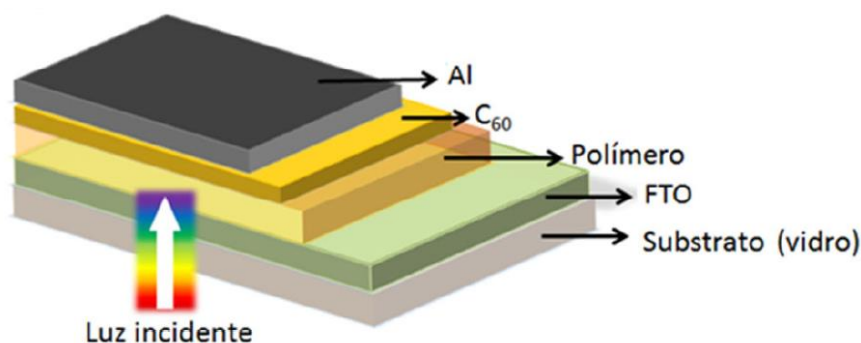


Figura 1.4: Estrutura sanduíche de um dispositivo bicamada do tipo polímero/C60 [26].

Heterojunções de volume (conhecidas em inglês como Bulk Heterojunctions) também se trata da junção de semicondutores doadores e aceitadores, porém misturados em uma mesma camada. Esse tipo de heterojunção favorece ainda mais a separação de cargas entre os materiais pois interfaces de separação estão espalhadas por toda a camada. Essa nova forma de construir heterojunções só surgiu em 1995, graças a dois grupos de pesquisas independentes que reportaram aumento na eficiência de células solares com o uso de heterojunções de volume [33]. Um desses estudos também foi de grande importância por mostrar a eficiência do PCBM ([6,6]-fenil- ácido butírico C61-metil-ester), um derivado do fulereno altamente solúvel [25]. Pesquisas mais recentes mostraram que a mistura de polímeros conjugados baseados em heterojunções de volume resultam em células quase 10 vezes mais eficientes que a descoberta por Tang [34, 35].

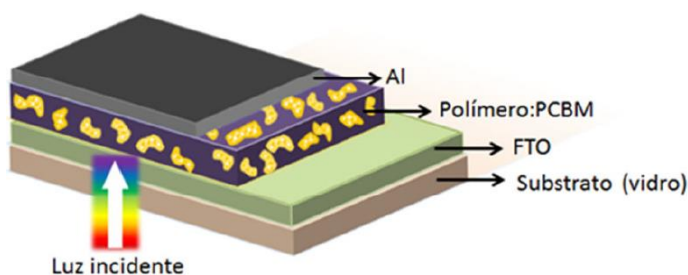


Figura 1.5: Estrutura sanduíche de um dispositivo heterojunção de volume baseado na mistura polímero:PCBM [26].

1.4 Transporte Eletrônico em Nanodispositivos,

Como mencionado anteriormente, o primeiro registro de um dispositivo uni molecular em escala nanométrica construído com a finalidade de operar de como dispositivo eletrônico veio do trabalho realizado por Aviram e Ratner em 1974. Apesar da indiscutível importância desse trabalho ele foi apenas um passo inicial numa jornada que nos levaria a repensar nossa forma de imaginar novas tecnologias.

Contudo, a principal relevância desse trabalho se deve a proposta inédita de compreensão do transporte eletrônico em uma única molécula. Por se tratar de um sistema em escala nanométrica, esse trabalho exigiu um tratamento quântico para descrever a importância da manipulação da função de onda dos eletrodos e da molécula. Diferentes dos dispositivos eletrônicos macroscópicos, os níveis de energia estão quantizados, e a injeção de cargas entre os eletrodos e a molécula é determinada pelo alinhamento do nível de Fermi do eletrodo e dos níveis de energia da molécula, que proporcionam o tunelamento de elétrons [36,37].

Dessa forma, podemos dizer que o tunelamento eletrônico é o protagonista no processo de condução de cargas em moléculas orgânicas. A existência do tunelamento eletrônico é estudada desde 1896 por Henri Becquerel em seu trabalho sobre radioatividade [38]. O tunelamento é um efeito da mecânica quântica devido ao comportamento ondulatório da matéria (figura 1.16). Desde da descoberta do experimento da dupla fenda, temos conhecimento do comportamento de elétrons hora como partícula e hora como onda. A figura abaixo mostra a função onda (elétron) se aproximando de uma barreira de potencial. Essa função de onda pode ser entendida como a distribuição do elétron no espaço. Quando essa onda encontra uma barreira (fina o suficiente) a onda não é totalmente refletida, em vez disso, uma pequena parcela da onda atravessará a barreira indicando que um elétron pode instantaneamente existir do outro lado da barreira mesmo que ele não tenha energia suficiente para atravessá-la, caracterizando o tunelamento [39].



Figura 1.6: Representação do tunelamento quântico de um elétron através de uma barreira de potencial [40].

Esse efeito é muito útil por exemplo na construção de diodos de tunelamento ressonante. O tunelamento ressonante é semelhante ao descrito anteriormente, porém com níveis de energia discretos no lado direito da primeira barreira (figura 1.7). A existência de uma outra barreira de potencial impõe condições de barreira, tornando a região entre as barreiras em um ponto quântico. Nesse tipo de mecanismo o tunelamento está submetido a condição do alinhamento do nível de energia do elétron com o do ponto quântico. Uma maneira de alinhar os níveis de energia e possibilitar o tunelamento é através da aplicação de tensão. Aplicando tensão é possível deformar a barreira de potencial e provocar a ressonância entre os níveis de energia [41,42].

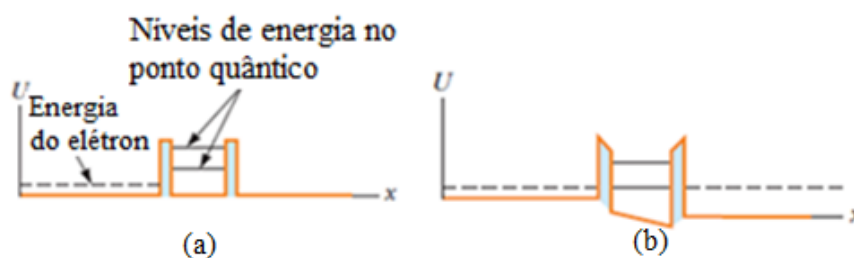


Figura 1.7: Figura 2 – Tunelamento ressonante de elétrons; (a) nível de energia do elétron e ponto quântico desalinhados; (b) níveis de energia alinhados devido a aplicação de potencial ionizante que deformou a barreira de potencial [4].

Em sistemas nanométricos como na molécula apresentado por Aviram-Ratner, os níveis de energia estão discretamente quantizados. Os elétrons em uma molécula estão principalmente distribuídos entre os orbitais moleculares mais baixo desocupado (da single em inglês LUMO), e mais alto ocupado (HOMO). Uma analogia interessante pode ser feita com os níveis de energia de um semiconductor inorgânico, onde a banda de valência representa o HOMO e a banda de condução o LUMO. Assim como na banda de condução, o LUMO representa o orbital que necessita de menor energia para adicionar ou excitar um elétron, e o HOMO assim como a banda de valência é o orbital completo de elétrons [43].

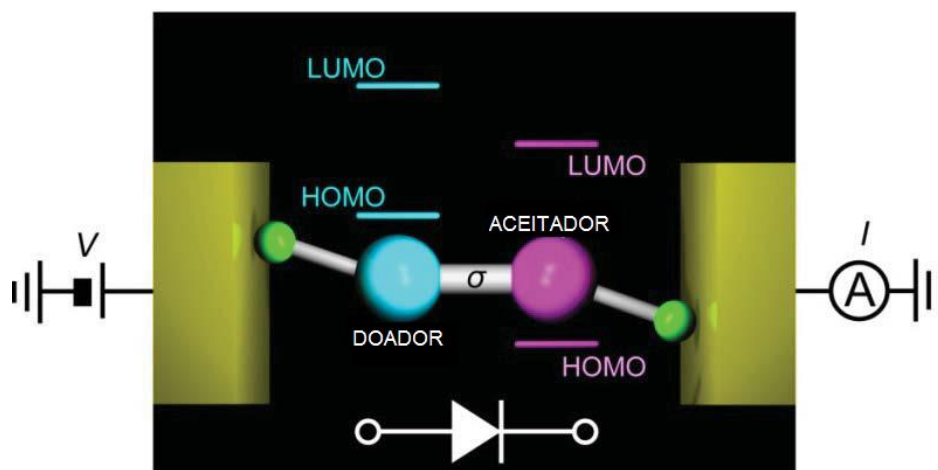


Figura 1.8: Representação do diodo uni molecular criado por Aviram-Ratner, composto de um lado doador e aceitador separador por ponte sigma ($D-\sigma-A$) [2]

Na molécula idealizada por Aviram e Ratner, o grupo doador aumenta a densidade de elétrons no grupo fenil que consequentemente eleva os orbitais moleculares (HOMO - LUMO). No grupo aceitador ocorre o oposto, a menor densidade de elétrons abaixa os níveis de energia. Como consequência é causado um desequilíbrio entre os níveis de energia LUMO[HOMO] do lado doador e aceitador. O grupo espaçador garante a permanência do desequilíbrio entre as duas densidades de elétrons, além de funcionar como uma barreira de tunelamento [44].

Quando a molécula é polarizada diretamente, ou seja, lado doador polarizado positivamente e aceitador negativamente, os níveis de energia de ambos os lados são deslocados ocasionando o surgimento de uma corrente elétrica. A polarização direta abaixa os níveis de energia do lado aceitador e aumenta o do lado doado. Quando a diferença entre o LUMO[HOMO] do doador e aceitador se aproximam, os níveis de Fermi estão alinhados e a molécula passa a conduzir através da barreira por meio do tunelamento ressonante de elétrons.

Se polarizada inversamente, os níveis de energia do lado doador irão ser elevados e do lado aceitador abaixados, impossibilitando o alinhamento dos níveis de Fermi e consequentemente a condução de elétrons. [45].

As características de tunelamento de uma molécula dizem muito sobre seu funcionamento. Uma das ferramentas para estudar as características de tunelamento de uma molécula foi definida por Fowler-Nordheim[46], ele definiu o V_{\min} necessário para a transição da forma da barreira e permitir o tunelamento (figura 1.9). De fato, ambos os trabalhos de Fowler-Nordheim e Millikan – Lauritsen[47], por meio do uso de funções logarítmicas, fornecem base para a obtenção da tensão mínima (V_{\min}) necessária para transição na forma do tunelamento, de uma barreira trapezoidal para uma triangular[48,49]. Trabalho como o de Huisman et al também mostra que em alguns sistemas o V_{\min} representa a ocorrência do

tunelamento ressonante entre os níveis de energia (HOMO - LUMO), ou o alinhamento dos níveis de Fermi dos elétrons com os orbitais de fronteira da molecular [50].

