



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

**TRANSPORTE ELETRÔNICO EM UM ALÓTROPO DE  
GRAFENO: NANOFITAS DE BIFENILENO COM BORDAS  
HIDROGENADAS.**

LUCAS PESSOA DE SOUZA

DM: 27/2024

UFPA/ITEC/PPGEE

CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO GUAMÁ

66.075-110 – BELÉM – PARÁ – BRASIL

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

**TRANSPORTE ELETRÔNICO EM UM ALÓTROPO DE  
GRAFENO: NANOFITAS DE BIFENILENO COM BORDAS  
HIDROGENADAS.**

LUCAS PESSOA DE SOUZA

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

DM: 27/2024

UFPA/ITEC/PPGEE

CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO GUAMÁ

66.075-110 – BELÉM – PARÁ – BRASIL

2024

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

---

S719t Souza, Lucas Pessoa de.  
TRANSPORTE ELETRÔNICO EM UM ALÓTROPO DE  
GRAFENO: NANOFITAS DE BIFENILENO COM BORDAS  
HIDROGENADAS. / Lucas Pessoa de Souza. — 2024.  
71 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Jordan Del Nero  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,  
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Elétrica, Belém, 2024.

1. Carbono. 2. DFT. 3. Grafeno. 4. Propriedades. 5.  
Transporte Eletrônico . I. Título.

CDD 621.38152

---



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

## ATA DA APRESENTAÇÃO E DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ATA DA 794ª SESSÃO DE APRESENTAÇÃO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO PARA CONCESSÃO DE GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA NA ÁREA DE **TELECOMUNICAÇÕES** REALIZADA ÀS QUINZE HORAS DO DIA SEIS DE NOVEMBRO DE DOIS MIL E VINTE E QUATRO, VIA PLATAFORMA GOOGLE MEET, INTITULADA: **TRANSPORTE ELETRÔNICO EM UM ALÓTROPO DE GRAFENO: NANOFITAS DE BIFENILENO COM BORDAS HIDROGENADAS** APRESENTADA DURANTE 40 MINUTOS PELO CANDIDATO **LUCAS PESSOA DE SOUZA** DIANTE DA BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA DO INSTITUTO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, ASSIM CONSTITUÍDA: **PROF. DR. JORDAN DEL NERO** (ORIENTADOR - PPGE/ITEC/UFPA), **PROF. DR. KARLO QUEIROZ DA COSTA** (AVALIADOR INTERNO - PPGE/ITEC/UFPA) E **PROF. DR. CARLOS ALBERTO BRITO DA SILVA JÚNIOR** (AVALIADOR EXTERNO AO PROGRAMA – CAMPUS ANANINDEUA/UFPA). CONCLUÍDOS OS TRABALHOS DE APRESENTAÇÃO E ARGUIÇÃO, A BANCA EXAMINADORA DECIDIU PELA **APROVAÇÃO** DO CANDIDATO. FOI CONCEDIDO UM PRAZO DE TRINTA DIAS, PARA O CANDIDATO EFETUAR AS CORREÇÕES SUGERIDAS PELA COMISSÃO EXAMINADORA E APRESENTAR O TRABALHO EM SUA REDAÇÃO DEFINITIVA. ESTA ATA NÃO VALE COMO OUTORGA DE GRAU DE MESTRADO, DE ACORDO COM O DEFINIDO NA RESOLUÇÃO 072/2004-CONSEPE. E, PARA CONSTAR, FOI LAVRADA A PRESENTE ATA, QUE VAI ASSINADA PELOS MEMBROS DA COMISSÃO E PELO CANDIDATO.

Documento assinado digitalmente



JORDAN DEL NERO

Data: 06/11/2024 15:38:01-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Jordan Del Nero**  
(Orientador – PPGE/ITEC/UFPA)

Documento assinado digitalmente



KARLO QUEIROZ DA COSTA

Data: 06/11/2024 17:11:04-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Karlo Queiroz da Costa**  
(Avaliador Interno – PPGE/ITEC/UFPA)

( ) **VIDE VERSO:** Em caso de alteração do título pela Comissão Examinadora.

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** CARLOS ALBERTO BRITO DA SILVA JUNIOR  
Data: 06/11/2024 16:26:53-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Júnior**  
(Avaliador Externo ao Programa – CAMPUS ANANINDEUA/UFPA)

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** LUCAS PESSOA DE SOUZA  
Data: 10/12/2024 11:31:59-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

CANDIDATO: \_\_\_\_\_

**Por sugestão da Comissão Examinadora, o novo título passa a ser:**

---

---

---

---

---

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

*“Dedico este trabalho a todos que contribuíram para  
que eu pudesse chegar mais longe, em especial aos  
meus filhos Sophia Vargas Pessoa e Lauro Benício  
Vargas Pessoa”*

*“A educação é um elemento importante na luta pelos direitos humanos. É o meio para ajudar os nossos filhos e as pessoas a redescobrirem a sua identidade e, assim, aumentar o seu autorrespeito. Educação é o nosso passaporte para o futuro, pois o amanhã só pertence ao povo que prepara o hoje.”*

*- Malcom X*

## **Agradecimentos**

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus e pelo dom da vida a que me foi dado, em seguida gostaria de agradecer ao meu orientador o Prof. Dr. Jordan Del Nero, por abrir as portas do seu grupo de pesquisa e me ajudar nessa árdua caminhada que se deu até aqui.

Gostaria de agradecer a algumas pessoas que se fizeram presente na minha vida para que esse projeto tivesse sucesso. Começo aqui agradecendo a minha família pela força e incentivo dado, com certeza sem isso não conseguiria chegar tão longe, em especial agradeço a minha mãe Aurileide Pessôa de Souza, ao meu pai Jorge Rodrigues e aos meus irmãos Leonardo Pessôa e Larissa Pessôa.

Agradeço também a minha companheira Amanda Vargas e pelo dom da vida dos meus filhos Sophia Vargas Pessôa e Lauro Benício Vargas Pessôa, vocês são a razão de tudo em minha vida, amo vocês infinitamente.

Aos membros da minha família que sempre estão comigo me apoiando em todos os momentos entre eles cito aqui: Iris Carmem Pessôa (tia), Júlio César Pessôa (tio), Aurelio Pessôa (tio) e Tania Vargas (sogra). É uma grande honra compartilhar momentos juntos de vocês.

Também agradeço ao apoio dos amigos do grupo que me ajudaram fortemente na construção desse trabalho, seja tirando dúvidas em discussões referentes aos assuntos da área, seja incentivado para concluir esta caminhada, são eles: Prof. Ms. Darlan Holanda, Prof. Ms. Jonas Marino, Prof. Dr. Elder Mota, Prof. Dr. Carlos Alberto, Prof. Dr. Júlio César e ao querido amigo Prof. Jorge Sales (*in memória*), no qual sempre me incentivou na carreira acadêmica e profissional.

Venho agradecer aos membros da banca o Prof. Dr. Karlo Queiroz e Prof. Dr. Carlos Alberto por aceitarem o convite e compor esta banca e fazerem parte deste meu ciclo acadêmico.

Agradeço imensamente a Universidade Federal do Pará (UFPA) e o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (PPGEE), juntamente a CAPES pelo incentivo intelectual, uma educação pública de qualidade e o incentivo financeiro para que essa dissertação se tornasse real.

## Resumo

Materiais nanoestruturados à base de carbono despertaram um considerável interesse na comunidade científica devido às suas notáveis propriedades tecnológicas. Dentre as diversas estruturas de carbono, o grafeno se destaca como uma forma alotrópica com uma estrutura hexagonal bidimensional (2D), resultante da hibridação  $sp^2$  do carbono. Neste trabalho, investigamos as propriedades eletrônicas de estruturas baseadas em uma forma alotrópica 2D do carbono, composta por anéis de 4, 6 e 8, denominado Bifenileno. A pesquisa utilizou a hidrogenação do topo de nanofolhas de Bifenileno, com o objetivo de explorar aplicações em eletrônica molecular. Para isso, empregamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para a otimização das estruturas, e combinamos a DFT com o método de Funções de Green Fora do Equilíbrio para a obtenção das propriedades eletrônicas de transporte. Os resultados da estrutura de banda indicam que, entre as células unitárias analisadas, a célula de Bifenileno se comporta como um material condutor quando analisado na direção zigue-zague, enquanto na direção archmair apresentam características de semicondutores. No que se refere às propriedades de transporte eletrônico, o nanodispositivo de Bifenileno demonstra comportamentos semelhantes aos de um transistor de efeito de campo no intervalo estudado. Especificamente, o dispositivo zzBFNRH-O que exibe características de transistor de efeito de campo no intervalo de 0,00 V a 0,07 V o mesmo comportamento podemos observar para o dispositivo zzBFNRH-H que apresenta comportamento de um transistor de efeito de campo para intervalos de 0.00V a 0.50V. Podemos observar o comportamento do dispositivo archBFNRH-O onde indica o comportamento de um metal, apresentando valores de condução de corrente após 0.10V. Já o dispositivo archBFNRH-H apresenta um comportamento de um semicondutor onde indica um gap 1.8eV, podemos observar que ao aumentar largura do dispositivo este gap diminui. Esses resultados demonstram que estruturas baseadas em Bifenileno apresentam-se como uma promissora alternativa para o desenvolvimento de nanodispositivos e aplicações em eletrônica molecular.

**Palavras chaves:** Carbono, DFT, Grafeno, Propriedades e Transporte Eletronico.

## Abstract

Carbon-based nanostructured materials have aroused considerable interest in the scientific community due to their remarkable technological properties. Among the various carbon structures, graphene stands out as an allotropic form with a two-dimensional (2D) hexagonal structure, resulting from the  $sp^2$  hybridization of carbon. In this work, we investigated the electronic properties of structures based on a 2D allotropic form of carbon, composed of rings of 4, 6 and 8, called Biphenylene. The research used the hydrogenation of the top of Biphenylene nanosheets, with the aim of exploring applications in molecular electronics. To achieve this, we employ Density Functional Theory (DFT) to optimize the structures and combine DFT with the Non-Equilibrium Green Functions method to obtain electronic transport properties. The band structure results indicate that, among the unit cells analyzed, the Biphenylene cell behaves as a conductive material when analyzed in the zigzag direction, while in the armchair direction they present characteristics of semiconductors. Regarding electronic transport properties, the Biphenylene nanodevice demonstrates behaviors like those of a field effect transistor in the studied range. Specifically, the zzBFNRH-O device, which exhibits field-effect transistor characteristics in the range of 0.00 V to 0.07 V, the same behavior we can observe for the zzBFNRH-H device, which exhibits the behavior of a field-effect transistor for ranges from 0.00V to 0.50V. We can observe the behavior of the archBFNRH-O device where it indicates the behavior of a metal, presenting current conduction values after 0.10V. The archBFNRH-H device presents the behavior of a semiconductor, which indicates a gap of 1.8eV. We can observe that when the device width increases, this gap decreases. These results demonstrate that structures based on Biphenylene present themselves as a promising alternative for the development of nanodevices and applications in molecular electronics.

