



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA - MEC
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ - UFPI
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PRPPG
Coordenadoria Geral de Pesquisa - CGP
Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Bloco 06 - Bairro Ininga
Cep: 64049-550 - Teresina-PI - Brasil - Fone (86) 215-5564 - Fone/Fax (86) 215-5560
E-mail: pesquisa@ufpi.edu.br

RELATÓRIO PARCIAL

Título do Projeto:

**“ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS E DE TRANSPORTE DE
NANOESTRUTURAS DE CARBONO GRAFÍTICAS”.**

Sub-Projeto:

**TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NANOFITAS DE
GRAFENO COM BORDAS DE ARRANJO COMPLEXO.**

Teresina - Março de 2014



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA - MEC
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ - UFPI
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PRPPG
Coordenadoria Geral de Pesquisa - CGP
Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Bloco 06 - Bairro Ininga
Cep: 64049-550 - Teresina-PI - Brasil - Fone (86) 215-5564 - Fone/Fax (86) 215-5560
E-mail: pesquisa@ufpi.edu.br

RELATÓRIO PARCIAL

Título do Projeto:

**“ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS E DE TRANSPORTE DE
NANOESTRUTURAS DE CARBONO GRAFÍTICAS”.**

Sub-Projeto:

**TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NANOFITAS DE
GRAFENO COM BORDAS DE ARRANJO COMPLEXO.**

Orientador: Dr. Eduardo Costa Girão

Orientando: Dayvison Weber Maia

Teresina - Março de 2014

Sumário

Lista de Figuras

1	Introdução	p. 1
2	Metodologia	p. 4
3	Resultados e discussões	p. 7
4	Conclusões	p. 12
	Referências Bibliográficas	p. 13

Lista de Figuras

1.1	Esquema das estruturas GNR (a), GNW (b) e RGNW (c).	p. 3
1.2	Descrição dos tipos de geometria das bordas de uma GNR, zigzag e armchair, respectivamente.	p. 3
2.1	Esquema da aproximação dos três primeiros vizinhos para o calculo do TBU.	p. 5
2.2	Relação entre o gap de uma GNR e a largura da fita.	p. 5
3.1	Possibilidades de polarização de uma RGNW.	p. 8
3.2	Bandas de energia para as estruturas da família AFM. Da esquerda para a direita temos os estados AFM-AAAA, AFM-FAAF ,AFM-FFAA, AFM-FAFA e AFM-FFFF.	p. 8
3.3	Bandas de energia para as estruturas da família LAFM. Da esquerda para a direita temos os estados LAFM-AAAA, LAFM-FAFA ,LAFM-FAAF e LAFM-FFFF.	p. 8
3.4	Bandas de energia para as estruturas da família LFM. Da esquerda para a direita temos os estados LFM-AAAA, LFM-FFFF ,LFM-FFAA e LFM-FAAF.	p. 9
3.5	Bandas de energia para a estrutura FM-AAAA.	p. 9
3.6	Ordem energética para os estados da RGNW simulada.	p. 9
3.7	Densidade de <i>spin</i> para a 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a banda acima do nível de Fermi	p. 10
3.8	Densidade de <i>spin</i> para a 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a banda abaixo do nível de Fermi	p. 10
3.9	Densidade de corrente para as três primeiras bandas acima do nível de Fermi .	p. 11
3.10	Densidade de corrente para as três primeiras bandas abaixo do nível de Fermi	p. 11

1 *Introdução*

Nanoestruturas de carbono com hibridização sp^2 , como o grafeno por exemplo, têm se mostrado potenciais candidatas para substituírem o silício na fabricação de dispositivos eletrônicos, já que tais estruturas possuem potencial para dar continuidade à linha de miniaturização na qual o silício se aproxima de seu limite, possibilitando que o tamanho de dispositivos funcionais alcance a escala nanométrica[1].