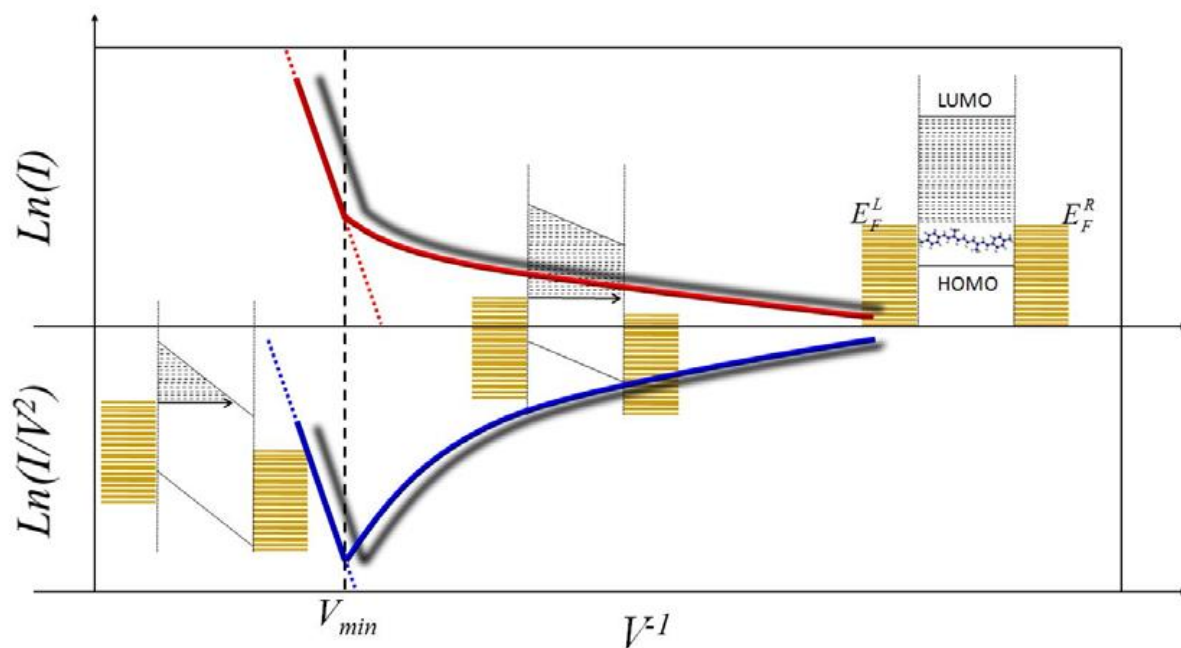


Figura 1.9: Representação da inflexão nas curvas de FN. E_F^L corresponde a energia de Fermi do eletrodo do lado esquerdo e E_F^R do lado direito. V_{min} representa a tensão mínima para causar a inflexão na curva [51].

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo será abordado a base teórica de cálculos realizados pelos softwares de simulações matemáticas. Foram os softwares: HyperChem e um compilador de linguagem Fortran.

2.1. Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock foi um avanço importante que possibilitou o estudo do estado eletrônico de sistemas complexos por meio de soluções aproximadas e independentes do tempo da equação de Schroedinger para fornecer informações da energia e função do sistema. Segundo as aproximações de Hartree-Fock, é possível descrever o estado fundamental do sistema por meio de apenas um determinante de Slater que é uma aproximação para a descrição da função de onda em um sistema com muitos elétrons.

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle \quad (1)$$

Com essa equação é possível obter a energia mínima do sistema através de um critério de escolha das funções de estados da partícula que farão parte do determinante. Esse método de escolha é conhecido como método de variação funcional que utiliza um conjunto infinito de soluções exatas para a equação de Schroedinger [52].

Na equação acima as funções $\chi_a(1)$ se originam dos estados eletrônicos ocupado. A solução é dada pela equação de Hartree-Fock como descrita a seguir:

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \rightarrow a}^N \left[\int d\vec{x}_2 \frac{|\chi_b(2)|^2}{r_{1,2}} \right] \chi_a(1) - \sum_{b \rightarrow a}^N \left[\int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{1,2}} \right] \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (2)$$

sendo,

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1,2}} \quad \text{com } A=1,2,3\dots M \quad (3)$$

Com as equações de Hartree-Fock são definidos os operadores de Coulomb e de Troca. O operador de coulomb é escrito com base no potencial médio entre duas cargas e o operador de troca representa a energia da correlação entre os spins [52]. Com o uso dessas equações é possível reescrever a equação com autovalores

$$j_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{1,2}} \right] \chi_a(1) \quad (4)$$

$$k_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{1,2}} \right] \chi_b(1) \quad (5)$$

A equação de Hartree-Fock reescrita em com os autovalores obtidos dos operadores de Coulomb e Troca toma a forma

$$\left[h(1) + \left(\sum_{b \rightarrow a} j_b(1) - \sum_{b \rightarrow a} k_b(1) \right) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (6)$$

A junção das equações de Hartree-Fock com a equação acima resulta em

$$\left(\sum_{b \rightarrow a} j_b(1) - \sum_{b \rightarrow a} k_b(1) \right) = 0 \quad (7)$$

Com essa equação é possível reescrever a equação de Hartree-Fock e obter a descrição para apenas uma partícula usando autovalores

$$f(1) \chi_a(1) = \left[h(1) + \sum_b^N (j_b(1) - k_b(1)) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (8)$$

Nesta equação, $f(1)$ representa o operador de Fock e $h(1)$ é a soma da energia cinética do elétron e o potencial de atração de Coulomb. Os dois últimos termos dessa equação podem ser usados para calcular o potencial médio visto por um elétron na presença de outros elétrons.

$$V^{HF} = \sum_{b=1}^N (j_b(1) - k_b(1)) \quad (9)$$

Para ampliar o campo de aplicações dessas equações, Clemens Roothan sugeriu que as mesmas funções que representavam orbitais moleculares poderiam representar orbitais atômicos [53]. Essa ideia permitiu a solução para sistemas onde a molécula possui elétrons não emparelhados. O método é conhecido como LCAO (linear combination of atomic orbitals – combinação linear de orbitais atômicos). A proposta de Roothan de expandir os orbitais espaciais como uma combinação linear de base de um elétron é representada na forma de equação como:

$$\Psi_a = \sum_{v=1}^k C_{va} \phi_v \quad (10)$$

Ao adicionar essa descrição na equação de Hartree-Fock e correlacionando propriedades matemáticas, a seguinte equação é obtida.

$$\sum_{v=1}^k C_{va} \int \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_v(1) d\vec{r}_1 = \varepsilon_a \sum_{v=1}^k C_{va} \int \phi_\mu^*(1) \phi_v(1) d\vec{r}_1 \quad (11)$$

Essa equação pode ser representada de outra forma, considerando:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) d\vec{r}_1 \quad (12)$$

e

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) d\vec{r}_1 \quad (13)$$

Assim é obtido:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu a} = \epsilon_a \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu a} \quad (14)$$

Que na forma matricial se torna

$$FC = SCE \quad (15)$$

Essa equação é conhecida como equação secular e os termos C, F, S e E representam matrizes quadradas. Com a utilização dessa equação é possível determinar o coeficiente da combinação linear dos orbitais moleculares. Dessa forma, com a utilização do método auto consistente onde as matrizes são dependentes, e com a repetição dos cálculos até que os coeficientes estejam dentro de valores toleráveis é possível convergir para um valor correto

2.2. Métodos Ab Initio e Semi-empírico

A metodologia de cálculos ab initio foram de importância crucial para a realização desse trabalho. Com esses cálculos é possível a obtenção da energia e da função de onda de um sistema sem a necessidade de dados experimentais. Dessa forma, esse cálculo nos permite determinar a distribuição de carga em uma molécula sob a influência de um campo elétrico. Esses métodos fazem uso de bases Gaussianas (6-31G** e 6-311G**), que apesar de não poderem ser considerados exatos devido a conjuntos de aproximações fornecem resultados qualitativos muito próximo do exato. Contudo, para sistemas muito complexos a quantidade de cálculos aumenta exponencialmente devido as correlações eletrônicas que serão acrescentadas na equação abaixo.

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) \equiv \left\langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} \left| \frac{e^2}{4\pi |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \phi_{\nu} \phi_{\sigma} \right\rangle \quad (16)$$

Com a finalidade de simplificar os cálculos que serão realizados usando a equação acima e obter resultados mais rápidos e com um menor custo computacional são utilizados métodos conhecidos como semi-empíricos. Esses métodos diminuem a complexidade dos cálculos considerando apenas os elétrons da zona de valência.

Um dos métodos semi-empíricos muito útil é a aproximação ZDO (zero differential Orvelap Approximation) que reduz a complexidade dos cálculos deixando de fora os termos $\phi_{\mu}\phi_{\nu}$ quando $\mu \neq \nu$ [54]. A ideia da aproximação ZDO é expressa na equação abaixo:

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) \approx \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} (\mu\lambda | \lambda\mu) \quad (17)$$

com,

$$\delta_{\mu\nu} \approx \delta_{\lambda\sigma} \quad (18)$$

Dessa forma a matriz de Fock para a aproximação ZDO toma a seguinte forma

$$F_{\mu\nu}^{RHF} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \nu\sigma) - (\mu\lambda | \nu\sigma)] \quad (19)$$

Outro método de aproximação muito útil é o CNDO (Compleat Neglect of Differential Orvelap) que também utiliza a aproximação ZDO com um a função auxiliar atômica de Slater (STO) a cada orbital na camada de valência. Dessa forma, os cálculos das funções de átomos são considerados iguais. O método CNDO é expresso da seguinte forma:

$$(\mu\nu | \lambda\mu) \approx \gamma_{AB}, \mu \in A, \lambda \in B \quad (20)$$

Com a aplicação desse princípio a equação de Fock se torna:

$$F_{\mu\nu}^{CNDO} = H_{\mu\nu} + 2\delta_{\mu\nu} \sum_{\lambda} \gamma_{AB} R_{CC} - P_{\nu\mu} \gamma_{AB}, \mu \in A, \nu \in B \quad (21)$$

Quando μ e ν se encontro no mesmo átomo a equação acima se torna:

$$F_{\mu\nu}^{CNDO} = H_{\mu\mu} + 2 \sum_C \gamma_{AB} R_{CC} - P_{\mu\mu} \gamma_{AA}, \mu \in A \quad (22)$$

onde $H_{\mu\mu}$ tem a seguinte forma,

$$H_{\mu\mu} = \left\langle \mu \left| \frac{1}{2} \nabla^2 - V_A \right| \mu \right\rangle - \sum_{C \leftrightarrow A} \mu \langle V_C | \mu \rangle = U_{\mu\mu} - \sum_{C \leftrightarrow A} V_{AC} \quad (23)$$

Apesar de muito eficiente o método CNDO apresenta algumas limitações que podem causar problemas em casos específicos. O método CNDO, dependendo do caso, pode não ser considerar iguais a repulsão entre dois elétrons em um mesmo átomo. Para resolver esse problema foi criado o método INDO (Intermediate Neglect Differential Overlap) que considera os orbitais de base como ortonormais [54]. Esse método é expresso na forma matemática como

$$\int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) dr_1 = \delta_{\mu\nu} \quad (24)$$

Com a adição desse método a equação de Fock torna-se:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \leftrightarrow A} \left(\phi_{\mu} \left| \frac{1}{R_B} \right| \phi_{\mu} \right) + \sum_{\sigma} P_{\sigma\sigma} \gamma_{\mu\sigma} - P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \Delta_{\mu\mu}^A, \mu \in A \quad (25)$$

Para os cálculos realizados nesse trabalho o método utilizado foi o ZINDO/S (Zerner-Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy) que é um derivado direto do método INDO. Nesse método os tipos de ligações são muito importantes, sendo ligações do tipo σ consideradas mais forte que π . Com isso o método pretende representar de forma precisa a intensidade das transições relacionadas ao tipo de ligação.

2.3. Funções de Green Fora do Equilíbrio

Apesar das inúmeras aplicações para os métodos que usam a simplificação das equações de Schroedinger para a resolução de sistema de relativa complexidade, esses métodos apresentam algumas limitações. Esses métodos estão limitados a sistemas isolados e periódicos, o que o tornam inaplicáveis para sistemas mais realísticos e complexos como o dispositivo idealizado para esse trabalho.

Para sistemas compostos de uma molécula conectada a eletrodos semi-infinitos, é necessário um tratamento que leve em consideração as interações eletrodos-molécula. Para melhor explanação das funções de Green, as equações serão tratadas considerando um sistema usual composto de dois eletrodos conectados em lados opostos de uma molécula [51]. Considerando que os dois eletrodos (esquerda e direita) tem potenciais químicos distintos quando submetido a uma tensão polarizante V_b , temos:

$$\mu_L - \mu_R = eV_b a \quad (26)$$

A diferença de potencial eletroquímico, posiciona os estados estacionários do eletrodo da direita acima do da esquerda tornando assim o sistema em desequilíbrio e impossibilitando descrever o sistema apenas com uma função de Fermi. Em vez disso, é necessário calcular todos os estados eletrônicos de cada eletrodo para determinar a densidade de elétrons. Assim, a densidade de elétrons é calculada usando a equação

$$n(r) = \sum_{K_L K_R} \left[|\Psi_{K_L}|^2 n_F(\varepsilon_{K_L} - \mu_L) + |\Psi_{K_R}|^2 n_F(\varepsilon_{K_R} - \mu_R) \right] \quad (27)$$

Nessa equação, K_L e K_R representam os índices radiais da esquerda e da direita, respectivamente. ε_L e ε_R são as energias de dispersão dos estados dos dois eletrodos. $\Psi_{K_L}(\varepsilon)$ e $\Psi_{K_R}(\varepsilon)$ representam as funções de onda do eletrodo esquerdo e direito.