**Keywords:** Carbon, DFT, Graphene, Properties and Electronic Transport.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Estrutura cristalina do diamante.....	10
<b>Figura 1.2:</b> Estrutura cristalina do grafite .....	11
<b>Figura 1.3:</b> Estrutura cristalina do fulereno.....	11
<b>Figura 1.4:</b> MWNT observados Iijima (1991) a direita e SWNT ao centro (1993) e a esquerda uma representação molecular de nanotubo de grafeno.....	12
<b>Figura 1.5:</b> Estrutura do T-Grafeno, um alótropo de carbono.....	14
<b>Figura 1.6:</b> Estrutura do Penta-Grafeno.....	15
<b>Figura 4.1:</b> Estrutura do bifenileno.....	15
<b>Figura 4.2:</b> Nanofolha de bifenileno e sua célula unitária indicada ao centro.....	28
<b>Figura 4.3:</b> Nanodispositivo (9,1) zzBFNRH-O e sua célula unitária.....	29
<b>Figura 4.4:</b> Estrutura de Bandas e Densidade de Estados (9,1) zzBFNRH-O.....	30
<b>Figura 4.5:</b> Gráfico da corrente e condutância diferencial em função da tensão elétrica (9,1)hybridBFNR-O.....	31
<b>Figura 4.6:</b> Gráfico do Fowler-Nordheim e Millikan-Lauritsen (9,1) zzBFNRH-O.....	31
<b>Figura 4.7:</b> Dispositivos proposto com a espessura variando de uma célula unitária de espessura até cinco células unitárias de espessuras (9,1) zzBFNRH-O.....	32
<b>Figura 4.8:</b> Estrutura de bandas e Densidade de Estados dos cinco dispositivos proposto, variando apenas a sua espessura de um átomo de espessura até cinco átomos de espessura (9,1) zzBFNRH-O.....	33
<b>Figura 4.9:</b> Gráficos da corrente e condutância diferencial dos cinco dispositivos propostos, variando apenas a sua espessura de um átomo de espessura até cinco átomos de espessura (9,1) zzBFNRH-O.....	34
<b>Figura 4.10:</b> Gráficos do FN e ML dos cinco dispositivos propostos, variando apenas a sua espessura de um átomo de espessura até cinco átomos de espessura (9,1) zzBFNRH-O.....	35
<b>Figura 4.11:</b> Nanodispositivo (9,1) zzBFNRH-H e sua célula unitária .....	35

<b>Figura 4.12:</b> Estrutura de Bandas e Densidade de Estados (9,1) zzBFNRH-H .....	36
<b>Figura 4.13:</b> Gráfico da corrente e condutância diferencial em função da tensão elétrica (9,1) zzBFNRH-H.....	37
<b>Figura 4.14:</b> Gráfico do Fowler-Nordheim e Millikan-Lauritsen (9,1) zzBFNRH-H .....	37
<b>Figura 4.15:</b> Dispositivos proposto com a espessura variando de uma célula unitária de espessura até cinco células unitárias de espessuras (9,1) zzBFNRH-H.....	38
<b>Figura 4.16:</b> Estrutura de bandas e Densidade de Estados dos cinco dispositivos proposto, zzBFNRH-H, variando apenas a sua largura de um átomo de espessura até cinco átomos de largura.....	39
<b>Figura 4.17:</b> Gráficos da corrente e condutância diferencial dos cinco dispositivos propostos, variando apenas a sua espessura de um átomo de espessura até cinco átomos de espessura zzBFNRH-H.....	40
<b>Figura 4.18:</b> Gráficos do FN e ML dos cinco dispositivos propostos, variando apenas a sua espessura de um átomo de espessura até cinco átomos de espessura zzBFNRH-H.....	41
<b>Figura 4.19:</b> Nanodispositivo (9,1)archBFNRH-O e sua célula unitária .....	42
<b>Figura 4.20:</b> Estrutura de Bandas e Densidade de Estados .....	43
<b>Figura 4.21:</b> Gráfico da corrente e condutância diferencial em função da tensão elétrica.....	43
<b>Figura 4.22:</b> Plot do Fowler-Nordheim e Millikan-Lauritsen .....	44
<b>Figura 4.23:</b> Dispositivos proposto com a espessura variando de uma célula unitária de espessura até cinco células unitárias de espessuras.....	45
<b>Figura 4.24:</b> Estrutura de bandas e Densidade de Estados dos cinco dispositivos proposto, archBFNRH-O, variando apenas a sua espessura de um átomo de espessura até cinco átomos de espessura.....	46
<b>Figura 4.25:</b> Gráficos da corrente e condutância diferencial dos cinco dispositivos propostos, variando apenas a sua espessura de um átomo de espessura até cinco átomos de espessura..	47
<b>Figura 4.26:</b> Gráficos do FN e ML dos cinco dispositivos propostos, variando apenas a sua espessura de um átomo de espessura até cinco átomos de espessura.....	48
<b>Figura 4.27:</b> Estrutura de Bandas e Densidade de Estados.....	49

<b>Figura 4.28:</b> Gráfico da corrente e condutância diferencial em função da tensão elétrica.....	50
<b>Figura 4.29:</b> Gráficos do FN e ML dos cinco dispositivos propostos, variando apenas a sua espessura de um átomo de espessura até cinco átomos de espessura.....	51
<b>Figura 4.30:</b> Dispositivos proposto com a espessura variando de uma célula unitária de espessura até cinco células unitárias de espessuras.....	51
<b>Figura 4.31:</b> Estrutura de bandas e Densidade de Estados dos cinco dispositivos proposto, archBFNRH-H variando apenas a sua espessura de um átomo de espessura até cinco átomos de espessura.....	52
<b>Figura 4.32:</b> Gráficos da corrente e condutância diferencial dos cinco dispositivos propostos, variando apenas a sua espessura de um átomo de espessura até cinco átomos de espessura.....	53
<b>Figura 4.33:</b> Gráficos do FN e ML dos cinco dispositivos propostos, variando apenas a sua espessura de um átomo de espessura até cinco átomos de espessura.....	55

## Lista de Abreviaturas e Siglas

archBFNRH-O	Do inglês <i>archmair Biphenileny Nanoribbon Hydrogenate - Octagon</i> que significa borda em Archmair Nanofita de Bifenileno Hidrogenada - Octógono.
archBFNRH-H	Do inglês <i>archmair Biphenileny Nanoribbon Hydrogenate - Hexagon</i> que significa borda em Archmair Nanofita de Bifenileno Hidrogenada - Hexágono.
BFNRH	Do inglês <i>Biphenileny Nanoribbon Hydrogenate</i> que significa nanofolha de Bifenileno.
DFT	Do inglês <i>Density Functional Theory</i> que significa Teoria do Funcional da Densidade.
DOS	Do inglês <i>Density Of States</i> que significa Densidade de Estados.
eV	Eltron volt.
FET	Do inglês <i>Field Effect Transistor</i> que significa Transistor de Efeito de Campo.
FN	Fowler-Norrdheim.
G-V	Condutancia diferencial em função da tensão elétrica.

GGA	Do inglês <i>Generalized Gradient Approximation</i> que significa Aproximação do Gradiente Generalizado.
I-V	Corrente em função da tensão elétrica.
LDA	Do inglês <i>Ligth Emitting Diode</i> que significa Diodo Emissor de Luz
ML	Millikan-Lauritsen.
NEGF	Do inglês <i>Negative Differential Resistence</i> que significa Resistencia Diferencial Negativa.
PDOS	Do inglês <i>Projected Density Of States</i> que significa Densidade de Estados Projetado.
SZP	<i>Single-zeta</i> Polarizada.
VNL	Virtual NanoLab.
zzBFNRH-O	Do inglês <i>zigue-zague Biphenileny Nanoribbon Hydrogenate - Octagon</i> que significa borda em Zigue Zague Nanofita de Bifenileno Hidrogenada - Octógono.

zzBFNRH-H Do inglês *zigue-zague Biphenileny Nanoribbon Hydrogenate - Hexagon* que significa borda em Zigue Zague Nanofita de Bifenileno Hidrogenada - Hexágono.

1D Unidimensional.

2D Bidimensional.

3D Tridimensional.

## Sumário

<b>1. Introdução.....</b>	<b>18</b>
1.1 O carbono e seus alótropos 2D .....	18
1.2 Grafeno e alguns alótropos 2D de carbono.....	21
1.3 O bifenileno .....	23
<b>2. Fundamentação Teórica .....</b>	<b>25</b>
2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer.....	27
2.2 Teoria do Funcional da Densidade .....	28
2.3 Funções de Green Fora do Equilíbrio .....	32
<b>3. Resultados e Discursões .....</b>	<b>34</b>
3.1 Nanofolha de Bifenileno e sua Célula Unitária .....	34
3.2 Nanodispositivo: zzBFNRH-O .....	28
3.2.1 Design do dispositivo proposto.....	31
3.3 Nanodispositivo: zzBFNRH-H .....	36
3.3.1 Design do dispositivo proposto.....	39
3.4 Nanodispositivo: archBFNRH-O.....	44
3.4.1 Design do dispositivo proposto.....	48
3.5 Nanodispositivo: archBFNRH-H.....	53
3.5.1 Design do dispositivo proposto.....	56
<b>4. Conclusão .....</b>	<b>63</b>
<b>5. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>64</b>

## 1. Introdução

### 1.1 O carbono e seus alótropos 2D

Atualmente, os avanços tecnológicos, especialmente na área de eletrônica, têm contribuído significativamente para a melhoria da qualidade de vida. A eletrônica, que começou no início do século XX com a invenção da válvula de triodo por Lee De Forest em 1906, possibilitou a amplificação de sinais elétricos e o desenvolvimento de dispositivos portáteis, como rádios. No entanto, as válvulas tinham desvantagens, como tamanho e consumo elevado de energia, levando à criação do primeiro computador eletrônico, o ENIAC, que era volumoso e ineficiente.