O grafeno possui características físicas particulares, como alta mobilidade eletrônica e baixa resistência de contato. Enquanto o grafeno, em sua estrutura ideal, não é semicondutor à temperatura ambiente, existem estratégias para modifica-lo de modo a se obter um *gap* (lacuna) de energia não nulo em torno do nível de Fermi (valor de energia que separa estados eletrônicos ocupados dos desocupados), facilitando a aplicação destes tipos de sistemas em nanodispositivos eletrônicos[2]. Uma dessas estratégias é “cortar” o grafeno, estabelecendo uma dimensão finita. A estrutura resultante é chamada de GNR (graphene nanoribbons - nanofitas de carbono em inglês), a qual pode possuir diferentes propriedades eletrônicas dependendo da sua largura e da geometria de suas bordas[3][4]. Uma GNR de borda *armchair* possui um *gap* de energia não nulo. Porém, a medida que a largura da fita cresce, o *gap* tende a zero (no limite em que a largura da estrutura tende a infinito, retornando-se à configuração geométrica do grafeno). Já numa GNR de borda *zigzag*, é característico a formação de setores de polarização ao longo das bordas, podendo se formar três tipos de possíveis configurações[3][4] a serem descritas posteriormente.

Uma classe de estruturas tipo GNR com geometria mais complexa foi recentemente estudada na literatura[5]. Estas estruturas mostraram uma multiplicidade de propriedades eletrônicas ainda maiores que as GNRs. Tais sistemas foram chamados de GNWs (graphene nanowiggles – nanofitas de carbono de borda sinuosa em inglês), e possuem uma geometria mais complexa que as GNRs. Enquanto observamos uma grande quantidade de estados magnéticos (distribuições de *spin*) para essas estruturas, um fator determinante para a obtenção destes vá-

rios estados é a formação de diversos domínios geométricos caracterizados por bordas finitas de geometria tipo *zigzag*. Estes setores, de maneira análoga a GNRs de borda *zigzag*, apresentam polarização de *spin* em diferentes configurações, gerando estruturas com *gaps* de energia diversificados, o que gera diferentes configurações de transporte. O estudo destas estruturas foi motivado pelo sucesso de uma rota química na síntese de um destes sistemas [6].

O presente trabalho tem como objetivo fazer um estudo teórico das propriedades de transporte eletrônico de sistemas semelhantes a GNWs através de simulações computacionais baseadas no método de Tight-Binding com a inclusão de um Hamiltoniano de Hubbard (TBU)[5][7] para determinar as propriedades eletrônicas. O estudo da estrutura eletrônica destes sistemas já foi realizado no programa de iniciação científica desenvolvido em 2012 – 2013 pelo mesmo orientando e orientador deste projeto. Agora, visamos realizar cálculos do transporte eletrônico utilizando o formalismo de Landauer e as funções de Green[8][9]. Esses sistemas podem ser vistos como GNWs com uma geometria ainda mais complexa, as quais denominamos de RGNWs (Reflected Graphene Nanowiggles – nanofitas de carbono refletidas de borda sinuosa), que consistem em GNWs justapostas lateralmente, como mostrado na Fig. 1.1. Na primeira parte deste programa de iniciação científica, após atividades iniciais de preparação para a execução dos cálculos do transporte eletrônico, estudamos sistemas simples compostos de nanofitas de carbono com bordas *armchair* e *zigzag*, a fim de nos familiarizarmos com o método e softwares que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Em seguida estudamos o transporte em uma RGNW.