Em sistemas fora do equilíbrio a resolução do Hamiltoniano é bem mais complexa, por isso é adotado a estratégia de separar o sistema e resolver para os eletrodos e a molécula separadamente, e depois obter o Hamiltoniano total na forma

$$H = \begin{pmatrix} H_{LL} & H_{LL} & 0 \\ H_{IL} & H_{RR} & H_{IR} \\ 0 & H_{RI} & H_{RR} \end{pmatrix} \quad (28)$$

Sendo H_{LL} , H_{II} e H_{RR} , respectivamente, o hamiltoniano do eletrodo esquerdo, da região de interação, e do eletrodo direito.

Para o cálculo da função de Green de não equilíbrio (\bar{G}_{LL}^0) dos eletrodos, é necessário que o Hamiltonianos dos mesmos sejam divididos de forma periódica, ou seja, $\bar{H}_{L_1L_1} = \bar{H}_{L_2L_2} \dots$

$$\bar{H}_{LL} = \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ & \bar{H}_{L_3L_3} & \bar{H}_{L_3L_2} & & \\ & \bar{H}_{L_2L_3} & \bar{H}_{L_2L_2} & \bar{H}_{L_2L_1} & \\ & & \bar{H}_{L_1L_2} & \bar{H}_{L_1L_1} & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (29)$$

Com a descrição do Hamiltoniano auto consistente, agora é possível calcular o transporte coerente de elétrons. Esse transporte coerente de elétrons é carregado na região de dispersão que são diretamente relacionadas ao Hamiltoniano com a adição de uma função de impulso k . Para cada estado de dispersão, um coeficiente de transmissão é definido [36]. O coeficiente de transmissão tem a forma:

$$Tk = \sum_k t_{kk}^\dagger t_{kk} \quad (30)$$

Onde t_{kk} representa a fração da onda propagada através do dispositivo na direção do transporte em “ k .”

A corrente de elétrons do sistema fora do equilíbrio é definida como:

$$I = \frac{e}{V} \sum_k v_k T_k n_F(\varepsilon_k - \mu_L) + \frac{e}{L} \sum_{-k} v - k' T - k' n_F(\varepsilon - k' - \mu_R) \quad (31)$$

Nessa equação T_k é o coeficiente de transmissão, n_F o nível de fermi e v_k representa a velocidade dos grupo de elétrons na forma:

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k} \quad (32)$$

Escrevendo a equação da corrente em termos de integral em vez de somatório temos:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} [T_L(\varepsilon) n_F(\varepsilon - \mu_L) - T_R(\varepsilon) n_F(\varepsilon - \mu_R)] d\varepsilon \quad (33)$$

Com T_L representando o coeficiente de transmissão dos elétrons que vão do lado negativamente polarizado para o positivo e T_R na direção oposta de T_L [36].

Desde o Hamiltoniano mantenha sua simetria reversa é possível a equação da corrente como:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(\varepsilon) [n_F(\varepsilon - \mu_L) - (\varepsilon - \mu_R)] d\varepsilon \quad (34)$$

Conhecendo as funções de Green os coeficientes de transmissão são calculados com

$$T(\varepsilon) = T_R \left[\text{Im} \hat{\Sigma}_L(\varepsilon) \hat{G}(\varepsilon) \text{Im} \hat{\Sigma}_R(\varepsilon) \hat{G}(\varepsilon) \right] \quad (35)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Características da Molécula

A molécula estudada nesse trabalho trata-se de um sistema composto de uma molécula de fulereno conectado a 6 terminais (heterojunções) nomeada $(TTF)_3-C60-(FPP)_3$, com 240 átomos, como visto na figura 3.1.

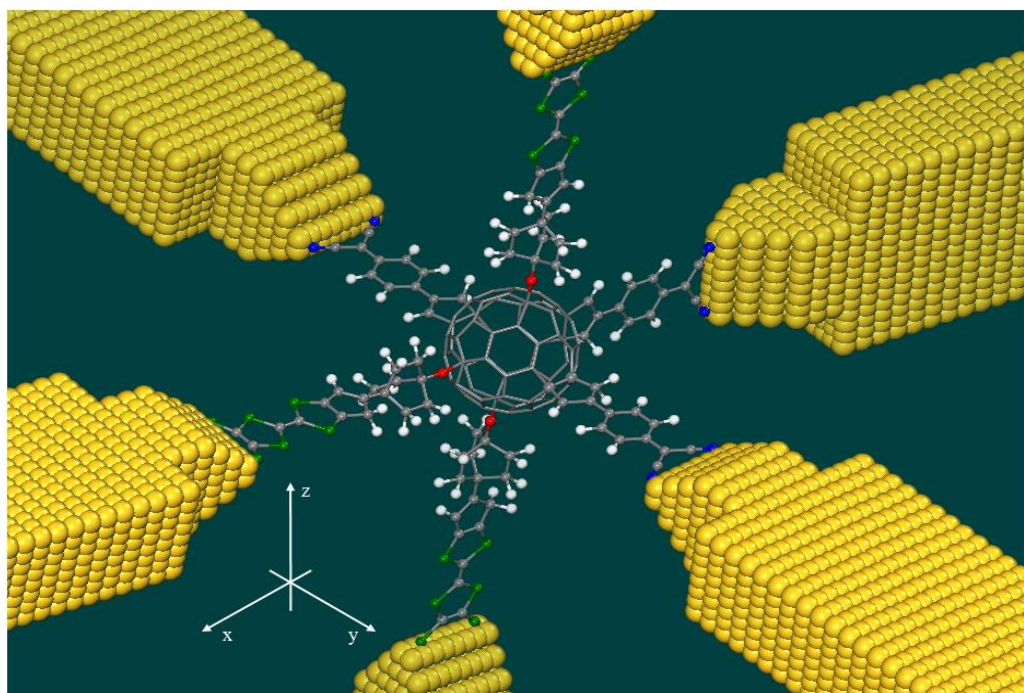


Figura 3.1: Pictograma da molécula com eletrodos (amarelo) conectados. Os terminais de fenil-propanodinitrila (FPP) são os com extremidades azuis e os de tetratiofulvaleno (TTF) são os verdes.

Cada parte componente da molécula foi escolhida com o intuito controlar o transporte de elétrons afim de obter características de condução semelhantes a outros dispositivos semicondutores. Uma separação entre terminais e fulereno pode ser feita com o intuito de melhor entender a estruturação da molécula. Além disso, os terminais também se dividem em duas categorias distintas, aqueles com a eletro afinidade relativa doadora e aceitadora. Foram escolhidos 3 terminais de tetratiofulvaleno e 3 terminais de fenil-propanodinitrila (FPP) [55], doadores e aceptadores, respectivamente.

Como discutido no capítulo 1, o fulereno tem grande importância no campo da nanoeletrônica orgânica tendo sido comprovada sua eficácia para a construção de dispositivos moleculares principalmente células solares. Entre outras razões, isso é devido a alta estabilidade e simetria do fulereno. Além disso, mesmo sendo rica em elétrons, ela possui facilidade em aceitar elétrons devido seus orbitais moleculares LUMO estarem num patamar baixo de energia.

Os terminais de tetratiofulvaleno (terminais com enxofre) foram escolhidos para servirem como doadores de elétrons. Esse terminal foi separado do fulereno com uma ponte sigma que serve como uma barreira de potencial no transporte de elétrons. Esse tipo de barreira isola o fulereno dos outros terminais tornando esse semelhante a um ponto quântico [56].

Os terminais de fenil-propanodinitila (com nitrogênio nas extremidades) são terminais com tendência para aceitar elétrons. Esses terminais foram separados do fulereno com ponte de configuração π que tende a funcionar como canal de condução afim de simular o transporte auto consistente de elétrons do fulereno para os terminais aceitadores [51].

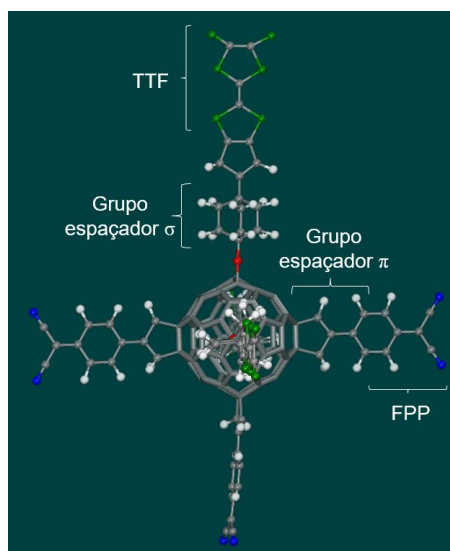


Figura 3.2: Visão da molécula no plano X-Y

Os terminais foram conectados aos pares no fulereno nas três dimensões. Na direção X foram posicionados um terminal doador e um aceitador, alinhados e em lados opostos. De forma semelhante foram posicionados dois terminais doadores na direção Y e outro na direção Z.

Em suma, a molécula foi estruturada de forma a obter uma geometria o mais estável o possível considerando a complexidade desse sistema. Barreiras de potencial foram posicionadas com o intuito de favorecer o tunelamento de elétrons e obter um dispositivo não resistivo, tomando como base trabalhos como o de Aviram-Ratner.

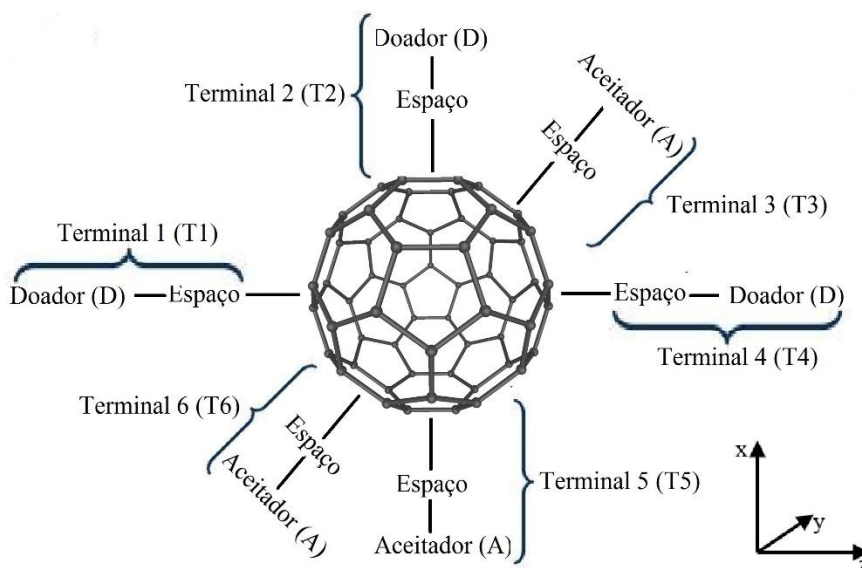
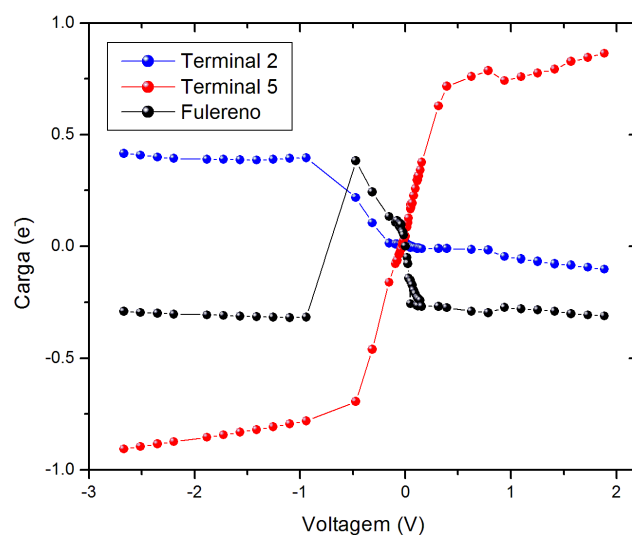


Figura 3.3: Representação da molécula explicitando doadores, aceitadores e grupos espaçadores.