A revolução na eletrônica ocorreu em 1948 com a invenção do transistor de junção bipolar por W. Shockley, W. Brattain e J. Bardeen, que trouxe vantagens como maior confiabilidade e menor custo de produção. O transistor substituiu as válvulas, permitindo o desenvolvimento de microprocessadores e circuitos integrados (CIs). Em 1958, J. Kilby criou o primeiro CI, integrando componentes eletrônicos em um único chip, e foi premiado com o Nobel. N. Noyce, em 1959, desenvolveu uma técnica de fabricação de CIs utilizando oxidação controlada e evaporação de materiais, consolidando ainda mais os avanços na eletrônica.

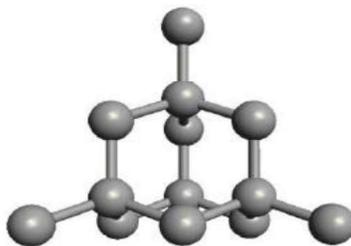
O carbono se apresenta como o elemento químico mais abundante na natureza, possuindo características únicas que o distingue dos demais elementos. Dentre as suas características podemos citar suas propriedades elétricas, mecânicas e térmicas que constitui como um material utilizado em diversas áreas da ciência e tecnologia. Dependendo da sua hibridização o carbono pode apresentar diversas formas possíveis graças a sua configuração eletrônica que é do tipo  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

Os alótropos de carbono são consequência da sua distribuição eletrônica, apesar de serem formados pelo mesmo elemento químico, o carbono, eles possuem diferentes estruturas que decorrem da hibridização que pode ser do tipo  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ . Entre os mais diversos alótropos de carbonos existentes, destacam-se: o grafeno, fulerenos, nanotubos, diamante e o grafite.

O diamante, um dos alótropos de carbono, possui uma hibridização do tipo  $sp^3$ , onde apresenta seus elétrons de valência distribuídos pelos orbitais de modo igual. Este orbital é formado pela junção de um orbital  $2s$  com três orbitais do tipo  $2p$ , apresentando então quatro ligações covalentes tetraédricas de  $1,6\text{Å}$ , constituindo um cristal de diamante. A figura 1.1 apresenta a estrutura tetraédrica do carbono, que o caracteriza como um material de alta

resistência mecânica, os elétrons estão localizados nas ligações sigmas,  $\sigma$ , fazendo assim com que o diamante possua características de um isolante [1].

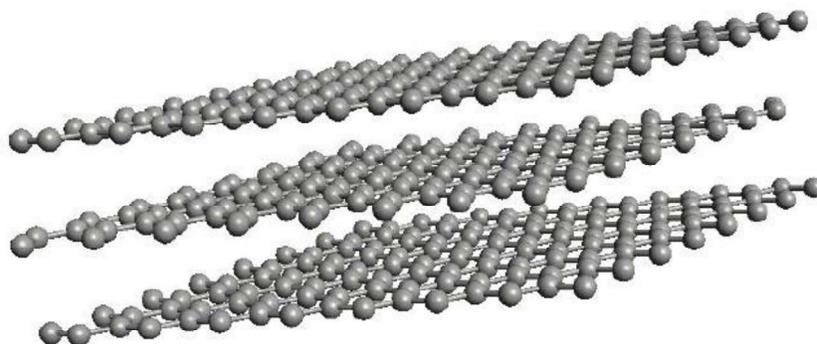
**Figura 1.1:** Estrutura cristalina do diamante



**Fonte:** *Transporte eletrônico de nanofita de grafeno sob a influência de constrições e oxidação*, Mario Edson Santos Souza – 2014.

Outra forma alotrópica do carbono, o grafite, possui uma estrutura trigonal apresentando uma hibridização do tipo  $sp^2$ , ou seja, um orbital do tipo  $2s$  e dois orbitais do tipo  $2p$ . Cada carbono constitui três orbitais híbridos no qual cada átomo de carbono faz uma ligação do tipo C-C entre si e intraplano de  $1,44 \text{ \AA}$  [2]. A figura 1.2 abaixo mostra a estrutura molecular do grafite, com folhas de grafeno sobrepostas e com um espaçamento de  $3,354 \text{ \AA}$  [3].

**Figura 1.2:** Estrutura cristalina do grafite.

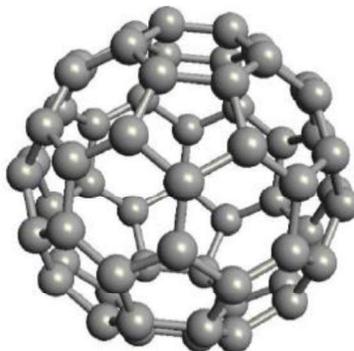


**Fonte:** *Transporte eletrônico de nanofita de grafeno sob a influência de constrições e oxidação*, Mario Edson Santos Souza – 2014.

Em 1985, foram descobertos os fulerenos [4], esse alótropo de carbono é formado por 60 átomos de carbono com hibridização do tipo  $sp^2$  e estrutura molecular similar a uma bola de

futebol. Os fulerenos são organizados por doze pentágonos e vinte hexágonos, a figura 1.3 apresenta a forma molecular desse alótropo [5] [6].

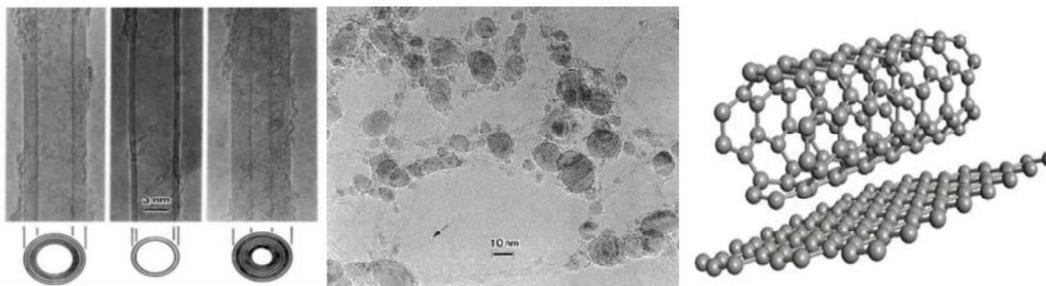
**Figura 1.3:** Estrutura cristalina do fulereno.



**Fonte:** *Transporte eletrônico de nanofita de grafeno sob a influência de constrições e oxidação*, Mario Edson Santos Souza – 2014.

Em 1991, Iijima observou nanotubos multicamadas durante uma descarga de arco direta entre dois elétrodos de grafite, enquanto preparava fulerenos em um recipiente com argônio. Em 1993, nanotubos de carbono de camada simples foram criados quase simultaneamente por Iijima e Ichihashi, também utilizando a técnica de descarga de arco e catalisadores. Para isso, eles montaram uma câmara de descarga de arco elétrico, na qual instalaram dois elétrodos verticais e colocaram um pequeno pedaço de ferro, preenchido com uma mistura de gás metano e argônio. A figura 1.4 ilustra os nanotubos observados por Iijima, mostrando sua estrutura molecular, que se origina de uma folha de grafeno enrolada em dimensões nanométricas, formando uma cavidade oca. [7]

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



**Fonte:** Iijima, S. *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*. *Nature*, v. 354, p.56-58, 1991.

Podemos classificar os nanotubos de carbono de acordo com o seu número de camadas, podendo ser apresentado de duas formas: os nanotubos de multicamadas (MWNT do inglês ‘‘*Multi-Wall Carbon Nanotubes*’) e os de camadas simples (SWNT do inglês *Single-Wall Carbon Nanotube*). Um caso que chama bastante atenção de MWNT é a camada dupla das folhas de grafeno.

## 1.2 Grafeno e alguns alótropos 2D de carbono

O grafeno foi proposto em 1962 por Boehm e obtido experimentalmente em 2004 por Geim *et al.*, utilizando o método de esfoliação mecânica. Desde então o grafeno tem atraído a atenção de pesquisadores do mundo inteiro por conta de suas excelentes propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas tornando-se um forte candidato na substituição de componentes a base de silício, isso porque ele possui uma alta mobilidade de portadores de cargas [8] [9].

Uma das formas alotrópicas do carbono, o grafeno é um material bidimensional (2D), resultante da hibridização  $sp^2$  do carbono, sendo constituído por camadas atômicas arranjadas em forma hexagonal, de forma que os átomos de carbonos ocupam seus vértices. No estágio de hibridização  $sp^2$ , os átomos de carbono fazem ligações hexagonais planares, conhecido como orbitais  $\sigma$  e um orbital  $\pi$  perpendicular ao plano. As ligações formadas por C-C possuem uma distância de aproximadamente  $1.42\text{\AA}$  e apresentam uma largura de um átomo de carbono, o que equivale a aproximadamente  $1\text{\AA}$  ou então  $10^{-10}\text{cm}$ . Atualmente o grafeno tem um destaque enorme na área de nanomateriais, visto que sua gama de aplicações e por possuir propriedades físicas únicas, tornam ele um material de grandes aplicações, dito isso podemos perceber que outros matérias bidimensionais a base de carbono fora proposta na última década [10].

O regime de transporte eletrônico do grafeno, assim como em outras estruturas de escala nanométrico, se dá pelo regime balístico. Nesse transporte os portadores de cargas não sofrem colisão, ou seja, não irão sofrer espalhamento do canal, portanto esse processo se dá por meio de tunelamento ressonante no qual ocorre entre as barreiras de potenciais que existem entre a saída e a entrada do canal. No grafeno, os elétrons tendem a se comportar como partículas sem massa e relativística.

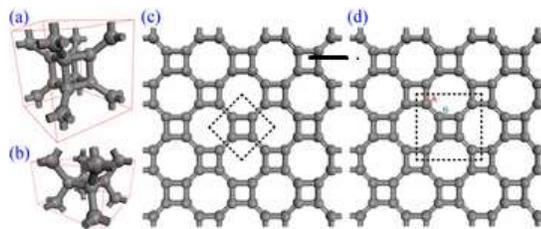
Podemos ressaltar que mesmo introduzindo impurezas ou então criando defeitos topológicos no grafeno, percebemos que os portadores de cargas conseguem mover-se com velocidade bastante elevada, uma característica de grande importância pois isto nos leva a

muitas aplicações tecnológicas. Vale ressaltar que este tipo de mobilidade não depende da energia que estes portadores possuem, fato que permite ao sistema uma condução de energia praticamente sem perdas de energia e isso ressalta ainda mais a substituição do silício dos semicondutores pelo grafeno na atual eletrônica [11].

Devido as suas propriedades de grande importância o estudo de novos alótropos de carbono se tornaram na última década um propulsor da eletrônica molecular, visto que temos várias estruturas propostas a base de carbono o que podemos chamar de uma classe de alótropos “primos” do grafeno, sendo esses alótropos com propriedades físicas mais atenuadas do que a do grafeno, aberto novos caminhos para a criação de novos dispositivos.