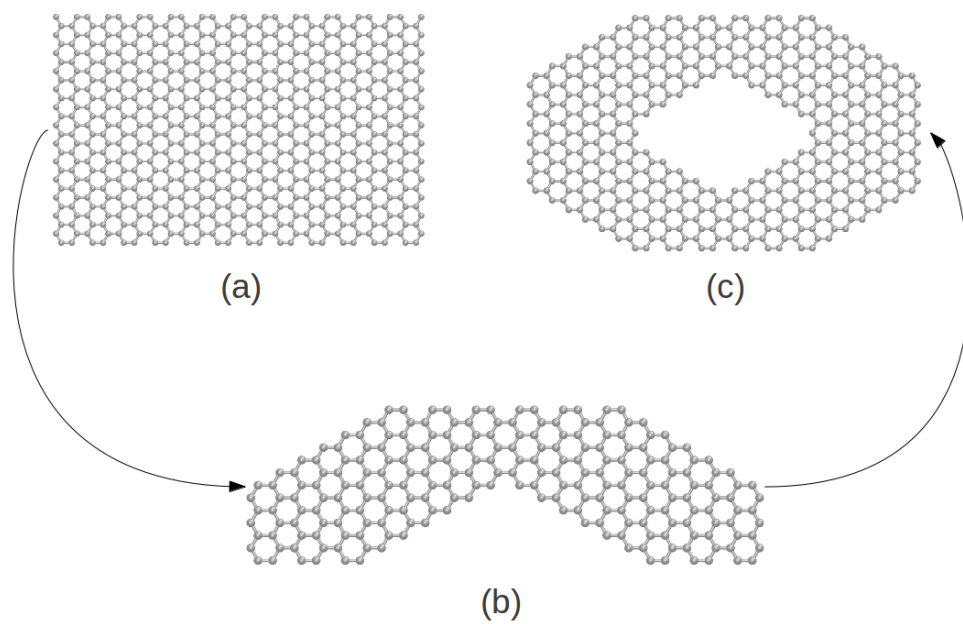


Figura 1.1: Esquema das estruturas GNR (a), GNW (b) e RGNW (c).

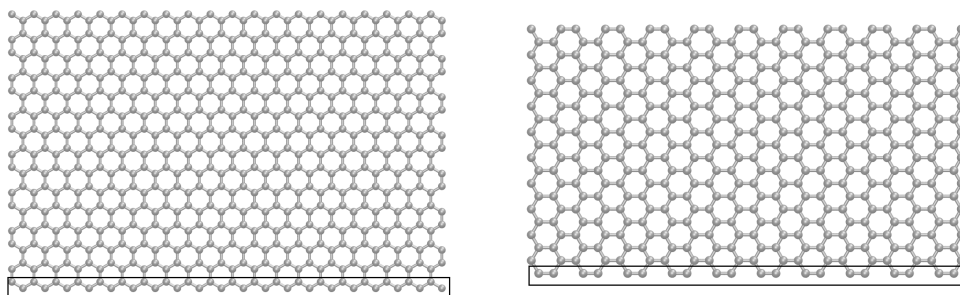


Figura 1.2: Descrição dos tipos de geometria das bordas de uma GNR, zigzag e armchair, respectivamente.

2 Metodologia

Os cálculos numéricos foram realizados utilizando-se o método de Tight-Binding, considerando interações até os terceiros vizinhos, como ilustrado na Fig. 2.1, e ainda incluem um Hamiltoniano de Hubbard [10]. O Hamiltoniano neste método TBU pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_U \quad (2.1)$$

$$\hat{H}_U = U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_i \sum_{\sigma} |i, \sigma\rangle \varepsilon_i \langle i, \sigma| + \sum_i \sum_j \sum_{\sigma} |i, \sigma\rangle \gamma_{i,j} \langle j, \sigma|, \quad (2.3)$$

onde o Hamiltoniano de Hubbard é representado por \hat{H}_U e U representa a repulsão elétron-elétron em cada sítio. Também, $\hat{n}_{i\sigma}$ representa o operador ocupação. O Hamiltoniano Tight-Binding é representado por \hat{H}_0 e ε_i é a energia de sítio para o orbital i . O índice σ representa o spin e $|i, \sigma\rangle$ o spin-orbital. Os termos $\gamma_{i,j}$ representam as integrais de hopping entre os diferentes sítios, as quais são nulas a partir dos 4º vizinhos (seguimos a parametrização da referência[7]). O termo de Hubbard é implementado por meio do esquema de campo médio e as densidades eletrônicas correspondentes determinadas de maneira auto-consistente[10]. É conhecido da literatura que este método obtém boa concordância para a análise das bandas de energia próximas ao nível de Fermi em comparação com cálculos mais elaborados baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT)[3][5] quando aplicado a sistemas de carbono similares aos que estudamos. Para estes cálculos TBU, foi utilizado um pacote computacional desenvolvido previamente pelo professor orientador e utilizado com sucesso no estudo de sistemas semelhantes[5]. Como parte do treinamento no uso deste pacote, simulamos GNRs de bordas armchair com diferentes larguras. O comportamento do gap de energia do sistema em torno do nível de Fermi é mostrado na Fig. 2.2 e concorda com resultados baseados na DFT, previamente mostrados na literatura [4], onde há a formação de três famílias de estruturas de acordo

com a largura da fita. Quando $N_{cc}=3n+1$ (círculos azuis), onde n é um inteiro positivo e N_{cc} o número de ligações carbono – carbono ao longo da largura do sistema, a fita possui o maior gap, para $N_{cc}=3n$ (quadrados vermelhos) temos um gap intermediário, e para $N_{cc}=3n-1$ (losangos verdes) a estrutura possui o menor gap.