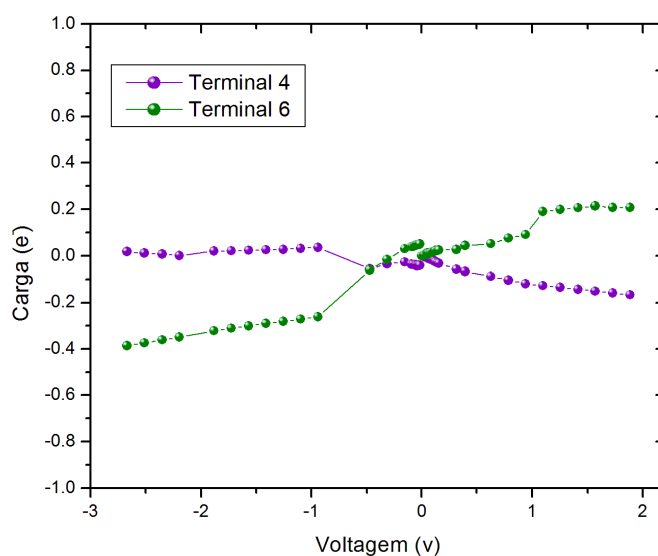
Utilizando cálculos de otimização da geometria molecular pelo campo de força (CF) MM+, foi possível obter informação das propriedades estruturais e conformacionais da molécula e via método HF com função de base 6-311G (d,p). Dessa forma, a molécula tem calor de formação de 1356.66 kcal/mol e o comprimento entre suas extremidades mais distante T1-T4 é de 3.77 nm, entre T2-T5 é 3.23 nm, e entre T3-T6 é 3.1 nm.

3.2. Transporte Eletrônico

Em posse da geometria otimizada, a molécula foi submetida a um campo elétrico consecutivamente nas três dimensões. A intensidade dos campos foi gradualmente controlada, iniciando em valores muito próximos de zero e aumentado gradativamente até atingir o limite máximo suportado pelo sistema. Com a aplicação do campo as cargas dentro da molécula são estimuladas e deslocam através de todo o sistema. Após a aplicação do campo a distribuição das cargas foram contadas e foi possível obter informações do transporte eletrônico do sistema.



(a)



(b)

Figura 3.4: Gráficos de distribuição de carga na molécula com campo elétrico em “x”; (a) Cargas nos terminais 3, 5 e fulereno; (b) terminais 4 e 6.

A figura 3.3 mostra a distribuição de cargas na molécula $(TTF)_3-C60-(FPP)_3$ para alguns de seus terminais e fulereno. Com base nos gráficos 3.3(a) e 3.3(b) é possível observar a influência da direção do campo elétrico na distribuição de cargas. A figura 3.3(a) mostra um grande acúmulo de carga no terminal 5 que pode ser justificado pela direção do campo que está na mesma direção que o terminal. Além do mais é possível relacionar as curvas 3 e 5 que indicam haver troca de cargas entre os terminais. A figura 3.3(b) resalta ilustra a influência da direção do campo elétrico na distribuição de cargas [51]. Os terminais 4 e 6 tiveram o acúmulo de carga consideravelmente menor, a figura também indica que estes terminais tem um comportamento que se assemelha mais a um dispositivo resistivo. O fulereno mostrou

contribuir para o transporte eletrônico especial no ponto de ruptura em 0.15 Volts, que como será discutido em frente é a zona de ressonância.

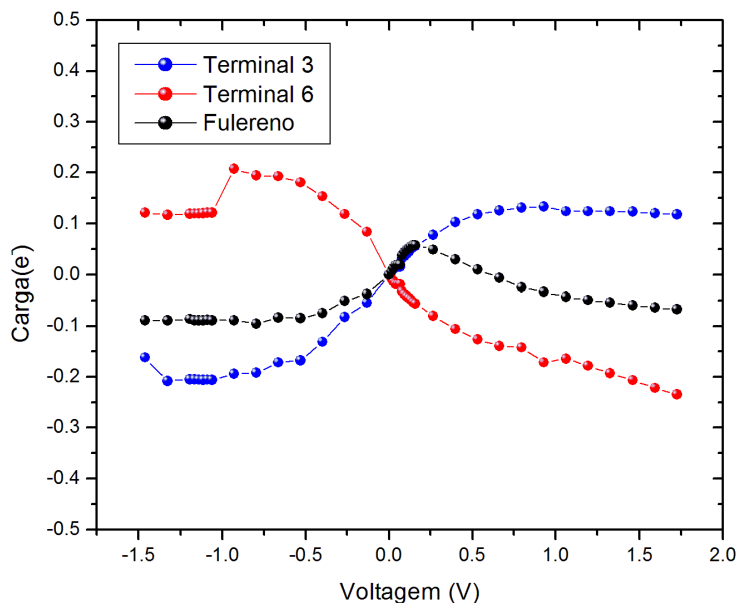


Figura 3.5: Distribuição de carga para os terminais 3, 6 e fulereo com campo elétrico na direção y .

A figura 3.4 representa a destruição de cargas para um campo aplicado na direção y e para os terminais posicionado na mesma direção e o fulereo. É possível atribuir o resultado dessas curvas, assim como para a figura anterior, a direção do campo, assim justificar o transporte de cargas do terminal 3 e fulereo para o 6 (ou vice-versa). Contudo, a ausência de uma região bem definida de ressonância torna o comportamento relativo desses terminais quase ôhmicos.

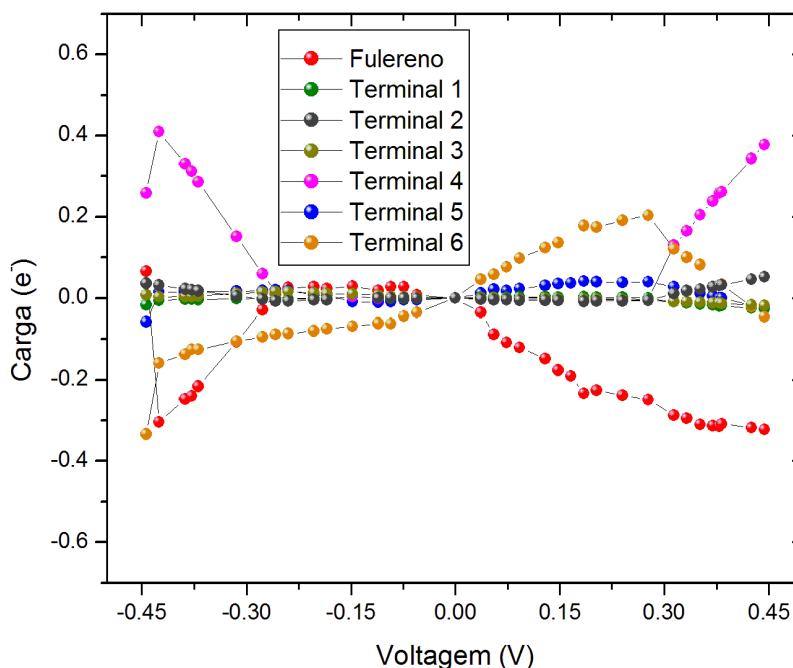


Figura 3.6: Distribuição de cargas na molécula para um campo na direção Z .

A figura 3.5 mostra que existe uma certa fragilidade da molécula para campos elétricos na direção Z. Apesar de poder observar o transporte de cargas entre os terminais 4 e fulereno, para valores de tensão menores que -0,28 Volts, e entre terminal 6 e fulereno, o sistema se mostrou muito instável para essa direção de campo. Como é visível no gráfico, para o campo Z, a molécula suportou apenas valores entre -0.45 e 0.45 volts. Esse efeito pode ser justificado por fatores relacionados a instabilidade vibracional da molécula, como o seu próprio comprimento (terminais na direção são os mais longos), peso molecular e ligações atômicas nos grupos espaçadores e TTF.

Com os resultados obtidos das simulações baseadas no método Hartree-Fock, foi aplicado funções de Green fora do equilíbrio (NEGF) para obter o comportamento eletrônico da molécula quando conectada a eletrodos semi-infinitos. As funções de Green permitem obter resultados mais realísticos para o transporte eletrônico simulando a molécula conectada a eletrodos com potenciais químicos diferentes (diferença de potencial), sendo uma fonte e outro dreno. Esse desequilíbrio de potencial faz com que o eletrodo fonte injete elétrons e o dreno retire forçando assim o surgimento de uma corrente de elétrons através da molécula.

Os resultados obtidos da análise das funções de Green foram obtidos tomando como referência os resultados obtidos para o sistema dentro do equilíbrio. Para um estudo mais profundo para possíveis aplicações para o sistema apresentado foi escolhido o terminal 3 para o campo na direção X. Esse terminal apresenta o comportamento retificador mais evidente quando analisada sua distribuição de carga.

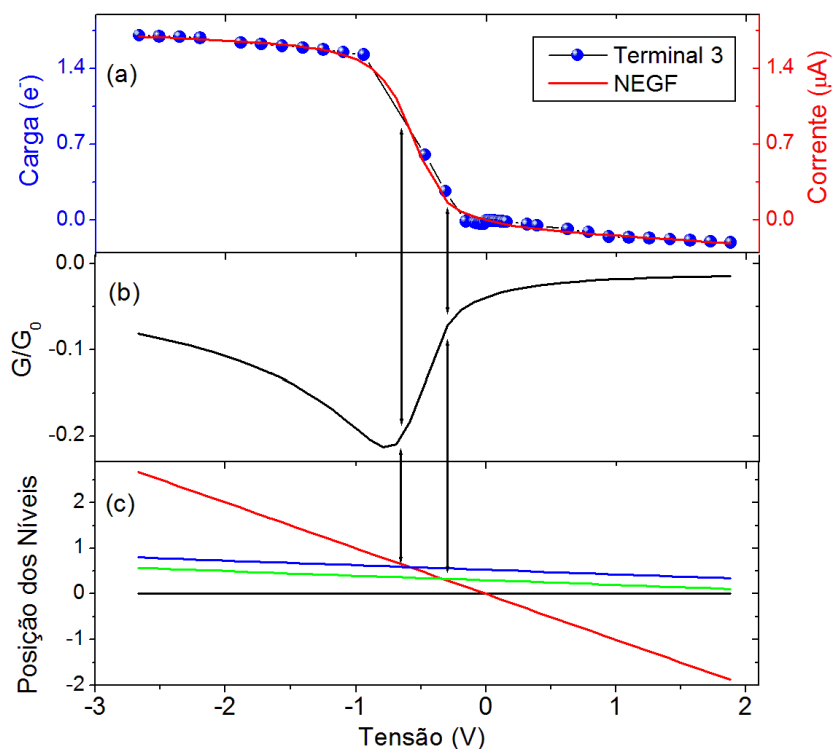


Figura 3.7: (a) Características de Carga-Voltagem (círculos azuis) e corrente voltagem (linha vermelha) (b) condutância em unidades de condutância quântica (c) posição dos níveis de energia.

Analisando a figura 3.6(a) fica evidente a semelhança entre as curvas de cargas e corrente. Como já relatado por vários outros trabalhos, para sistemas como esse, informações dentro do equilíbrio pode servir como base para obter o comportamento para o mesmo sistema fora do equilíbrio [57]. Além disso, os resultados para a corrente confirmaram o comportamento retificador da molécula.

A figura 3.6(b), representa a condutância em unidades de condutância quântica que mostram haver um acúmulo de cargas logo antes da região de tunelamento. Esse é conhecido como bloqueio de coulomb, que é uma consequência do transporte não coerente de elétrons quando ocorre a ressonância entre os níveis de energia da molécula com o nível de Fermi [58].