Em 2012, Liu *et al.* propuseram uma estrutura de carbono bidimensional com propriedades físicas diferentes da do grafeno. A estrutura é composta por anéis 4 e 5 de carbono, chamada de T-Grafeno. O novo alótropo de carbono apresenta comportamento metálico na sua forma planar, porém na sua forma afivelada ele apresentava comportamento de semicondutor, apresentando cones de Dirac. Isso evidenciou que uma estrutura não hexagonal como a do grafeno podia apresentar tal característica [12].

**Figura 1.5:** Estrutura do T-Grafeno, um alótropo de carbono.

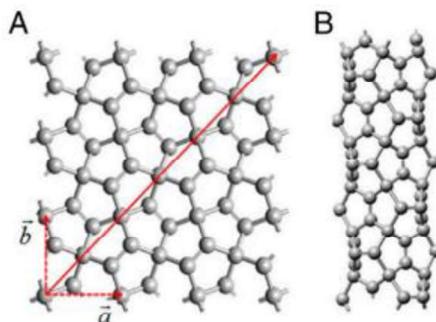


**Fonte:** Y. Liu, G. Wang, Q. Huang, L. Guo and X. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 108, 225505

Outro alótropo proposto em 2015 por Shunhong Zhanga *et al.*[13] chamado de Penta-Grafeno, possui características físicas mais acentuadas que a do grafeno. O material bidimensional composto apenas por átomos de grafeno possui uma estrutura formada por pentágonos semelhante ao pentágono do Cairo. Os cálculos teóricos confirmam que o material possui uma estrutura estável tem características térmicas bastantes intensas, podendo suportar uma temperatura de até 1000K (726,85 °C), devido a sua configuração atômica o Penta-Grafeno possui um índice de Poisson negativo extremamente alto que supera a do grafeno e possui uma

banda de gap grande de aproximadamente 3,25 eV. Podemos esperar que esse material tenha a capacidade de gerar aplicações nas áreas de nanoeletrônica e nanomecânica.

**Figura 1.6:** Estrutura do Penta-Grafeno

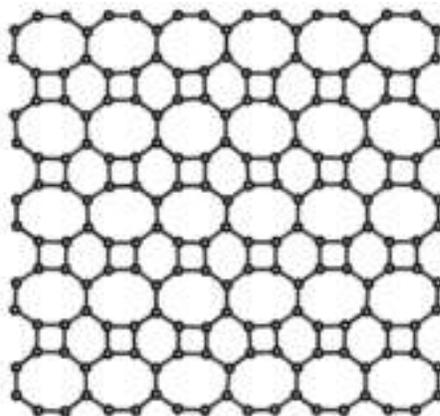


**Fonte:** Shunhong Zhanga, Jian Zhouc , Qian Wanga, Xiaoshuang Chend, Yoshiyuki Kawazoef , and Puru Jenac, *Penta-graphene: A new carbon allotrope.*

### 1.3 O bifenileno

Em 2021, Qitang Fan *et al.* [14] conseguiram sintetizar um novo alótropo de carbono, este alótropo possui um átomo de largura e constituído por anéis de 4, 6 e 8 átomos de carbono, constituindo uma rede ordenada. Esse novo alótropo foi chamado de bifenileno e embora a sua forma estrutural pareça ser similar ao do grafeno, ele apresentou características físicas diferentes da do grafeno.

**Figural 1.7:** Estrutura do bifenileno.



**Fonte:** Yi Luo, Chongdan Ren, Yujing Xu, JinYu, Sake Wang & Minglei Sun, *A first principles investigation on the structural, mechanical, electronic, and catalytic properties of biphenylene (2021).*

O bifenileno, assim como o grafeno é um material bidimensional composto apenas por átomos de carbono. Ele apresenta característica metálica, apresenta propriedades térmicas boas podendo suportar temperaturas de até 4500K (4226,85 °C), apresenta também propriedades mecânicas acentuadas, tendo um módulo de Young de aproximadamente 25.0 N/m. Essas características propõem que esse material possa ter boas aplicações na nanoeletrônica e em demais segmentos [14] [15].

Assim como vários outros alótropos de carbono, o bifenileno possui propriedades de transporte que não possui na literatura. Desse modo, as novas estruturas de alótropos de carbono estão sendo investigadas com uma grande frequência para que assim possam ser utilizados na eletrônica molecular e como apresentado no item 1.2, torna-se de grande relevância a investigação da caracterização do bifenileno, propondo então uma nanofolha (BFNR do inglês *Biphenylene NanoRibbon*) de maneira a estudar as propriedades eletrônicas desse material e propor novas aplicações para a eletrônica molecular.

#### **1.4 Organização do Trabalho**

A dissertação obedece à organização descrita nos parágrafos seguintes: no segundo capítulo é apresentado o problema da solução da equação de Schrödinger para o caso de muitos corpos, como também apresentamos a Aproximação de Borh-Oppenheimer e DFT que serão implementadas no pacote SIESTA para obtermos a conformação de mais baixas energias para estruturas moleculares e células unitárias proposta neste trabalho. A metodologia NEGF que é utilizada em conjunto com o DFT no software TransSIESTA conseguimos obter as propriedades de transporte eletrônico para os nanodispositivos propostos.

No terceiro capítulo será descrito o design da estrutura, células unitárias e nanodispositivos propostos para a pesquisa. Foram utilizados o software SIESTA de maneira a obter a conformação de energia mínima, além do mais será descrito as propriedades de transporte eletrônico que serão realizadas no TransSIESTA, através da aplicação do conceito DFT e NEGF.

Por fim, no quarto capítulo será apresentado as conclusões obtidas a partir de todo o desenvolvimento desta dissertação apresentada, seguida pelas sugestões de trabalhos futuros, pelas referências.

## 2. Fundamentação Teórica

O nascimento da mecânica quântica teve seus alicerces baseados nas teorias probabilísticas apresentando soluções de problemas de maneira simples, ou seja, para sistemas físicos simples. A famosa equação de Schrödinger apresenta uma solução simples para o caso da independência do tempo, já para sistemas constituídos de muitos corpos temos uma dificuldade para encontrar a solução de forma analítica, pois o número de integrais que surgem no sistema, sendo algumas de difíceis soluções, tornando a sua solução muito exaustivo, sendo assim faz-se necessário buscar outras maneiras de contornar esse problema [16] [17].

Em 1926, Schrödinger apresenta as bases necessárias para o entendimento do nível quântico  $\Psi(t)$ . Quando conhecido a força que atua sobre a partícula associado para as energias potenciais correspondente de cada nível, temos então a informação do estado quântico desejado, ou seja, temos uma solução correspondente da equação Schrödinger para aquele nível de energia potencial correspondente [17] [18]. Dessa forma temos que a equação se fundamente na forma de conservação de energia clássica, dada por:

$$E = T + V \quad (1)$$

Temos que para o sistema,  $T$  seria a componente da energia cinética e  $V$  a componente de energia potencial. Para sistemas quânticos dados pela equação de Schrödinger, podemos descrever tanto a função de onda como o comportamento das partículas de um dado sistema pelos operadores de energia cinética (T) e potencial (V), na forma dada abaixo:

$$H \Psi = E \Psi \quad (2)$$

Onde podemos definir as componentes como  $\Psi$  uma função de onda do sistema,  $E$  é definido como o autovalor de energia e  $H$  um operador hamiltoniano do sistema. Podemos utilizar a equação acima (2) para descrever sistemas quânticos de estruturas atômicas, dada por:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \quad (3)$$

Onde  $T_e$  é a componente da energia cinética eletrônica total do sistema, dada por:

$$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (4)$$

$T_N$  é dado como a componente da energia cinética nucleônica total do sistema, expressa por:

$$T_N = \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (5)$$

$V_{ee}$  é a componente do potencial de interação entre os elétrons do sistema dado por:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_j|} \quad (6)$$

$V_{NN}$  é a componente do potencial de interação entre os núcleos do sistema dado por:

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (7)$$

$V_{eN}$  é a componente do potencial de interação entre os elétrons e os núcleos do sistema dado por:

$$V_{eN} = -\sum \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (8)$$

Temos  $\hbar$  como sendo a constante de Planck reduzida,  $e$  a carga elétrica elementar,  $m_e$  a massa do elétron,  $i$  e  $j$  as coordenadas eletrônicas,  $\alpha$  e  $\beta$  as coordenadas atômicas,  $r_{i,j}$  a coordenada do  $i(j)$ -ésimo elétron,  $M_\alpha$  a massa atômica do  $\alpha$ -ésimo átomo,  $\nabla_{i,\alpha}^2$  sendo o operador laplaciano nas coordenadas  $i$  e  $\alpha$ , e  $Z_{\alpha,\beta}$  e  $R_{\alpha,\beta}$  sendo o número e a coordenada atômica do  $\alpha, (\beta)$ -ésimo átomo, respectivamente. Dessa forma podemos escrever a equação como:

$$E(\Psi) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \sum \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (9)$$

Entretanto, está equação se aplica para sistema de muitas partículas, como é o caso do nosso sistema estudado. Essa equação não possui solução exata, pois apresenta um número de partículas muito grande. Portanto ela só poderá ser solucionada de maneira analítica ou numericamente exata para alguns casos, dessa forma para um sistema com muitos corpos a solução obtida se dará através de aproximações razoáveis.

## 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Por causa de alguns fatores ligados as propriedades dos átomos tornam-se possível realizar algumas aproximações para torna a equação de Schrödinger mais fácies de serem calculadas, tornando dessa forma os cálculos que seriam mais complexos em considerações aproximadas.

A aproximação de Born-Oppenheimer [19] é aplicada para desacoplar o movimento dos elétrons dos movimentos dos núcleos. Para isso ele se baseia no fato de que a massa do elétron é muito menor que a massa do núcleo, o que torna a velocidade do núcleo muito menor que a velocidade do elétron.

Desta forma podemos considerar que os núcleos são fixos e assim podemos resolver as equações para os elétrons. Podemos então, utilizar esse resultado para gerar um potencial pelos elétrons sobre o núcleo, então podemos resolver as equações para os núcleos considerando-os como partículas clássicas [20].