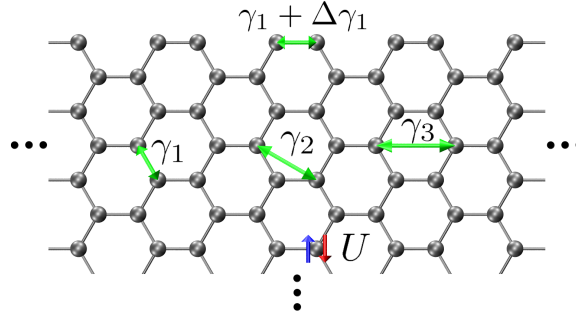


Figura 2.1: Esquema da aproximação dos três primeiros vizinhos para o calculo do TBU.

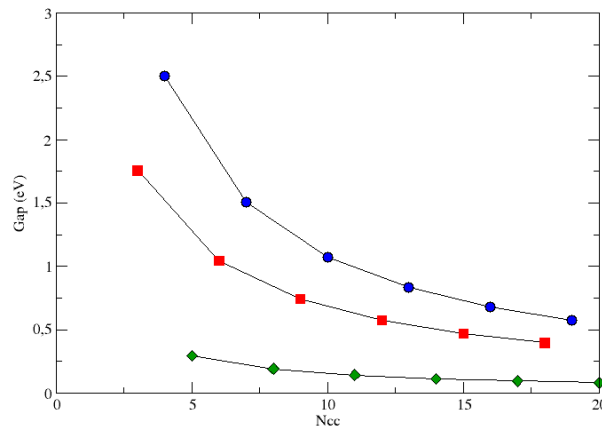


Figura 2.2: Relação entre o gap de uma GNR e a largura da fita.

Nosso objetivo é estudar o transporte eletrônico numa RGNW (como a mostrada na Fig. 1.1) e ver como a configuração de *spin* afeta as propriedades de transporte da mesma, calculando portanto a probabilidade de transmissão de um elétron na estrutura e como a corrente elétrica é distribuída. Para isso, utilizamos o formalismo de Landauer e de funções de Green. O formalismo de Landauer associa a condutância quântica através de um sistema nanoscópico com a probabilidade de transmissão para um elétron passar de um terminal a outro do sistema [?].

O grafeno é um exemplo de estrutura em que o transporte pode ser considerado balístico. Balístico é um regime onde os portadores de carga viajam sem sofrer espalhamentos no canal. Nesse caso especial de transporte nós temos a transmissão completa e a condutância, no limite

de temperatura zero, assume valores quantizados que são múltiplos da quantidade básica:

$$G_0 = \frac{2e^2}{h}, \quad (2.4)$$

que é chamada de condutância quântica. A probabilidade de transmissão é obtida por meio do formalismo de funções de Green [9]

3 *Resultados e discussões*

Inicialmente, foram desenvolvidos estudos e seminários para familiarização do estudante com a área de pesquisa e com conceitos básicos relacionados ao trabalho a ser desenvolvido. Em seguida foi feito um treinamento no uso do pacote computacional que realiza os cálculos de transporte eletrônico, e simulamos dois sistemas simples compostos por nanofitas de carbono (GNR) de bordas *armchair* e *zigzag*.

Para realizar o estudo das propriedades de transporte há a necessidade de se determinar primeiramente as configurações eletrônicas dos sistemas a serem estudados, e no caso das RGNWs estas configurações foram determinadas no trabalho de Iniciação Científica que desenvolvemos no período de 2012 à 2013, e vamos aqui discutir alguns detalhes acerca deste trabalho.

Para classificarmos o sistema, utilizamos uma nomenclatura a fim de facilitar sua análise. A classificação é feita levando em consideração a polarização relativa entre o setor interno e externo da estrutura mostrada na Fig. 3.1. De acordo com as possibilidades de polarização do setor interno, temos a formação de 4 famílias de estruturas, que são: AFM, FM, LFM e LAFM. Cada família pode gerar uma combinação de 5 configurações diferentes (por exemplo: AFM-AAAA, AFM-FFFF, AFM-FAAF, AFM-FAFA e AFM-FFAA), dependendo do alinhamento relativo do spin entre as bordas internas e externas. Vale destacar que nem todas as combinações de configurações se mostraram estáveis.