A posição dos níveis de energia representados na figura 3(c) evidencia que o tunelamento eletrônico ocorrerá quando houver o emparelhamento entre os níveis de energia ocasionado pela aplicação de voltagem externa na molécula [59]. Nessa figura o cruzamento de dois níveis de energia podem ser associados com a região de tunelamento na molécula, mesmo que os pontos não se sobreponham exatamente devido a aproximações dos cálculos realizados. As posições dos níveis de energias indicam que uma ressonância ocorre quando o nível de fermi do eletrodo da direita (vermelho) cruza um dos níveis da molécula (azul), a outra ressonância

ocorre quando o nível de Fermi cruza com outro nível de energia da molécula (verde). Ou seja, a ressonância nesse terminal ocorre quando $E_F^R = E_1$ e $E_F^R = E_2$.

Os plots das funções logarítmicas de Fowler–Nordheim e Millikan–Lauritsen foram obtidos considerando que o transporte eletrônico na molécula pode ser descrito pela polarização em uma única direção na molécula. Os cálculos de Millikan–Lauritsen juntos com os Fowler–Nordheim para a figura 3.6(a) representados na figura 3.7 nos fornecem importante informações sobre as características de tunelamento na molécula quando ocorre o cruzamento entre os níveis moleculares de fronteira HOMO – LUMO ou entre os níveis de Fermi e HOMO [LUMO] quando um valor específico de tensão é aplicado a molécula (V_{min}) [60]. Podemos observar a exata correspondência no V_{min} (indicada pelas setas) e no coeficiente angular na região de inflexão nos gráficos de ML e FN, que permite inferir que a curva de ML podem descrever as características de tunelamento no regime de ressonância obtido via FN [61].

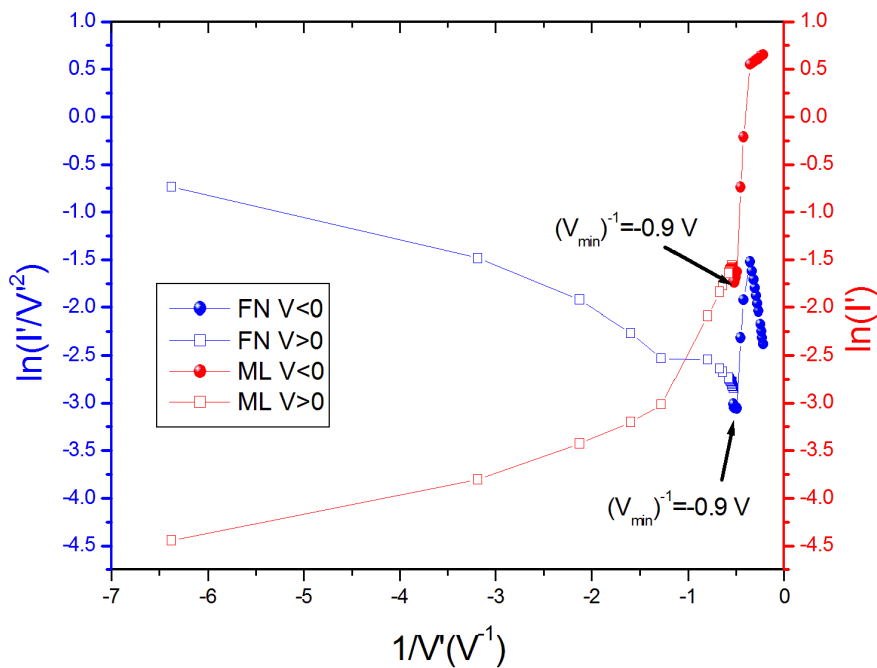


Figura 3.8: Gráficos para os métodos Milikan-Lauritsen/ML (vermelho) e Fowler-Nordheim/FN (azul). Os círculos representam a polarização direta e os quadrados a inversa. As setas indicam o V_{min} , com $V' = V - 1.87$ e $I' = I + 0.21\mu A$.

Na figura 3.8 nós apresentamos a probabilidade de transmissão em relação a energia potencial de barreira ($E-E_F$) para vários valores de tensão no terminal 3. O gráfico mostra que para a faixa de tensão da ressonância, os picos da transmitância têm um valor próximo da energia de Fermi, dessa forma indicando uma diminuição da banda de energia entre os orbitais moleculares de fronteira. Dessa forma, essa região de pico favorece que níveis de energia desocupado (LUMO) sejam acessados por portadores minoritários em uma pequena faixa de tensão [62].

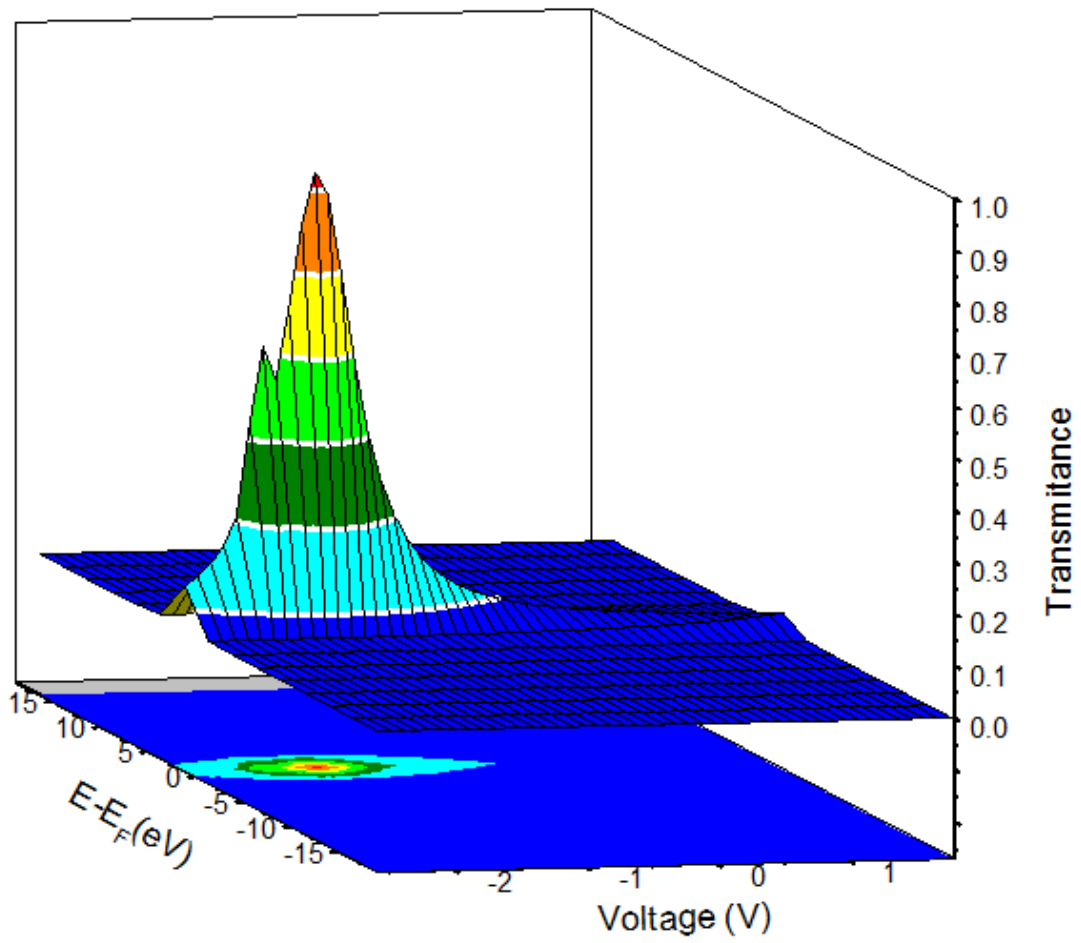


Figura 3.9: Coeficiente de transmissão para o terminal 3 sob polarização ortogonal como função da energia (eV) para diferentes valores de tensão (V).

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, através de cálculos quânticos via Hartree-Fock, foram apresentados vários resultados no que tange o estudo detalhado do transporte auto consistente de elétrons em estruturas moleculares formadas a partir do fulereno C60.

O sistema criado teve como base apresentar a proposta até então inédita de compreender as características eletrônicas de uma molécula estruturada nas três dimensões. Para tal, uma molécula de fulereno foi conectada a seis heterojunções (hexade), sendo essas três doadoras (TTF) e três aceitadoras (FPP). Cada terminal foi construído com grupos espaçadores para possibilitar o tunelamento quântico e criar regiões de ressonância e saturação como visto em dispositivos retificadores usuais.

A análise da destruição de carga para o sistema dentro do equilíbrio evidenciou a influência da direção do campo elétrico com relação a posição do terminal, que mostrou um maior acúmulo de cargas para os terminais ortogonais ao campo. Essa mesma análise mostrou a influência das heterojunções na alteração das características do fulereno que serviu para alguns valores de tensão serviu como canal de condução e em outros como barreira.

Os resultados da condutância mostraram a existência do bloqueio de coulomb que assim como exposição dos níveis de energia provaram a existência do tunelamento ressonante causado pelo alinhamento entre os níveis de energia. O gráfico da transmitância além reforçar essas observações explicitou os valores de tensão que ocasionam o aumento da probabilidade transmissão de elétrons.

Utilização dos métodos de Fowler-Nordheim (FN) e Millikan-Lauritsen (ML) serviram como base para obter a tensão mínima para os cruzamentos dos orbitais moleculares de fronteira. Além do mais reafirmamos a similaridade dos coeficientes angulares de ambas as curvas para descrever o tunelamento ressonante

Com os resultados obtidos desse trabalho concluímos que um sistema constituído de um fulereno conectado a seis terminais (heterojunções), pode operar como hexade, onde apenas os terminais desempenham funções eletroativas e heptade quando além dos terminais o fulereno passa apresentar distribuições de carga em regimes de ressonância e saturação como um dispositivo semiconductor a nível molecular semelhante aos encontrados em escala macroscópica quando submetido a uma diferença de potencial.

Como perspectivas para esse trabalho enxergamos a possibilidade de um estudo mais aprofundado dos eletrodos conectados a molécula, por meio da metodologia de multiportas e um estudo aprofundado da distribuição dos OMFs.

5. REFERÊNCIAS

- [1] FARADAY, M. *Experimental Researches in Electricity*. London Richard and John Edward Taylor, 1839. 779 p.
- [2] LEADSTONE, G. S. The discovery of the Hall Effect, *Physics Education*, Great Britain, v14, n. 6, p. 374-379, 1979
- [3] GRUNDMANN, M. et al. Cuprous iodide: A p-type transparent semiconductor, history, and novel applications. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, Leipzig, v. 206, n. 2, p. 193-194, 2009.
- [4] SHARMA, B. L. *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications*. New York: Plenum, 1984. 370 p.
- [5] MOTT, N. F. The Theory of Crystal Rectifiers. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, London, v. 171, p. 27-38, 1939.
- [6] SHOCKLEY, W. The path to the conception of the junction transistor. *IEEE transaction on electron devices*, Stanford, v. 23, n. 7, p. 597-620, 1976.
- [7] MOORE, G. E. Cramming More Components onto Integrated Circuits. *Electronics*, v. 38, n. 8, p. 114-117, 1965.
- [8] THOMPSON, S. E; PARTHASARATHY, S. Moore's law: The Future of Si Microelectronics. *Materials today*, Gainsville, v. 9, n. 6, p. 20-25, 2006
- [9] AVIRAM, A.; RATNER, M. A. Molecular Rectifier. *Chemical Physics Letters*, New York, v. 29, n. 2, p. 277-283, 1974.
- [10] STOKBRO, K.; TAYLOR, J.; BRANDBYGE, M. Do Aviram-Ratner Diodes Rectify? *Journal of the American Chemical Society*, Lyngby, v. 125, n. 13, p. 3674-3675.
- [11] LEWIS, G. N. The conservation of photons. *Nature*, Berkley, v. 118, n. 2981, p. 874-875, 1926.
- [12] YOUNG, T. The Bakerian Lecture: On the Theory of Light and Colours. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, v. 92, p. 12-48, 1802.