Tendo em vista que os núcleos são fixos, podemos então desprezar o termo da energia cinética da equação (3) e considerar o potencial de repulsão coulombiano entre os núcleos constante (eq. 7), considerando que a distância entre eles será aproximadamente constante. Logo, desacoplando as equações temos que o hamiltoniano da componente eletrônica se dá por:

$$H_{\{R\alpha\}}^{el} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_j|} + \text{constante} - \sum \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (10)$$

$$H_{\{R\alpha\}}^{el} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_j|} + V_{\{R\alpha\}}^{ext} \quad (11)$$

E a equação de Schrödinger, dada por:

$$H_{\{R\alpha\}}^{el} \Psi_{n,\{R\alpha\}}^{el}(\{r_i\}) = E_n^{el} \Psi_{n,\{R\alpha\}}^{el}(\{r_i\}) \quad (12)$$

Onde temos que  $V_{\{R\alpha\}}^{ext}$  é um potencial externo agindo sobre o elétron, dado pela soma dos dois últimos termos da equação (10). Desta forma, o termo nucleônico ficará:

$$H_N = \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_n^{el}(\{r_i\}) \quad (13)$$

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade

Proposta em 1964 por Hohenberg e Kohn (HK), a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* – DFT, em inglês), é uma metodologia desenvolvida para solucionar parte da equação de Schrödinger no caso de muitos corpos envolvidos no sistema. Ela se baseia em dois artigos publicados por Walter Kohn e Pierre Hohenberg [21], publicado em 1964 e o outro artigo público em 1965 por Walter Kohn e Lu J. Sham [22].

Essa técnica ganhou destaque em seu uso, por gerar uma aproximação considerável com os resultados experimentais, tornando-se assim confiável em seus cálculos de estrutura molecular. O termo “funcional”, aparece, pois, a energia de uma molécula é uma função de densidade eletrônica e uma função da posição dos elétrons. No geral, busca-se encontrar o estado fundamental da densidade de carga.

A DFT se fundamenta em dois teoremas de Hohenberg e Kohn, que autenticaram o uso da densidade eletrônica como base de estudos de estruturas eletrônicas. Sendo eles:

**Teorema 1:** Para todo sistema de partículas integrantes em um potencial externo  $V_{ext}$ , o potencial externo é determinado exclusivamente, pela densidade de partículas  $\rho_0$  no estado fundamental, exceto por uma constante.

Como o potencial externo  $V_{ext}$  determina um dado número de (N) de elétrons  $Z_A$  a hamiltoniana, e por consequência o estado fundamental, estes são também funcionais únicos de densidades.

**Teorema 2:** Um funcional universal para a energia  $E[\rho]$  em termos de densidade  $\rho(r)$  deve ser definido, para qualquer  $V_{ext}$  particular. O estado de fundamental exato do sistema é o valor mínimo global desse funcional e a densidade  $\rho(r)$  que minimiza esse funcional é a densidade exata do estado fundamental  $\rho(r)$ . Dada por:

$$E V_{ext}[\rho] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (14)$$

Onde  $F[\rho]$  é o funcional universal, pois depende apenas de parâmetros do sistema, sendo eles:

$$F[\rho] = T_e[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (15)$$

Uma vez que  $U_{ee}$  se caracteriza como sendo a energia da interação elétron-elétron da autointeração.

Ou seja, a energia dada de um sistema é um funcional da densidade eletrônica desse sistema, obtendo de maneira a minimizá-lo a energia do estado fundamental e com essa energia todos os outros observáveis podem ser obtidos. Desse modo, eles demonstraram que todos os observáveis físicos para um determinado sistema, são funcionais da densidade eletrônica desse sistema.

O problema principal da solução da parte eletrônica é o termo da interação entre os elétrons que é extremamente complexo de se resolver. Pensando nisso, Walter Kohn e Lu Sham propuseram um modelo de sistema com elétrons fictícios submetidos a um potencial efetivo devido aos núcleos e aos outros elétrons do sistema no qual deve satisfazer a condição para gerar a mesma densidade eletrônica do sistema original.

Eles conseguiram isso separando o termo da energia cinética funcional universal com ( $T_{e,c}$ ) e sem ( $T_{e,s}$ ) interação entre elétrons:

$$T_e = T_{e,c} + T_{e,s} \quad (16)$$

A energia potencial clássica é dada pelo potencial de Hartree, dada por:

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (17)$$

E por uma parte quântica, devido autointeração ( $U_{xc}$ ). Portanto, temos:

$$U_{ee} = V_{ee} + U_{xc} \quad (18)$$

Substituindo as equações (16) e (18) na equação (15), e definindo a energia de troca e correlação  $E_{xc}$  como:

$$E_{xc} = T_e \quad (19)$$

Temos então para o funcional universal a equação:

$$F[\rho] = T_{e,c} + V_{ee} + E_{xc} \quad (20)$$

Substituindo as equações (17) em (20) e considerando o resultado no funcional de energia, temos então:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + T_{e,s} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc} \quad (21)$$

Entretanto essa energia total é estacionária com respeito a variações na densidade, com o objetivo de obedecer ao vínculo de maior número de partículas do sistema, sendo:

$$\int \rho(r)dr = N \quad (22)$$

Utilizamos então o método de Lagrange para encontrar o seu extremo:

$$\delta[E_{V_{ext}}[\rho] - \lambda(\int \rho(r)dr - N)] = 0 \quad (23)$$

Chegamos na seguinte expressão ao substituir a equação (21) na equação (23)

$$\delta \left[ \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + T_{e,s}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \right] - \delta[\lambda(\int \rho(r)dr - N)] = 0 \quad (24)$$

$$\int V_{ext}(r)\delta\rho(r)dr + \delta T_{e,s}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta[\rho(r)\rho(r')]}{|r-r'|} drdr' + \delta E_{xc}[\rho] - \lambda \int \delta\rho(r)dr = 0 \quad (25)$$

$$\int \delta\rho(r) \left[ V_{ext}(r) + \frac{\delta T_{e,s}[\rho]}{\delta\rho} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} - \lambda \right] dr = 0 \quad (26)$$

Então, podemos definir o potencial de troca relação como sendo:

$$v_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (27)$$

O potencial de Kohn-Sham, pode ser escrito como:

$$V_{ks} = V_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho(r)] \quad (28)$$

Temos, então por (26):

$$\frac{\delta T_{eS}}{\delta \rho} + V_{ks} = \lambda \quad (29)$$

Onde a equação seria igual a que obteríamos para o caso de um sistema de elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo  $V_{ks}$ . Já para elétrons independentes da densidade  $\rho(r)$  ela é dada por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (30)$$

Podemos então escrever a equação (29), como:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon \psi_i(r) \quad (31)$$

Percebe-se que a equação acima (31), traz uma semelhança muito grande com a famosa equação de Schrödinger para o caso clássico do átomo de hidrogênio, porém percebemos que o potencial coulombiano é substituído pelo potencial de Kohn-Sham.

Agora o problema compreende em obter-se aproximações adequadas para  $E_{xc}$ , que irão depender da densidade eletrônica  $\rho(r)$ , tendo como principais a Aproximação por Densidade Local (LDA do inglês *Local Density Approximation*) [23] e pela Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA do inglês *Generalized Gradient Approximation*) [24]. A LDA se baseia em um modelo de gás de elétrons livres com densidade uniforme, neste caso sendo o funcional de energia dado por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (32)$$

Sendo  $\epsilon_{xc}$  a energia de troca relação da partícula. Já a GGA é uma aproximação que se baseia nas possíveis não-homogeneidades do gás utilizando-se o gradiente ( $\nabla_\rho$ ), portanto o funcional de energia é expresso por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{up}\rho_{down}] = \int f(\rho_{up}\rho_{down}; \nabla_{\rho_{up}}\nabla_{\rho_{down}}) dr \quad (33)$$

Onde temos que  $\rho_{up}$  e  $\rho_{down}$  são densidades eletrônicas dos elétrons apresentando spin para cima e para baixo.

### 2.3 Funções de Green Fora do Equilíbrio

Em nosso sistema estudo, utilizamos um modelo no qual o transporte eletrônico se dá através de uma diferença de potencial químico entre os eletrodos direito e esquerdo [25], dada por:

$$\mu_F - \mu_D = qV \quad (34)$$

Sendo  $\mu_F$  e  $\mu_D$  os potenciais químicos dos eletrodos direito e esquerdo, respectivamente. A diferença de potencial induz a fonte a injetar elétrons na região central e os drenos realizam a coleta, gerando assim uma corrente elétrica.

Para solucionar o problema do transporte eletrônico, faz-se necessário resolver a equação de Schrödinger para o sistema composto por eletrodos (esquerdo e direito) e a região de espalhamento (central), conforme indicado na imagem abaixo. Sendo divididas em subespaços dos eletrodos e da região espalhadora [26], temos então a forma matricial:

$$\begin{bmatrix} H_F & \Gamma_F^\dagger & 0 \\ \Gamma_F & H_{RE} & \Gamma_D \\ 0 & \Gamma_D & H_D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_F \\ \Psi_{RE} \\ \Psi_D \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \Psi_F \\ \Psi_{RE} \\ \Psi_D \end{bmatrix} \quad (35)$$

Para essa equação de Schrödinger utilizamos o método da função de Green, visto que o método utilizado apresenta resposta do sistema ao ser introduzido uma perturbação constante,

no qual será pela tensão aplicada ao nanodispositivo. Dado o método a ser aplicado, podemos então deduzir a equação de Landauer-Büttiker, no qual é dada por:

$$I(V) = 2 \left( \frac{e}{\hbar} \right) \int_{\mu_D}^{\mu_F} [f(E, \mu_F) - f(E, \mu_D)] T(E, V) dE \quad (36)$$

Podemos definir a corrente elétrica do sistema através da seguinte expressão:

$$f(E, \mu_{F,D}) = \left[ \exp \left( \frac{E - \mu_{F,D}}{kT} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (37)$$

Onde são as distribuições de Fermic-Dirac para os eletrodos esquerdo e direito acompanhado dos potenciais químicos  $\mu_F$  e  $\mu_D$ ,  $e$  é a carga eletrônica e  $\hbar$  a constante de Planck na forma reduzida. Já a transmissão da molécula é dada através da seguinte expressão:

$$T(E, V) = T_r \left[ \frac{\Gamma_F(E, V) \Gamma_D(E, V)}{\Gamma_F(E, V) + \Gamma_D(E, V)} (G - G^\dagger) \right] \quad (38)$$