Abaixo relacionamos as bandas de energia de todos as distribuições de *spin* possíveis para uma RGNW (com os setores de polarização fixos). Notamos que para diferentes distribuições obtemos propriedades eletrônicas distintas relacionadas tanto à degenerescência de *spin* como ao *gap*.

Neste primeiro momento fizemos o transporte eletrônico para a estrutura FM-AAAA, a qual é a única configuração estável para o caso FM. Suas bandas de energia são degeneradas e possuem um *gap* de energia pequeno, quando comparada a outras configurações. A figura a

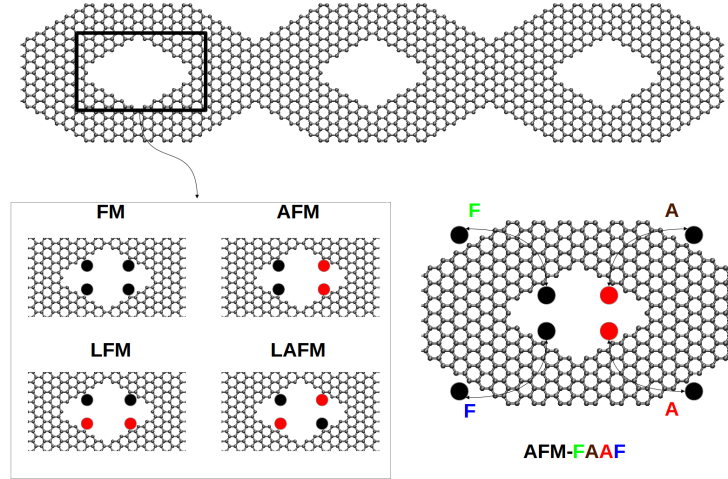


Figura 3.1: Possibilidades de polarização de uma RGNW.

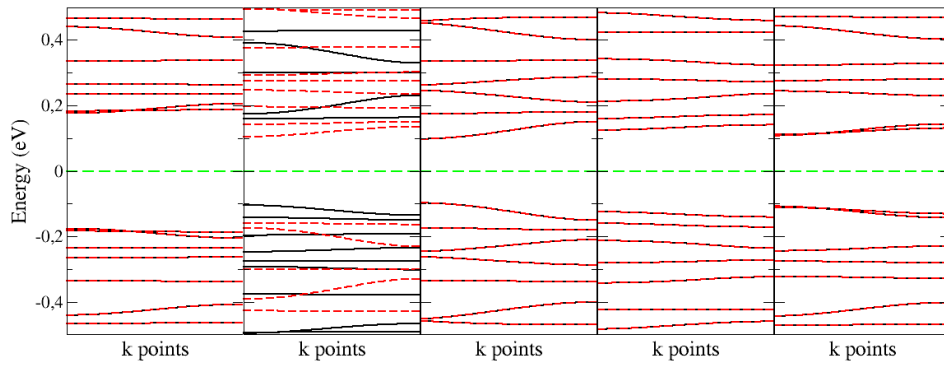


Figura 3.2: Bandas de energia para as estruturas da família AFM. Da esquerda para a direita temos os estados AFM-AAAA, AFM-FAAF, AFM-FFAA, AFM-FAFA e AFM-FFFF.

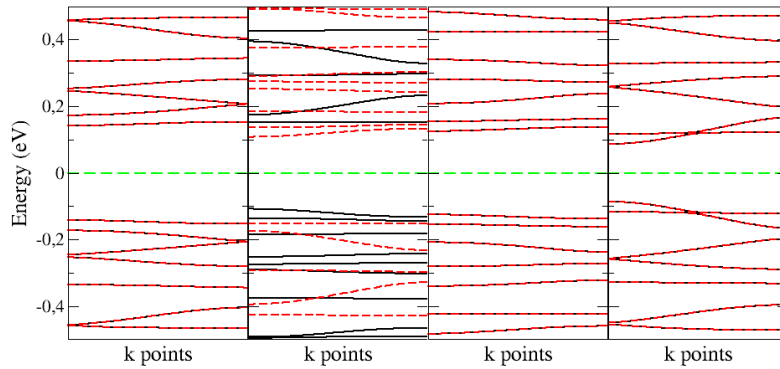


Figura 3.3: Bandas de energia para as estruturas da família LAFM. Da esquerda para a direita temos os estados LAFM-AAAA, LAFM-FAFA, LAFM-FAAF e LAFM-FFFF.