- [13] HALLIDAY, D.; RESNICK, R. Fundamentos de física, volume 4: Óptica e Física Moderna. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 416 p.
- [14] 21ST IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE GREEN, 1990. Kensington: Conference on Record, 1990. 7 p.
- [15] TOBIN, L. et al. Characterising dye-sensitized solar cells. *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, v. 122, n. 14, p. 1225-1230, 2011.
- [16] OHL, R. S. **Light-Sensitive Electric Device Including Silicon**. US2443542. 27 Mai. 1941. 15 Jun. 1948. United States Patent Office.
- [17] RIODAN, M.; HODDESON, L.; HERRING, C. The invention of the transistor. *Reviews of Modern Physics*. v. 71, n. 2, 1999.
- [18] ZHAO, P.; LIU, D. S.; CHEN, G. Energy alignment induced large rectifying behavior in endohedral fullerene dimers. *The Journal of Chemical Physics*, v. 139, n. 8, p. 084318, 2013.
- [19] KROTO, H. W. et al. C60: buckminsterfullerene. *Nature*, Texas, v. 318, p. 162-163, 1985.
- [20] HIRSCH, A.; BRETTREICH, M. *Fullerenes Chemistry and Reactions*, 1^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 446 p
- [21] TAYLOR, R. et al. Isolation, Separation and Characterization of the Fullerenes CG0 and CT0: The Third Form of Carbon. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, United Kingdom, v. 20, p. 1423-1425, 1990.
- [22] KRÄTSCHMER, W.; Solid C60: a new form of carbon. *Nature*, v. 347, n. 27, p. 354-357, 1990.
- [23] SARICIFTCI, N. S.; Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, v. 258, p. 1474-1746, 1992.
- [24] SARICIFTCI, N. S.; Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Applied physics letters*, v. 62, p. 585-587, 1993.
- [25] YU, G. et al. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, Santa Barbara – EUA, v. 270 p. 1789 - 1791, 1995.
- [26] YAMAMOTO, N. A. D. *Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume*. 2014. 133 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Paraná. 2004.

- [27] PRESTON, J. S. *The Constitution and Mechanism of the Se Rectifier Photocell*, *Proceedings of the Royal Society A*, London, v. 202, p. 449-466, 1950.
- [28] CALOW, J. T., et al. *A review of semiconductor heterojunctions*, *Journal of Materials Science*, Nottingham v. 2, p. 88-96, 1967.
- [29] KROEMER, H. *Theory of a Wide-Gap Emitter for transistors*, *Proceedings of the IRE*, Princeton, N. J, v. 45, n. 11, p. 1535-1537, 1957.
- [30] POWELL, R. C.; SOOS, Z. G. *Singlet exciton energy transfer in organic solids*. *Journal of Luminescence*, Oklahoma, v. 11, p. 1-45, 1975.
- [31] GREGG, B. A. *Excitonic solar cells*. *The Journal of Physical Chemistry B*, Goldem, CO, v. 107, n. 20, p. 4688-4698, 2003.
- [32] TANG, C. W. *Two-layer organic photovoltaic cell*, *Applied Physics Letters*, Rochester – NY, v. 48, n. 2, p. 183-185, 1986.
- [33] SPANGGAARD, H.; Krebs, F. C. *A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Roskilde – Dk, v. 83, p. 125-146, 2004.
- [34] HE, Z. et al. *Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure*. *Nature Photonics*, Guangzhou – Cn, v. 6, p. 591-595, 2012.
- [35] ALFEROV, I. Z. *Nobel Lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology*, *Reviews of modern physics*, St. Petersburg, v. 73 p. 767-782, 2011.
- [36] DATTA, S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 404 p.
- [37] TSUTSUI, M.; MASATERU, T. *Single molecule electronics and devices*. *Sensors*, v. 12, p. 7259-7298, 2012.
- [38] QIAN, Y.; REN, Z.; NI, D. *Calculations of α -decay half-lives for heavy and superheavy nuclei*. *Physical Review C*, v. 83, n. 4, p. 044317, 2011.
- [39] SERWAY, R. A.; JEWETT, J. W. *Physics for scientists and engineers with modern physics*. Cengage Learning EMEA, 2013. 1484 p.

- [40] NANOSCIENCE INSTRUMENTS. Tunneling. Disponível em: <http://www.nanoscience.com/technology/scanning-tunneling-microscopy/how-stm-works/tunneling/>. Acesso em 16 de set. 2016.
- [41] OLIVEIRA, D. M. M.; SOUZA, M. A. R. Tunelamento ressonante em poços quânticos. In: CONGRESSO DE PESQUISA, ENSINO E EXTENSÃO DA UFG, 3., 2006, Goiânia. Anais eletrônicos do XIV Seminário de Iniciação Científica. Goiânia: UFG, 2006. n.p.
- [42] CAPASSO, F.; MOHAMMED, K.; CHO, A. Y. Resonant tunneling through double barriers, perpendicular quantum transport phenomena in superlattices, and their device applications. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Springer Netherlands, v. QE-22, n. 9, p. 1853-1869, 1986.
- [43] ARROIO, A.; HONÓRIO, K. M.; SILVA, A. B. F. Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 694-699, 2010.
- [44] SHIVARAMAN, S. Design of Molecular Rectifiers. Disponível em <http://www.zabaras.com/Courses/MAE715/Symposium07/Shivaraman-Paper.pdf>. Acesso em: 16 de set. 2016.
- [45] LÖRTSCHER, E., et al. Transport properties of a single-molecule diode. *ACS Nano*, v. 6, n. 6, p. 4931-4939, 2012.
- [46] FOWLER, R. H.; NORDHEIM, L. Electron Emission in Intense Electric Fields. *The Royal Society*, v. 119, n. 781, p. 173-181, 1928.
- [47] MILLIKAN, R. A.; LAURITSEN, C. C. Relations of Field-Currents to Thermionic-Currents. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 14, n. 1, p. 45-49, 1928.
- [48] BEEBE, J. M. et al. Measuring relative barrier heights in molecular electronic junctions with transition voltage spectroscopy. *Acs Nano*, v. 2, n. 5, p. 827-832, 2008.
- [49] BEEBE, J. M. et al. Transition from direct tunneling to field emission in metal-molecule-metal junctions. *Physical Review Letters*, v. 97 n. 2, p. 026801, 2006.
- [50] HUISMAN, E. H. Interpretation of transition voltage spectroscopy. *Nano letters*, v. 9, n. 11, p. 3909-3913, 2009.

- [51] ALEIXO, V. F. P. *Estudo do transporte eletrônico em nanoestruturas baseadas em carotenoides e tétrades com fulereno c60*. 2013. 91 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Pará, Belém. 2013.
- [52] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Ed. 1^a. Rev., New York: McGraw-Hill, 1989. 466 p.
- [53] ROTHAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, v. 23, n. 2, p. 69-89, 1951:
- [54] ALEIXO, V. F. P. *Aplicação de métodos teóricos na investigação da transferência auto consistente de elétrons em nano-retificador orgânico*. 2009. 98f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal do Pará, Belém.
- [55] METZGER, R. M. D- σ -A unimolecular rectifiers. *Materials Science and Engineering: C*, v. 3, p. 277-285, 1995.
- [56] SITHA, S.; BHANUPRAKASH, K.; CHOUDARY, B. M. Electrical rectification through cumulenenic bridge: a computational study. *Synthetic metals*, v. 148, p. 227-235, 2005.
- [57] SARAIVA-SOUZA, A. et al. A single molecule rectifier with strong push-pull coupling. *The Journal of Chemical physics*, v. 129, n. 20, p 204701(1-6), 2008.
- [58] GORDON, F. *The New Physics: For the Twenty-First Century*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 566 p.
- [59] Lima, D. B. et al. A General Rule for Nanoelectronic Push–Pull Devices Based on Source- σ Bridge-Drain. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 5, n. 4, p. 563-566, 2008.
- [60] OLIVEIRA, A.W. Characterization of a Multiple Molecular π -Line Field Effect Transistor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 16, n. 7, p. 7594-7598, 2016.
- [61] FORBES, R. G. Use of Millikan–Lauritsen plots, rather than Fowler–Nordheim plots, to analyze field emission current-voltage data. *Journal of Applied Physics*, v. 105, n. 11, p. 114313(1-8), 2009.
- [62] SILVA JR, C. A. B. et al. Electronic transport in oligo-para-phenylene junctions attached to carbon nanotube electrodes: Transition-voltage spectroscopy and chirality. *Physical Review B*, v. 83, n. 24, p. 245444(1-6), 2011.

6. ANEXO I

VASCONCELOS, R. C.; ALEIXO, V. F. P.; DEL NERO, J. Organic Field Effect Transistor Composed by Fullerene C60 and Heterojunctions. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**. Submitted Paper (2016)

Organic Field Effect Transistor Composed by Fullerene C₆₀ and Heterojunctions

Railson C.Vasconcelos¹, Vicente F. P. Aleixo², Jordan Del Nero^{3,4*}

¹*Faculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, 68455-700, Tucuruí, PA, Brazil*

²*Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, 67113-901, Ananindeua, PA, Brazil*

³*Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém, PA, Brazil*

⁴*Department of Physics and Quantum Theory Project, University of Florida, 32603, Gainesville, FL, USA*

* Corresponding Author: jordan@ufpa.br

Abstract

We present a study of the complex electronic behavior of a fullerene (C₆₀) molecule attached to six leads (heterojunctions), which works as a three-dimension rectifier. In addition, we confirmed that the fullerene works not only as an electron donor, but also as barrier and transport channel to electrons through the molecule. Moreover, when the phenylpropanodinilla (PPP) lead is orthogonally subjected to bias voltage, the charge distribution and the current displays regions of saturation and resonance similar to semiconductor devices. In order to understand the electronic transport in the molecule, we applied non-equilibrium green function (NEGF) method and performed Fowler-Nordheim (FN) and Millikan-Lauritsen (ML) analyses. The ML curves proved to be sufficient to describe the FN characteristics. In this work, we report the theoretical design for electronic transport of a 3D device (6-terminal).

Keyword: 3D molecular rectifier, nanodevice, fullerene.

1. INTRODUCTION

The necessity of miniaturize electronics components used in computational and power systems, have been responsible for the continuous search for new materials with the same features, or even better, but significantly smaller. Such necessity has motivated many researches for new nanotechnological devices capable to operate as diodes or transistors.

The discovery of rectifying behavior by Aviram and Ratner in 1976 in a unimolecular system started an intense search for new molecules with similar characteristics¹. Aviram and Ratner proved that a molecule with a donor and acceptor side, separated by a sigma bridge, works similarly to diodes used on microelectronics. They theorized that the rectification process was caused by the alignment of the Fermi levels with the frontier molecular orbital (FMO) on the donor and acceptor sides. However, studies have shown that molecules based on Aviram-Ratner system have a low rectifying potential². Therefore, it is important to study new molecules with higher rectification potential, so unimolecular systems can have real applications.

Scientists have shown that molecules based on fullerene are potentially good molecular rectifiers, mainly because of the high number of π electrons that elevate its electronic mobility^{3,4,5,6}. Though the fullerene was experimentally discovered in 1985 by Kroto et al⁷, such composite has been theoretically studied since 1966⁸. In his experiment, Kroto et al observed that the vaporization of graffiti with laser in a high density fluid produced large carbon “cages”, mostly C₆₀ and C₇₀.

Our system is a fullerene molecule connected to six electroactive leads (hexade). The leads were connected in pairs and in parallel to the three dimensions (x, y e z). The donor and acceptor leads were chosen and organized in order to control the electronic transport rate between the fullerene and the leads. When compared to the relative electronegativity of the system, three of those leads are acceptors and the others are donors⁹.

One of the main phases of creating any nanoelectronics device is the determination of its electronic tunneling properties. The researches of Fowler-Nordheim¹⁰ and Milikan-Lauritsen¹¹, give us good bases to obtain the minimal voltage (V_{\min}) necessary to the transition of the tunneling process to a straight field emission^{12,13}.

Therefore, this paper intends to study the features of a three-dimension molecule based on fullerene and give some insights on its application on nanoelectronics and optoelectronics. Moreover, this study represents a new window of possibilities, since it is the first to analyze the characteristics of a molecule electroactive in the three-dimensions.