Onde temos que a função de Green ( $G$ ), dada na última equação, pode ser expressa por:

$$G = [ES - H - \sum F - \sum D]^{-1} \quad (39)$$

$E$  é a energia,  $S$  são as matrizes de sobreposição,  $H$  é o hamiltoniano,  $\sum F, D$  são as autoenergias e  $G^\dagger$  sua auto adjunta. Temos as matrizes  $\Gamma_{F,D}(E, V)$  do qual descrevem o nível de acoplamento dos eletrodos com a região espalhadora, podemos definir elas por:

$$\Gamma_{F,D}(E, V) = i[\sum F, D(E, V) - \sum F, D^\dagger] \quad (40)$$

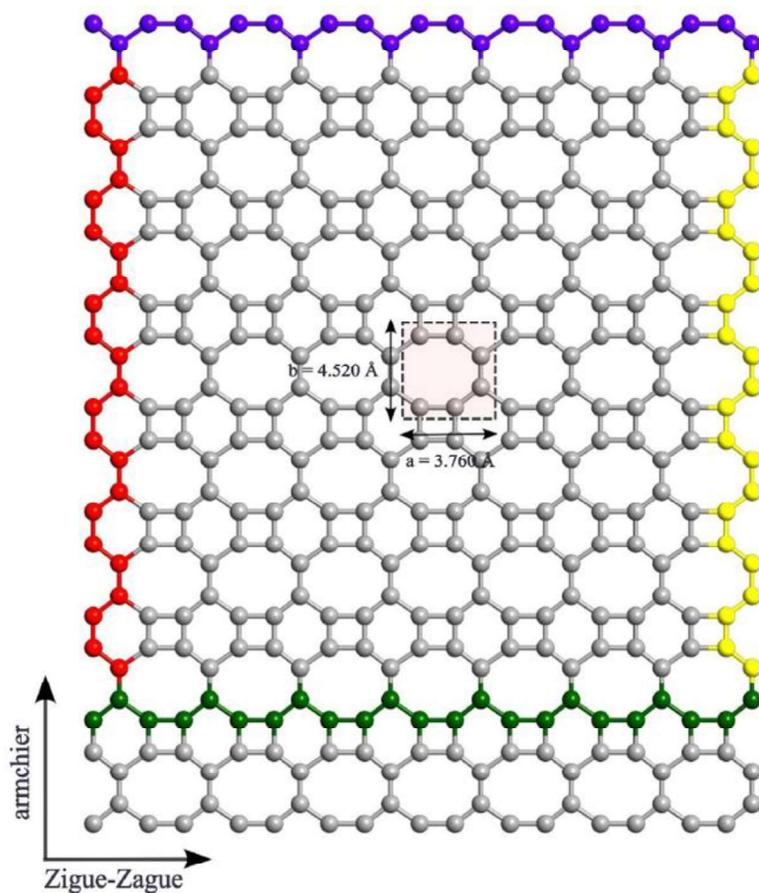
### 3. Resultados e Discursões

Neste capítulo tem-se o objetivo de apresentar e discutir os resultados obtidos da otimização geométrica, Densidade de Estados Eletrônicos (DOS do inglês *Density of States*) e estrutura de bandas. Nos nanodispositivos os resultados apresentados serão as curvas corrente em função da tensão elétrica, condutância diferencial em função da tensão elétrica como também serão apresentados as curvas de Millikan-Lauritsen (ML) em função do inverso da tensão ( $I/V$ ) e o Fowler-Norddheim (FN) em função do inverso da tensão ( $I/V$ ).

#### 3.1 Nanofolha de Bifenileno e sua Célula Unitária

Nesta seção serão apresentados todos os resultados obtidos para a célula unitária e o nanodispositivo proposto para o BFNRH. Abaixo apresentamos a folha do bifenileno como também a sua célula unitária.

**Figura 4.1:** Nanofolha de bifenileno e sua célula unitária indicada ao centro.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Na figura 4.1 podemos ver o design da nanofolha como também a sua célula unitária, neste trabalho iremos investigar o transporte eletrônico do bifenileno, para isso propusemos indicar os tipos de bordas que a nanofolha possui, verificamos que existem quatro bordas diferentes. No eixo X, no caso na direção zigue-zague podemos observar duas opções de bordas indicadas com as cores roxo e verde na figura acima, já no eixo Y, na direção armchier também temos duas bordas diferentes sendo elas indicada pelas cores vermelho e amarelo na figura acima.

A sua célula unitária indicada na caixa ao centro da figura 4.1, possui as dimensões dadas pelos vetores  $a = 3.760 \text{ \AA}$  e vetor  $b = 4.520 \text{ \AA}$ , composto por seis átomos de carbonos. Os nanodispositivos propostos nesse trabalho serão baseados nos quatro tipos de bordas apresentados nessa seção. As bordas dos nanodispositivos serão todas hidrogenadas, ou seja, iremos preencher as bordas dos nanodispositivos com um átomo de hidrogênio para completar o sistema investigado.

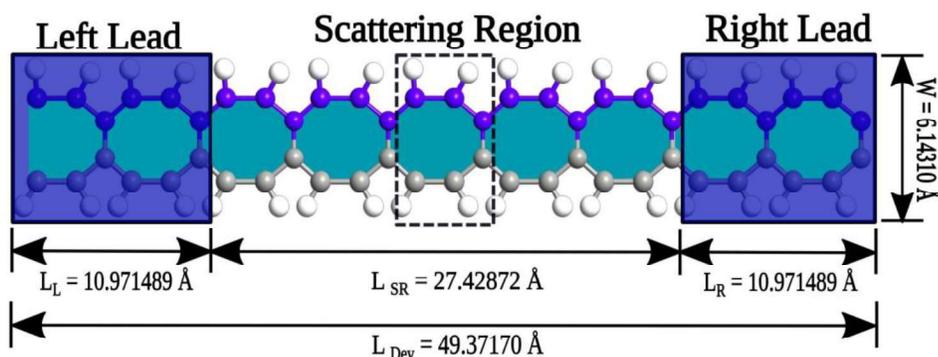
### 3.2 Nanodispositivo: zzBFNRH-O

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos do primeiro nanodispositivo proposto.

Inicialmente foi escolhido uma direção de borda para assim determinar o design da sua célula unitária, a borda inicialmente escolhida foi na direção zigue-zague (eixo X), e determinou-se a borda da cor roxa para propor o primeiro nanodispositivo.

O design do nanodispositivo se deu utilizando a repetição da célula unitária na direção do eixo X, obtendo então o seguinte dispositivo:

**Figura 4.2:** Nanodispositivo (9,1) zzBFNRH-O e sua célula unitária.



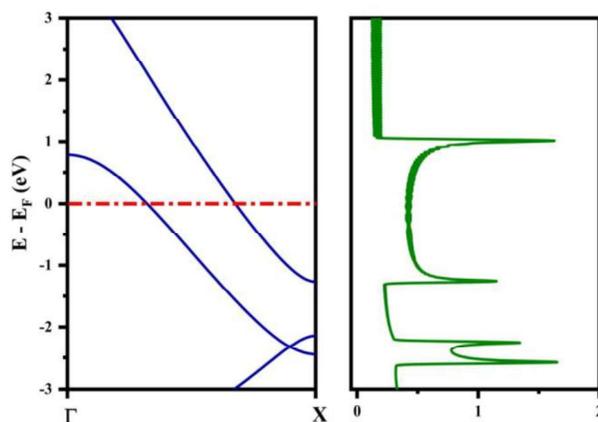
Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

O dispositivo proposto foi feito através da replicação da célula unitária na direção que irá ocorrer o transporte e foi considerado as duas células unitárias de cada extremidade como o eletrodo e as células unitárias do centrais como a região de espalhamento.

Para determinar as suas propriedades eletrônicas, inicialmente foi estudado a estrutura de bandas e Densidade de Estados do dispositivo proposto. Para realizar a otimização da célula unitária, que corresponde a geometria de menor energia, foram executados cálculos de otimizações das diferentes células investigadas. Foi utilizado para isso o pacote SIESTA com a aproximação do Gradiente Generalizada (GGA) dada pelo funcional de Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE), onde será implementada utilizando o conjunto de funções de base Single-Zeta (SZ). A densidade de corte de energia e temperatura eletrônica utilizada serão 300 Ry e 300 K, respectivamente. Para obtenção das estruturas estáveis foi considerado que todas as forças residuais em cada átomo fossem inferiores a  $0,02\text{eV}/\text{\AA}$ .

Após, discutir sobre a metodologia, podemos observar que as bandas de valência (figura 4.3) cortam duas vezes o nível de Fermi chegando nas bandas de condução, observamos que este dispositivo possui características metálicas e, portanto, temos que a hidrogenação não alterou as características metálicas do bifenileno, permanecendo as mesmas. Podemos também confirma esse caráter metálico desse dispositivo ao olhar para a Densidade de Estados, onde observamos que existem estados eletrônicos acessíveis na direção do nível de Fermi.

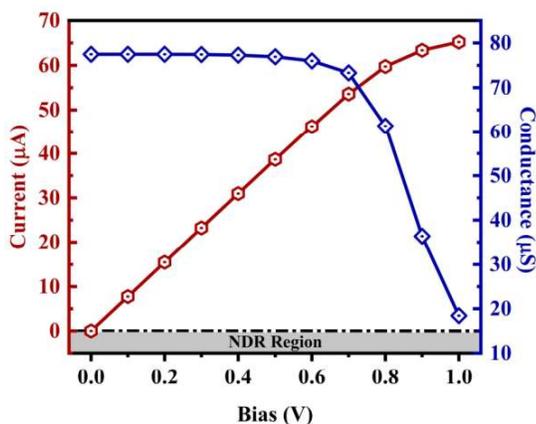
**Figura 4.3:** Estrutura de Bandas e Densidade de Estados Nanodispositivo (9,1) zzBFNRH-O.



**Fonte:** Elaborada pelo autor, 2024.

Após a obter a estrutura de bandas e a densidade de estados, partimos para efetuar o transporte eletrônico do dispositivo. Para efetuar o transporte foi considerado submeter o dispositivo a uma tensão de 0.0V a 1.0V, no nanodispositivo proposto. Para que assim conseguimos entender as suas propriedades eletrônicas de transporte, de maneira que obtivemos curvas características da corrente e condutância diferencial em função da tensão elétrica, todas elas plotadas na figura 4.4, apresentada abaixo:

**Figura 4.4:** Gráfico da corrente e condutância diferencial em função da tensão elétrica Nanodispositivo (9,1) zzBFNRH-O.