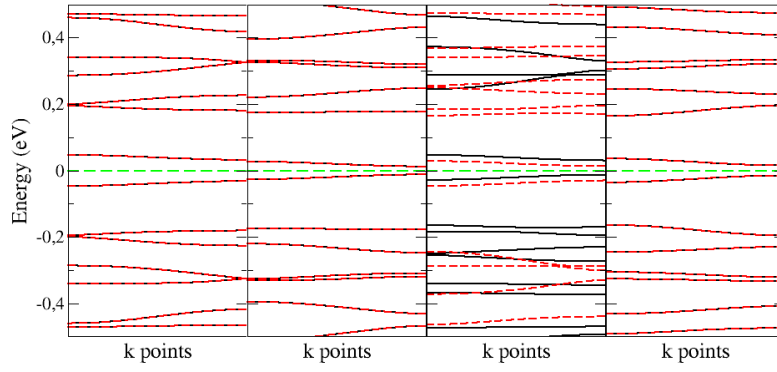


Figura 3.4: Bandas de energia para as estruturas da família LFM. Da esquerda para a direita temos os estados LFM-AAAA, LFM-FFFF, LFM-FFAA e LFM-FAAF.

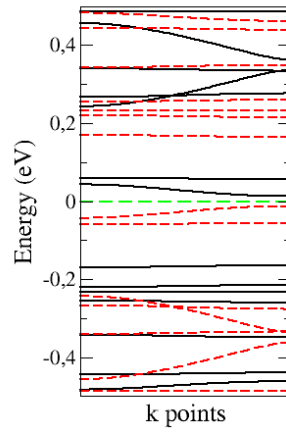


Figura 3.5: Bandas de energia para a estrutura FM-AAAA.

seguir mostra as configurações da distribuição nas estruturas e a ordem de estabilidade (energia) entre as mesmas. Note que a configuração FM-AAAA é a sexta estrutura em ordem crescente de energia.

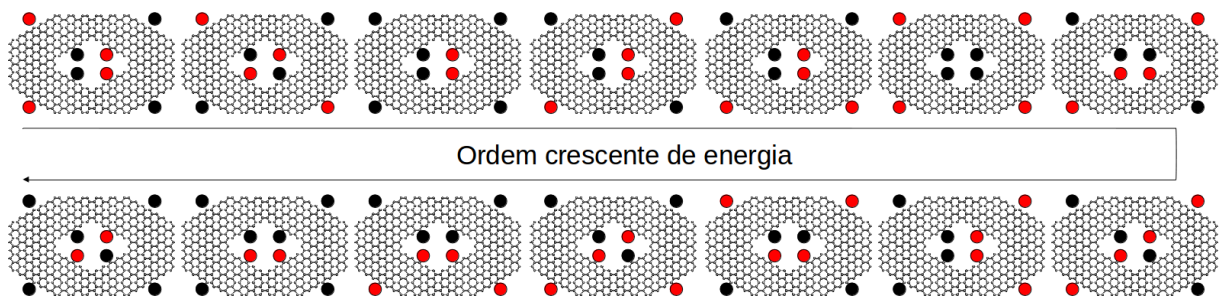


Figura 3.6: Ordem energética para os estados da RGNW simulada.

Escolhemos os intervalos de energia correspondendo às bandas mais próximas ao nível

de Fermi para calcularmos o transporte. Além disso também fizemos o cálculo da densidade eletrônica por *spin* para a estrutura a fim de entendermos como os estados eletrônicos próximo ao nível de Fermi se comportam. Os intervalos de energia calculados englobam separadamente as três bandas acima e abaixo do nível de Fermi. Abaixo plotamos a densidade de *spin* para as bandas acima e abaixo do nível do Fermi.