2. METHODOLOGY

The ab initio computational method was used to obtain the molecule energy and wave function. Even though this method uses approximations, the exact value is reached when the basis functions tend to the limit of the whole system¹⁴. To higher complexity molecules, the Hartree-Fock equation is used to simplify Schrodinger's solution related to the basis functions.

Using Roothan-Hall matrix as FC=SCE, we calculated the charge distribution in the molecule under an external electric field¹⁵. In that equation, the term C represents a matrix superposition integral, S a coefficients matrix from the orbitals combination, and E a matrix with the diagonal orbital energy coefficients. The Fock matrix is written as follows

$$F_{\mu\nu} = \int d_{\nu\nu\mu} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \varphi_\nu + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\mu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\mu | \nu\sigma) \right] + V_{\mu\nu} \quad (1)$$

We utilized non-equilibrium calculation to obtain the current. The current that leaves the donor and goes to the acceptor side is described using Landauer-Büttiker equation¹⁶.

$$I_{D/A} = \frac{2e}{h} \int T(E) [f_{D/A}(E) - f_{A/D}(E)] dE \quad (2)$$

In that equation, T(E) represents the transmittance coefficient¹⁷, described as

$$T(E) = \sum_i \frac{\Gamma_i^D(E) \Gamma_i^A(E)}{\Gamma_i^D(E) + \Gamma_i^A(E)} A_i(E) \quad (3)$$

The current was obtained with Heisenberg movement equation.

$$\dot{N}_\eta = (i, \hbar) [H, N_\eta] \quad (4)$$

H represents the Hamiltonian operator of the total system by adding the donor side Hamiltonian (H_D), the acceptor side (H_A), the molecular organization (H_M), and the electronic tunneling (H_T).

$$H = H_D + H_A + H_M + H_T \quad (5)$$

Sequentially, we applied those equations on:

$$I_\eta = -e \left\langle \dot{N}_\eta \right\rangle \quad (6)$$

That equation represents the current through the donor and acceptor sides, and " $\langle \dots \rangle$ " is thermodynamic average.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In this paper, we studied the electronic behavior of a fullerene-based molecule attached to six leads (heterojunctions), as seen in Figure 1.

The leads were connected in parallel to the electric field in order to facilitate the electronic transport between the heterojunctions and the fullerene. We choose three Tetrathiafulvalene (TTF) heterojunctions, which show intrinsic donor characteristics, and three Phenylpropanodinilla (PPP) acceptor leads¹⁸. Between the donors and the fullerene, we connected σ bridges¹⁹. These bridges allow the leads to inject electrons in the fullerene by the conduction of asymmetric and isolating poles. A π group junction was used to separate the PPP leads and the fullerene. Those groups work to facilitate the electrons injection through the junction²⁰. We submitted the molecule to diagonally aligned voltage on the group TTF-Fullerene-PPP (X direction), PPP-Fullerene-PPP (Y direction), TTF-Fullerene-TTF (Z direction). Subsequently, we counted the charge distribution in the leads and fullerene, as seen in Figure 2.

The graph in Figure 2(a) displays the system under bias voltage aligned in X direction. The charge distribution graph to the PPP lead has a resonance region followed by a saturation region to both forward and backward polarization that is similar to a macroscopic semiconductor device. The negative differential resistance (NDR), and almost invariant charge distribution seen on fullerene's graph, indicate that it works as a transport barrier because of the Coulomb Blockade, which is caused by the redistribution of minority carriers in the structure²¹.

Figure 2(b) indicates that in our molecular device, the fullerene works as an active transport channel when we apply voltage simultaneously to leads in Y direction. When operating, the charges tend to accumulate in one of the leads and deplete in its opposite and symmetric lead. Moreover, because of fullerene's high number of π electrons the donor-acceptor characteristics of the leads are intensified.

In Figure 2(c), the system becomes more sensitive to polarization in Z direction (TTF-Fullerene-TTF), and we can see the contribution of charge transfers from the fullerene to the leads. The sensibility is justified by considering the vibrational instability of the structure (push-pull) that is caused by many reasons, such as the molecular length, weight, and mainly by the chemical bonds in the spacer groups and TTF.

Figure 3(a) shows the charge distribution (blue circles) of one of the phenylpropanodinilla leads in Y direction under X aligned voltage that was obtained by *ab initio* calculation inside the equilibrium. We calculated the conductance from the derivative of $G = dI/dV$, and described in terms of voltage (V) in order to understand the influence of barriers in the electronic transport²². It is important to mention that the radial position of the lead is orthogonal to the applied polarization. As it can be seen in the plot, the current curve (red line)

obtained using non-equilibrium Green functions is virtually the same as the one in the *quasi*-equilibrium configuration. Even though the molecule is orthogonal to the lead, the graphic shows two saturation regions. The first saturation region is located in $[-2.67\text{V}, -0.9\text{V}]$, and the second starts at -0.15V and ends at 1.87V . The electronic tunneling region is situated in $]-0.9, -0.15\text{V}[$, and it was caused by the pairing of occupied and unoccupied orbitals after the electronic tunneling of minority carriers in the fullerene.

Figure 3(b) presents the conductance curve and shows charge accumulation just before the electronic tunneling. This phenomenon is known as Coulomb Blockade and is a consequence of the non-coherent electrons transportation when the system energy levels align with the Fermi level²³.

Moreover, the energy levels position in figure 3(c) indicates that the electron tunneling happens when the energy levels align with each other, which it is triggered by the application of external bias voltage to the molecule²⁴. Even though figures 3(a) and 3(c) are not perfectly aligned because of calculation approximations, we can conclude that the tunneling region on the curve starts when the two energy levels intersect each other. Additionally, the energy levels position indicate a resonance between the Fermi level of the right electrode (red) and one of the molecule energy levels (blue). Another resonance happens when the Fermi level cross a second energy level in the molecule (green). In conclusion, there will be resonance when $E_F^R = E_1$ and $E_F^R = E_2$.

We obtained Fowler-Nordheim and Millikan-Lauritsen curves considering that the electronic transport in the whole system can be described as a unidirectional polarization in the molecule. The Fowler-Nordheim and Millikan-Lauritsen plots for the lead seen in figure 3(a) are represented on figure 4. This plot give us important information about the tunneling and the minimum voltage value (V_{\min}). The V_{\min} represents the voltage value to provoke overlap between the energy levels frontier HOMO – LUMO or Fermi and HOMO [LUMO]²⁵. The arrow indicates the V_{\min} in FN and ML curves, and as we can see, they have similar angular coefficient inflection region that lead us to conclude that both can describe the resonant tunneling²⁶.

We used the rectification ratio (RR) versus applied voltage for electronic charge transport (Q) to describe the rectification of the PPP leads. In figure 5 we show the rectification ratios ($RR = |Q(V)/Q(-V)|$) of the electronic transport of PPP leads seen in figure 2(a), figure 2(b) (blue circles) and the reverse rectification ratio ($RRR = |Q(-V)/Q(V)|$) of the lead in figure 3(a)²⁷. When rectification occurs for the PPP lead subjected to orthogonal polarization, the RRR shows an almost linear growth with the voltage up to a maximum value ($\approx -0.89\text{V}$). Posteriorly,

the RRR decreases as the voltage increases with the maximum percentage of rectification in approximately 271.6% in relation to others PPP leads. For bias voltage aligned to the PPP leads, the RR exponentially decreases because rectification begins in the vicinity of zero volts for both forward and backward polarization within the range of $]-0.42\text{V}, 0.34\text{V}[$ ²⁸.

The main difference from the usual molecule-to-electrode connection is its coupling strength. The change affected the recombination of electronic states between molecule and electrode in such a way that made the electronic transfer more efficient and with greater current values for a narrower voltage range. For a better understanding, we show figure 6.

In Figure 6, we present the transmission probability in dependence on the potential energy barrier ($E-E_F$) for several values of external bias voltage for the electronic transport of the PPP lead in figure 3(a). For the voltage range in the resonance region, the transmission peaks present energy values around the Fermi energy, which indicates a decrease in the energy band (gap) between the Frontier Molecular Orbital. Therefore, the region allows empty electronic states (LUMO) to be accessed by a large number of minority carriers over a narrow range of voltage²⁹.

4. CONCLUSION

As shown by many others researches, fullerene based molecules represent a great potential to the future of nanoelectronics. With our results, we conclude that a fullerene connected to six leads, operates as a nanoelectronics device. Moreover, the system shows two different behaviors. It works as: (i) hexade device when just the leads are electroactive; (ii) heptade device when the fullerene shows charge distribution.

The existence of resonance and saturation regions on the charge distribution curves, prove that the system operates as a three-dimension semiconductor device.

To conclude, we have presented for the first time the design of an organic 3D nanodevice that has similar electronic conduction properties presented in nano usual devices integrated in one device and we propose that efforts to realize that could be attractive for experimentalists.

Acknowledgements

RCV and VFPA are grateful to UFPA/PROPESP/PROEX/PROEG project and CENAPAD-SP for computational support. JDN acknowledges CNPq (233320/2014-8) agency.

References

1. A. Aviram and M. A. Ratner, *Chemical Physics Letters* 29, 277(1974).
2. K. Stokbroand J. Taylor, *Journal of the American Chemical Society* 125, 3674 (2003).
3. P. Zhao, D. S. Liu and G. Chen, *The Journal of Chemical Physics* 139, 084318 (2013).
4. A. Saraiva-Souza, F. M. Souza, V. F. P. Aleixo, E. C. Girao, J. Mendes Filho, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. G. Souza Filho and J. Del Nero, *The Journal of Chemical Physics* 129, 2047011 (2008).
5. F. Matino, V. Arima, G. Maruccio, R. J. Phaneuf, R. Del Sole, G. Mele, G. Vasapollo, R. Cingolani and R. Rinaldi, *Journal of Physics: Conference Series* 61, 795 (2007).
6. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science* 270, 1789(1995).
7. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
8. A. Hirsch and M. Brettreich, *Fullerenes. Chemistry and Reactions*, 1^a ed., Wiley-VCH: Weinheim(2005).
9. D. M. Guldi, *Pure and Applied Chemistry* 75, 1069 (2003).
10. R. H. Fowler and L. Nordheim, *The Royal Society of London* 119, 173 (1928).
11. R. A. Millikan and C. C. Lauritsen, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 14, 45 (1928).
12. J. M. Beebe, B. Kim, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick, *American Chemical Society* 2, 827 (2008).
13. J. M. Beebe, B. Kim, J. W. Gadzuk, C. D. Frisbie and J. G. Kushmerick, *Physical Review Letters* 97, 026801 (2006).
14. A. Saraiva-Souza, A. G. S. Filho, B. G. Sumpter, V. Meunier, and J. D. Nero, *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 12008 (2008).
15. C. C. J. Roothaan, *Reviews of Modern Physics* 23, 69 (1951).
16. A. Saraiva-Souza, A. M. Gester, M. A. L. Reis, F. M. Souza, and J. D. Nero, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 5, 1 (2008).
17. S. Datta. *Quantum transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press (2005).
18. R. M. Metzger, *Materials Science and Engineering: C* 3, 277(1995).
19. S. Sitha, K. Bhanuprakash, and B. M. Choudary, *Synthetic metals* 148, 227 (2005).
20. V. F. P. Aleixo, A. C. F. Saraiva, and J. Del Nero, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 68, 1398 (2012).
21. E. R. Granhen, M. A. L. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10, 8112 (2010).

22. W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson, *The Journal of Chemical Physics* 109, 2874 (1998).
23. F. Gordon, ed. *The New Physics: For the Twenty-First Century*. Cambridge University Press (2006).
24. D.B. Lima, M. A. Reis, F. M.Souza, and J.Del Nero, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 5, 563 (2008).
25. A.W. Oliveira; S. M. Correa, J. A. Rodrigues-Neto, G. P. S.Cavalcante, V. F. P. Aleixo, and J. Del Nero, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 15, 1(2015).
26. R. G. Forbes,*Journal of Applied Physics* 105, 114313 (2009).
27. A. Honciuc, R. M. Metzger, A. Gong, and C. W. Spangler, *Journal of the American Chemical Society* 129, 8310 (2007).
28. C. Guo, K. Wang, E. Zerah-Harush², J. Hamill, B. Wang, Y. Dubi and B. X, *Nature Chemistry* 8, 484 (2016).
29. C. A. B. Silva Jr., S. J. S. da Silva, J. F. P. Leal, F. A. Pinheiro, and J. Del Nero, *Physical Review B* 83, 245444 (2011).