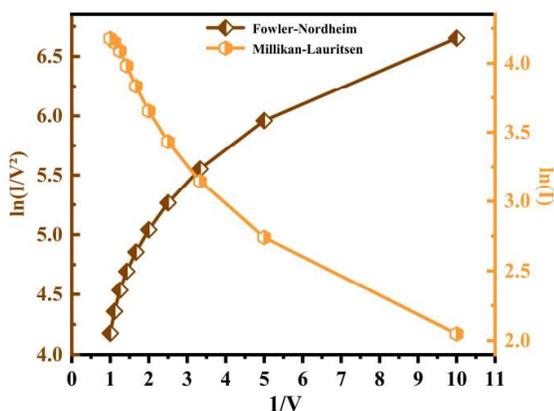


Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Percebemos que o gráfico da corrente e condutância diferencial corrobora com o gráfico apresentado na figura 4.3, onde ele mostra o comportamento metálico que o dispositivo possui. Percebemos que para valores pequenos de tensão elétrica o dispositivo começa a conduzir, percebemos também que a curva gerada pela corrente em função da tensão se dá de maneira linear, indicando que o dispositivo tem um comportamento ôhmico. Ao observar a curva da condutância vemos que ele possui valores altos mesmo para valores pequenos de tensão, isso confirma que existem estados eletrônicos disponíveis no gráfico da Densidade de Estados.

Ao analisar as curvas de FN e ML na figura 4.5, podemos observar que ela tende ter comportamento logarítmico, conversando assim com a figura 4.4, percebemos que não há pontos de inflexão visto que o dispositivo tem um comportamento ôhmico.

**Figura 4.5:** Gráfico do Fowler-Nordheim e Millikan-Lauritsen Nanodispositivo (9,1) zzBFNRH-O.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

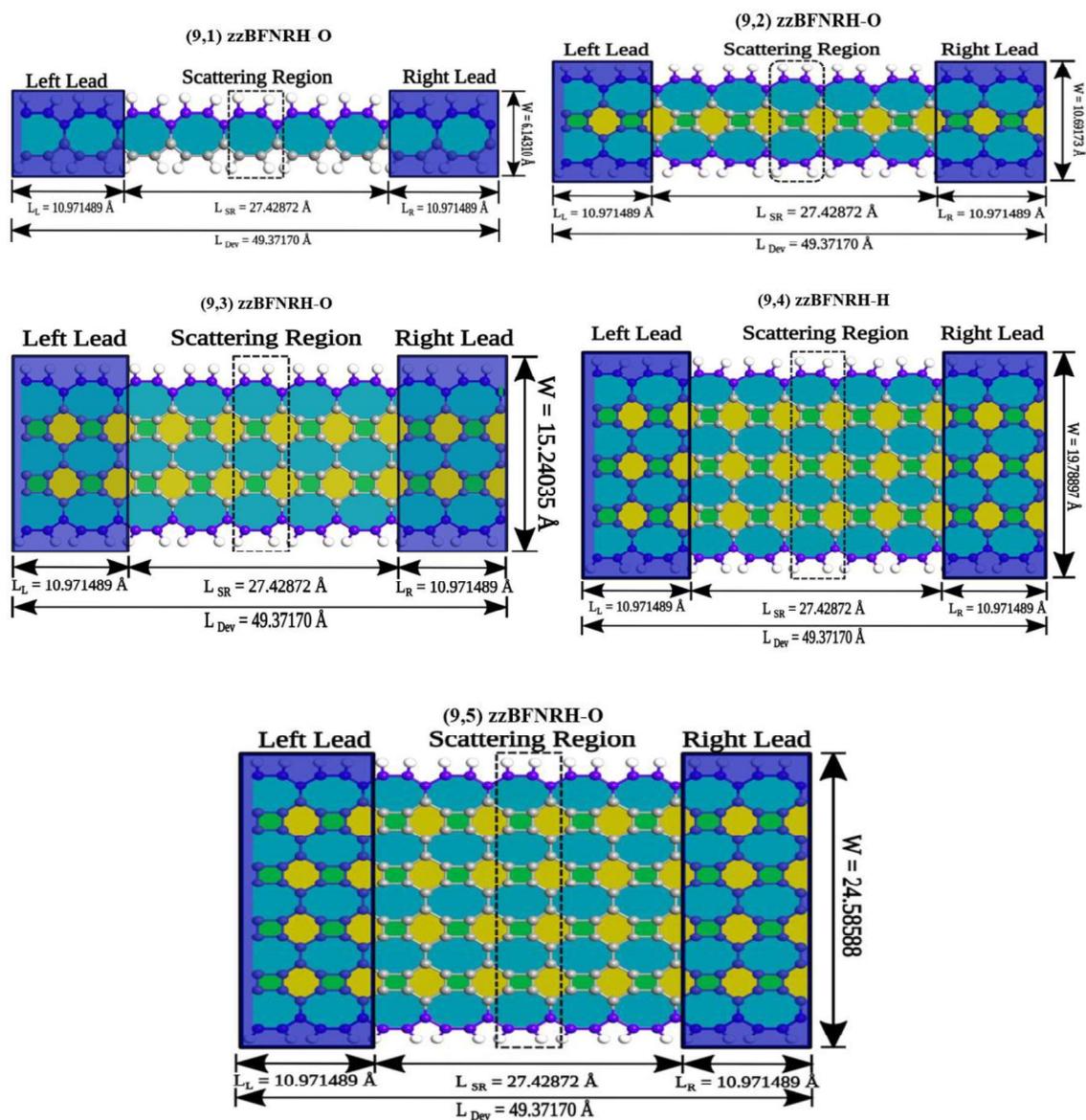
Podemos observar que para esse primeiro dispositivo conseguimos obter as propriedades eletrônicas através dos gráficos apresentados e concluímos que ele possui características metálicas e tendo um comportamento ôhmico. Após essa análise vale a pena investigar se esse dispositivo consegue manter as suas características após submetermos ele a um aumento no seu tamanho, ou seja, se nós aumentarmos a sua largura esse dispositivo mudará seu comportamento ou irá atenuar ainda mais suas características eletrônicas?

Dito isso, nesse trabalho realizamos a investigação considerando aumentar a largura de cada dispositivo proposto, levamos em consideração realizar até cinco átomos de largura cada dispositivo, para isso iremos apresentar cada design de dispositivo e em seguida os resultados obtidos como estrutura de bandas, Densidade de Estados, corrente e condutância em função da tensão elétrica, FN e ML.

### 3.2.1 Design do dispositivo proposto

Aqui vamos apresentar todos os dispositivos com larguras diferentes como também a sua célula unitária.

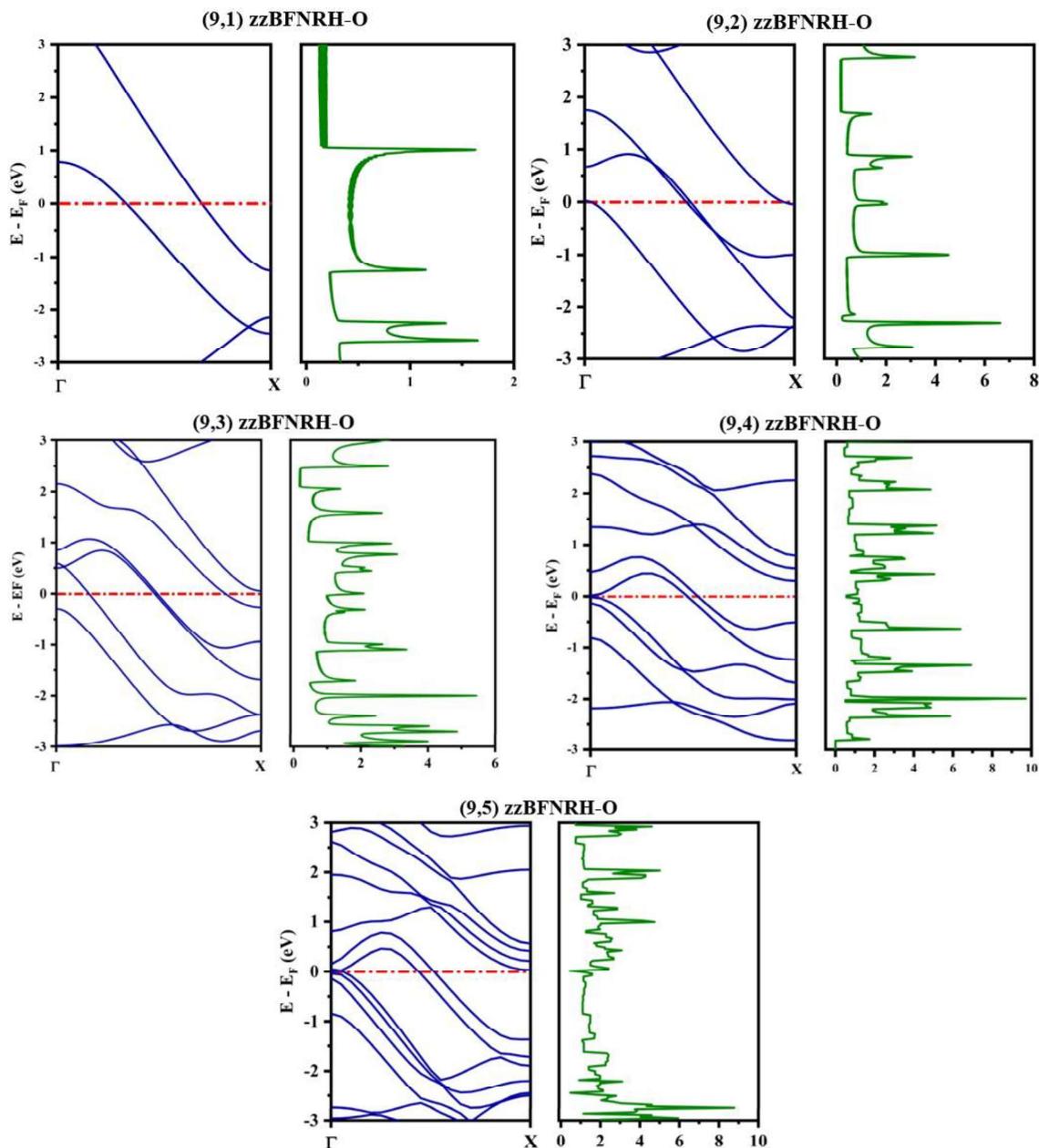
**Figura 4.6:** Dispositivos proposto variando a sua largura zzBFNRH-O.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

A figura acima mostra todos os cinco dispositivos proposto para ser investigados conforme fizemos anteriormente. Após termos feito os designs dos dispositivos e suas células unitárias podemos então calcular a estrutura de bandas e a densidade de estados de cada um conforme apresentado na figura 4.7.

**Figura 4.7:** Estrutura de bandas e Densidade de Estados dos cinco dispositivos proposto, variando apenas a sua espessura zzBFNRH-O.