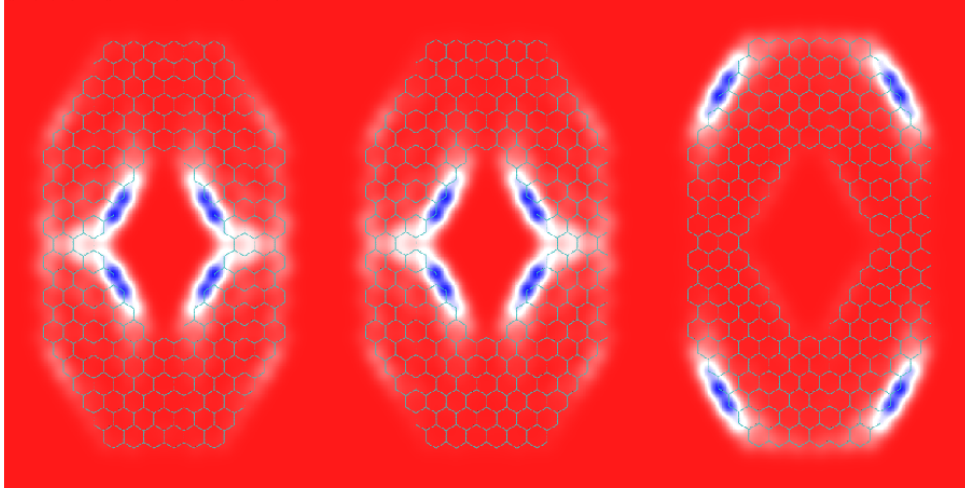


Figura 3.7: Densidade de *spin* para a 1ª, 2ª e 3ª banda acima do nível de Fermi

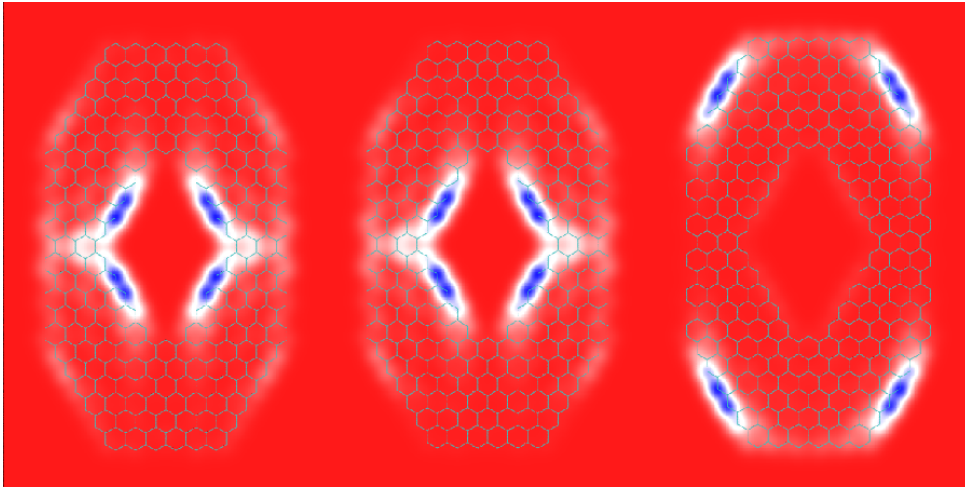


Figura 3.8: Densidade de *spin* para a 1ª, 2ª e 3ª banda abaixo do nível de Fermi

Podemos observar que as bandas de energia, consideradas no cálculo, que se encontram mais afastadas do nível de Fermi estão localizadas nas bordas externas da estrutura, enquanto que as demais se localizam no centro. Esperamos que, ao fazermos o cálculo de transporte para estas mesmas bandas, a densidade de corrente será maior nas extremidades para as bandas mais afastadas do nível de Fermi, e maior no centro para as demais. A seguir plotamos o perfil de

corrente da estrutura. A Fig. 3.9 é referente às bandas acima do nível de Fermi (1^a, 2^a e 3^a banda respectivamente), enquanto que a Fig. 3.10 se refere às bandas abaixo do nível de Fermi.

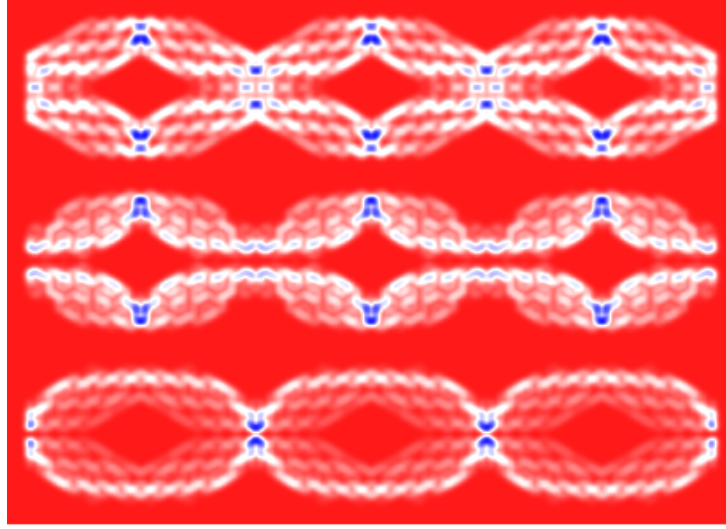


Figura 3.9: Densidade de corrente para as três primeiras bandas acima do nível de Fermi