Figure Caption

Figure 1. Pictogram of the molecule attached to gold leads under external bias Voltage (V). The PPP leads are the ones with blue tips, and TTF with green ones. The arrows on bottom left indicate the position of each lead related to the electric field.

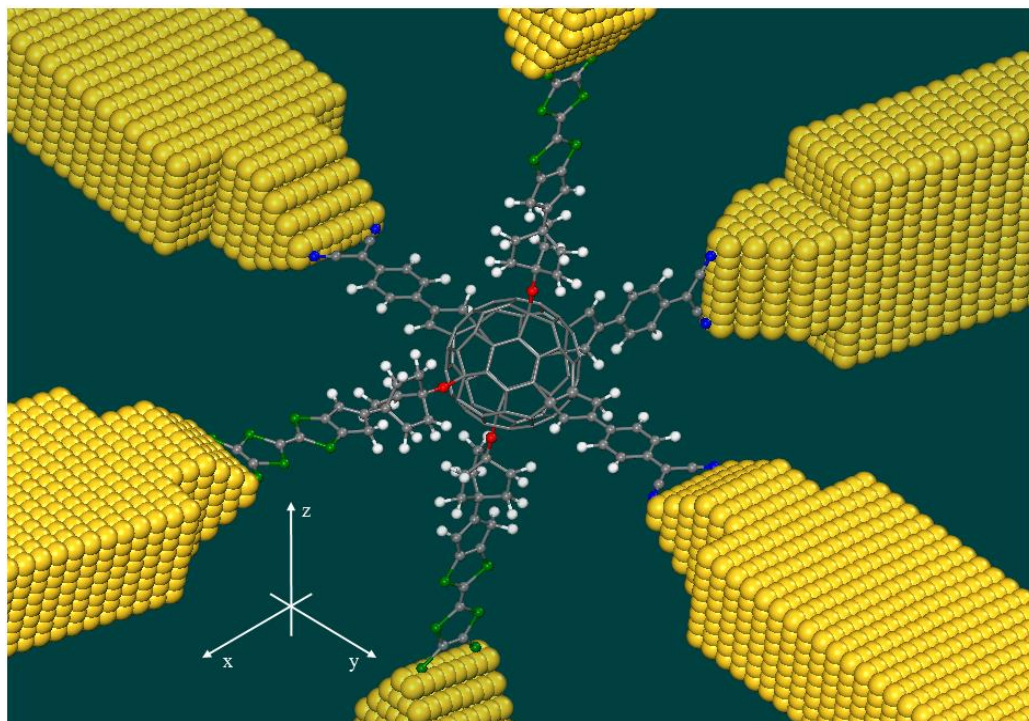


Figure 2. Charge-Voltage characteristics for applied bias voltage in (a) X, (b) Y and (c) Z direction.

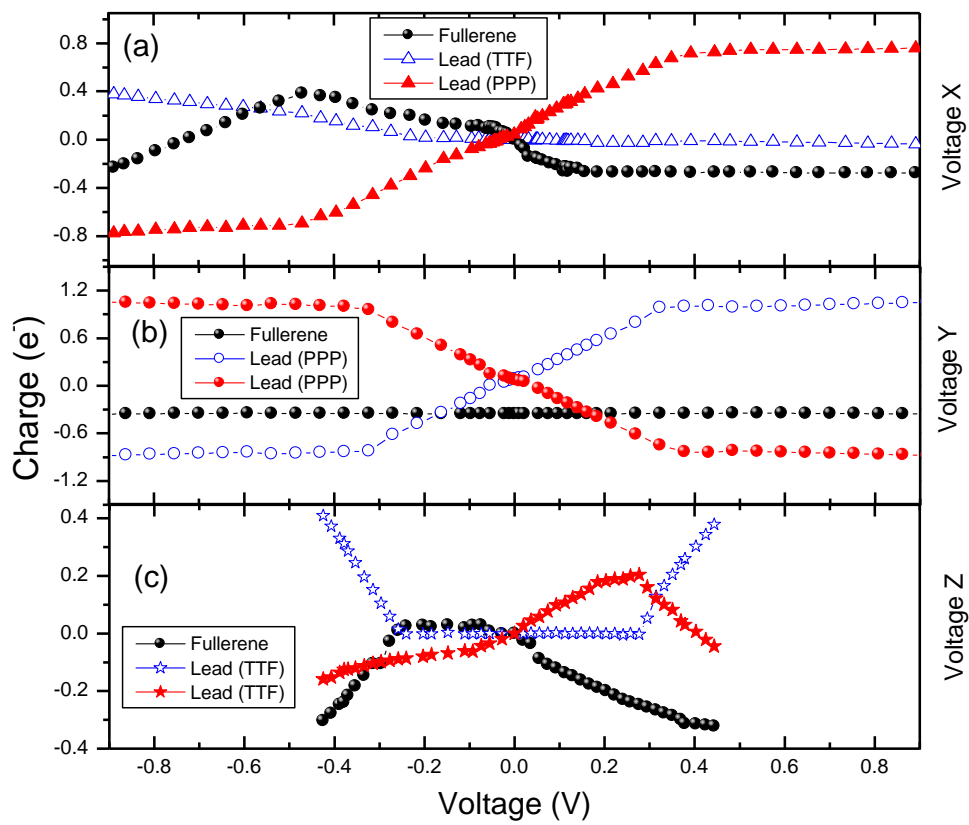


Figure 3.(a) Charge distribution (blue) and current (red) under bias voltage (b) conductance in quantum conductance unit, $G_0 = 2e^2/h$ (c) Energy levels position. The red and green lines represent the fermi levels of the right and left electrode. The blue line is one of the molecule energy levels.

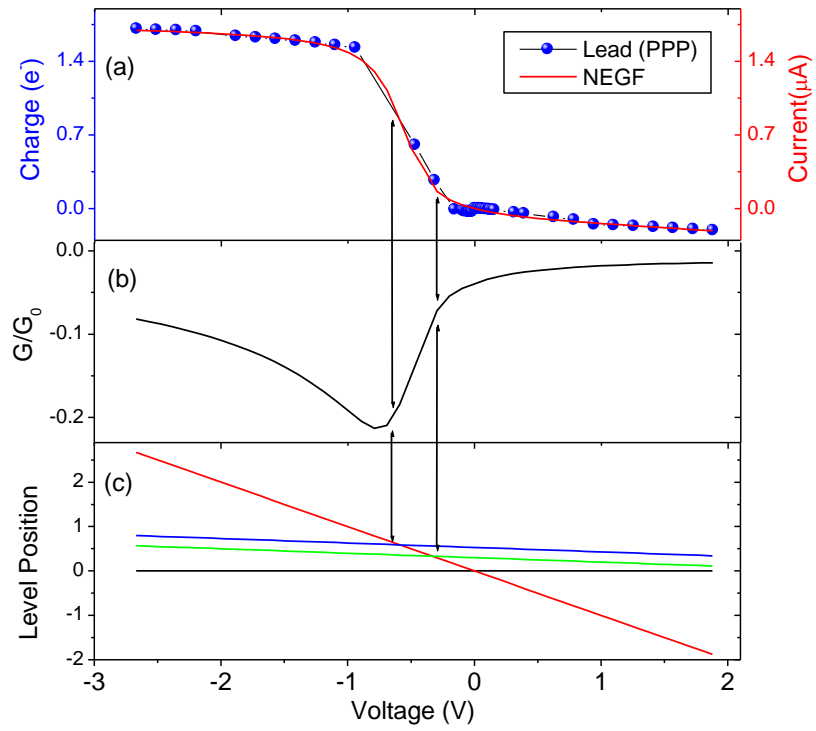


Figure 4. Milikan-Lauritsen/ML (red) and Fowler-Nordheim/FN (blue) graphs. The circles represent the forward polarization and the squares the backward. The arrows indicate the V_{min} . Considering $V' = V - 1.87V$ and $I' = I + 0.21\mu A$

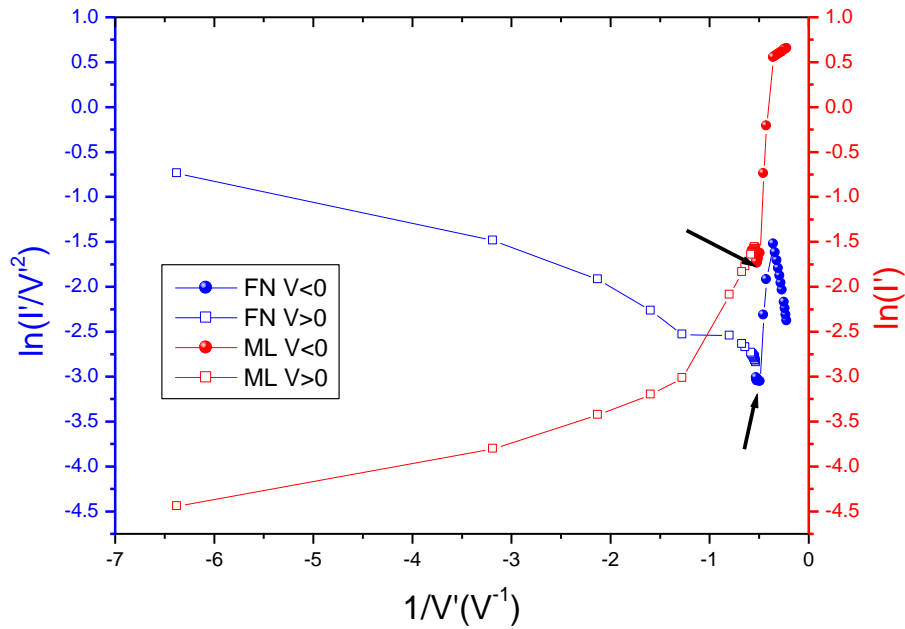


Figure 5. Rectification Ratio (RR) and Reverse Rectification Ratio (RRR) for PPP leads under parallel and orthogonal bias voltage, respectively.

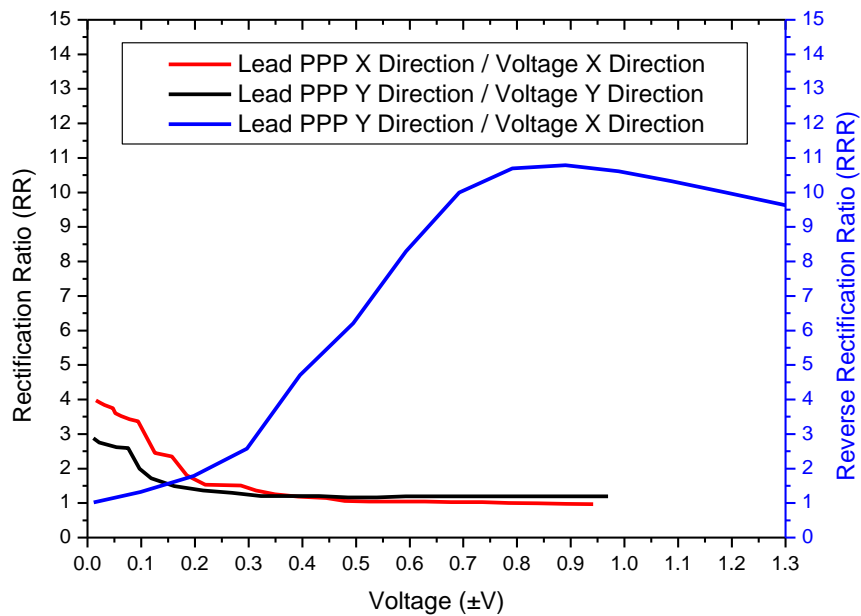


Figure 6. Transmission coefficients for PPP leads under orthogonal polarization as a function of energy (eV) for several different values of external applied voltage (V).