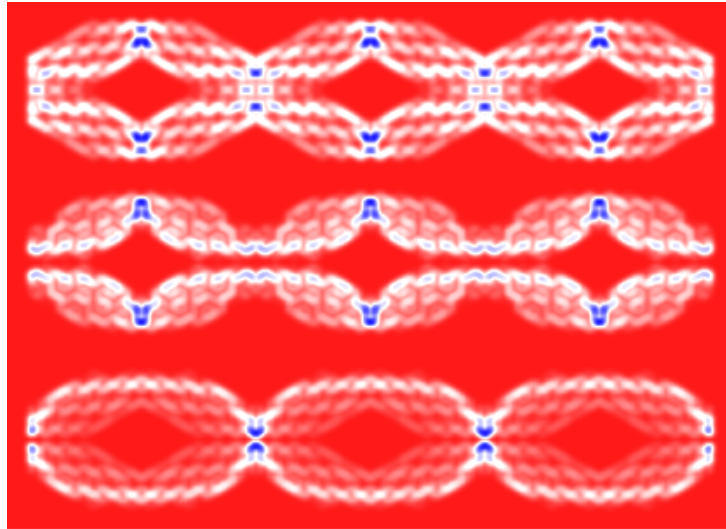


Figura 3.10: Densidade de corrente para as três primeiras bandas abaixo do nível de Fermi

Vemos que, como sugerido pelo cálculo da densidade de *spin*, as bandas mais afastadas do nível de Fermi (intervalo de energia maior), transmitem uma corrente por uma região mais externa da estrutura, enquanto que as demais bandas consideradas tendem a transmitir corrente com uma maior intensidade pelo centro (segunda banda), ou espalhada por toda estrutura (primeira banda).

4 *Conclusões*

Com o cálculo da estrutura eletrônica, vimos que podemos controlar as propriedades eletrônicas do sistema ao variarmos a distribuição de *spin* ao longo dos setores de polarização da estrutura.

Ao calcularmos as propriedades de transporte, percebemos que essa distribuição de *spin*, como era esperado, também deve influenciar nas propriedades de transporte. Nas próximas etapas realizaremos outros cálculos envolvendo outros estados para entender o comportamento das propriedades de transporte dos múltiplos estados eletrônicos.

Observamos também que podemos guiar o caminho eletrônico da corrente pela escolha do nível de energia que estamos considerando para calcular as propriedades de transporte, ou seja, podemos ter uma densidade de corrente diferente, ora pelas bordas internas, ora pelas bordas externas.

Referências Bibliográficas

- [1] R. Van Noorden. “The trials of new carbon”. *Nature* **469**(7328), 14 (2011).
- [2] C.-A. Palma, P. Samori. “Blueprinting macromolecular electronics”. *Nature Chemistry* **3**(6), 431 (2011).
- [3] L. Pisani, J. A. Chan, B. Montanari, N. M. Harrison. “Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons”. *Physical Review B* **75**(6), 064418 (2007).
- [4] Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie. “Energy gaps in graphene nanoribbons”. *Physical Review Letters* **97**(21), 216803 (2006).
- [5] E. C. Girão, L. Liang, E. Cruz-Silva, A. G. Souza Filho, V. Meunier. “Emergence of atypical properties in assembled graphene nanoribbons”. *Physical Review Letters* **107**, 135501 (2011).
- [6] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Muellen, R. Fasel. “Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons”. *Nature* **466**(7305), 470 (2010).
- [7] D. Gunlycke, C. T. White. “Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips”. *Physical Review B* **77**, 115116 (2008).
- [8] R. Landauer. “Conductance determined by transmission - probes and quantized constriction resistance”. *Journal of Physics-Condensed Matter* **1**(43), 8099 (1989).
- [9] S. Datta. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press (2005).
- [10] O. V. Yazyev. “Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures”. *Reports on Progress in Physics* **73**(5), 056501 (2010).