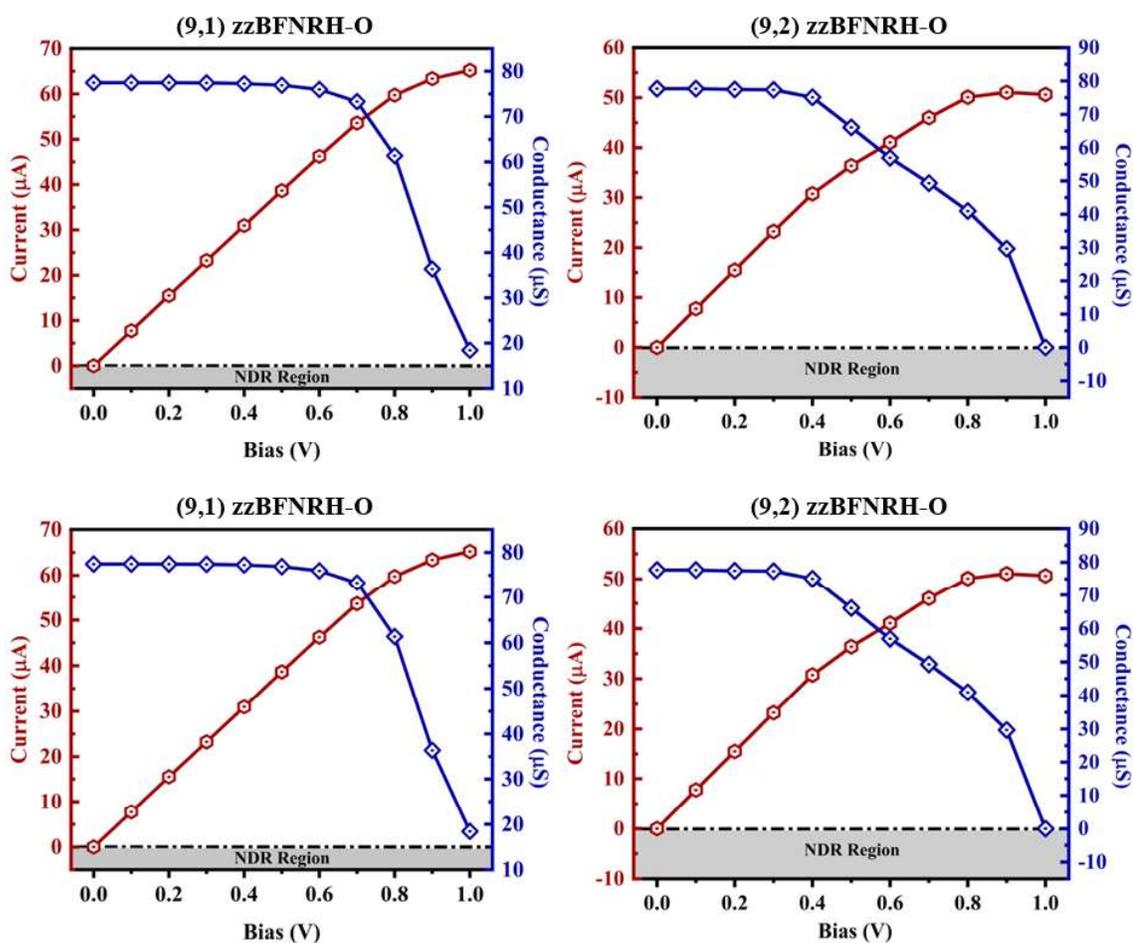


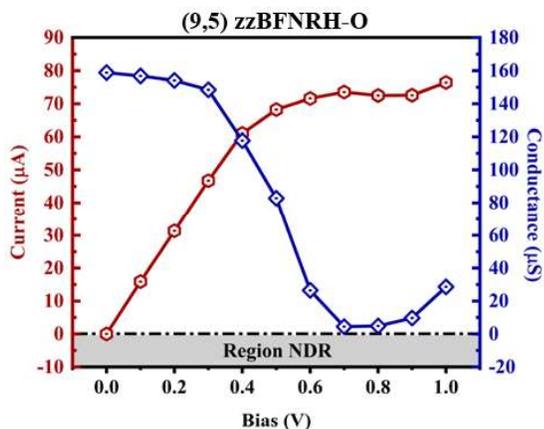
Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Percebemos que ao calcularmos a estrutura de bandas e a DOS dos cinco dispositivos propostos mantém as suas características metálicas, podemos observar que conforme aumentamos as larguras dos dispositivos também temos um aumento nas linhas de corte da banda de valência para a banda de condução e aumentando os estados eletrônicos acessíveis, indicando que quanto maior for a largura do melhor será sua condução de cargas por ele.

Ao analisarmos também os gráficos da corrente e condutância diferencial, podemos observar que essa característica também permanece intrínseca ao dispositivo, visto que o valor da condutância diferencial aumenta e a corrente precisa de pouca tensão elétrica para percorrer pelo dispositivo, conforme podemos observar na figura 4.8.

**Figura 4.8:** Gráficos da corrente e condutância diferencial dos cinco dispositivos propostos, variando apenas a sua espessura, zzBFNRH-O.





Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

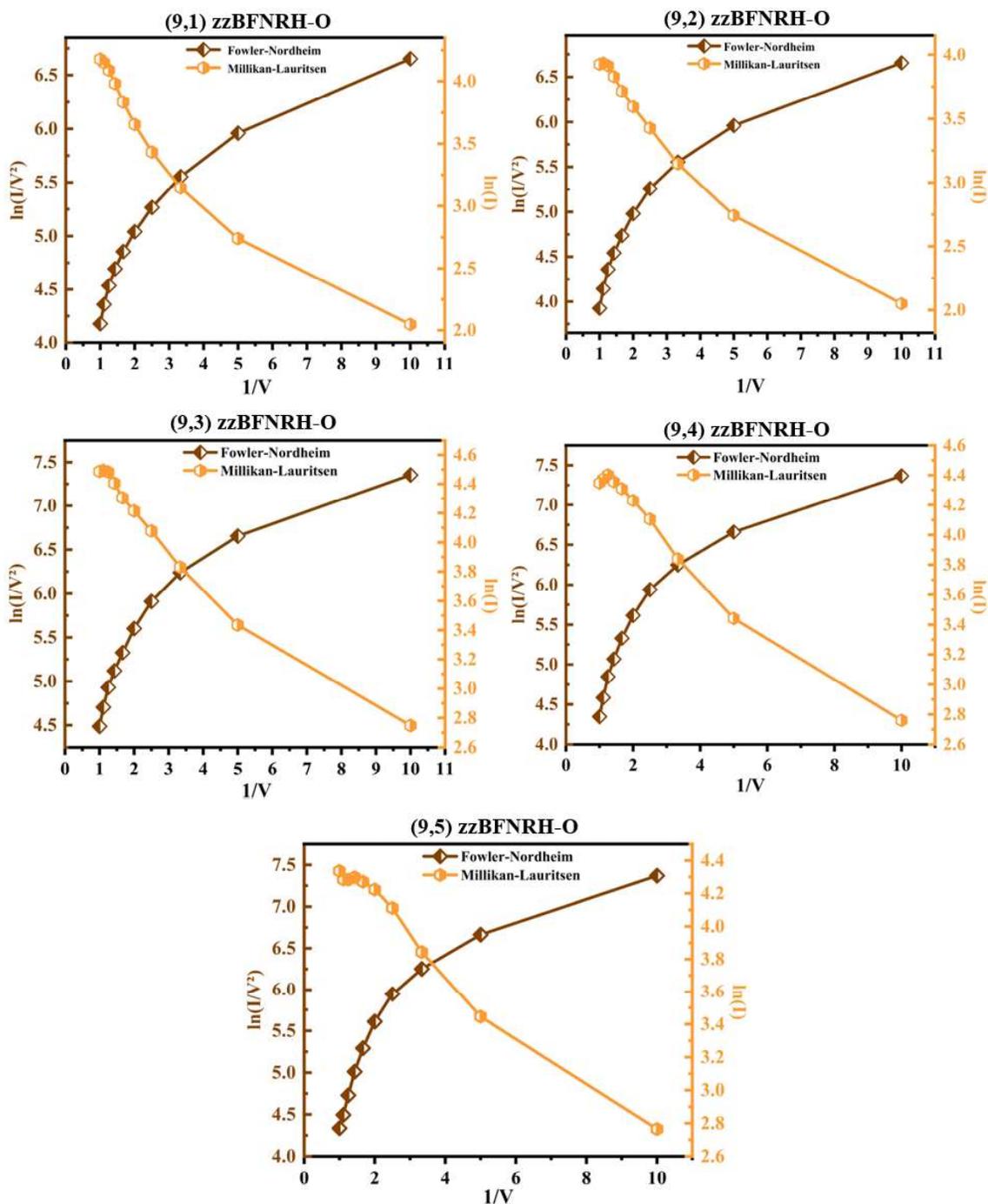
Percebemos que os gráficos da corrente e condutância corroboram com os gráficos da estrutura de bandas e DOS, visto que eles apresentam a conduzir corrente elétrica mesmo com uma tensão elétrica pequena, podemos observar na *figura 4.8 (a)* onde o dispositivo possui um comportamento totalmente ôhmico dentro do intervalo apresentado que vai 0.0V a 1.0V, conforme aumentamos a largura do dispositivo percebemos que o intervalo de comportamento ôhmico dele diminui, como podemos notar na *figura 4.8 (b)*, onde o intervalo ôhmico do dispositivo se dá em 0.0V a 0.8V, após esse valor de tensão elétrica, percebemos que o dispositivo tende a saturar e isso ocorre nos demais dispositivos, conforme aumentamos a sua largura.

Notamos que o dispositivo inicialmente se comporta apenas como um dispositivo ôhmico e em seguida ele começa a ganhar um intervalo de saturação, onde o sistema não consegue mais aumentar a condução de corrente e mantém uma curva constante, essas curvas indicam que o dispositivo proposto possui características de um transistor do tipo FET.

Podemos observar também esse comportamento através das curvas de FN e ML onde esses resultados nos mostram que esses nanodispositivos possuem características que se assemelham a de um FET, para os intervalos de tensão observados, onde indicam que o transporte eletrônico nesses dispositivos também ocorre por tunelamento direto, onde as curvas de FN da *figura 4.8 (a), (b), (c), (d) e (e)* mostram a corrente crescendo de forma logarítmica.

**Figura 4.9:** Gráficos do FN e ML dos cinco dispositivos propostos, variando apenas a sua espessura, zzBFNRH-

O.

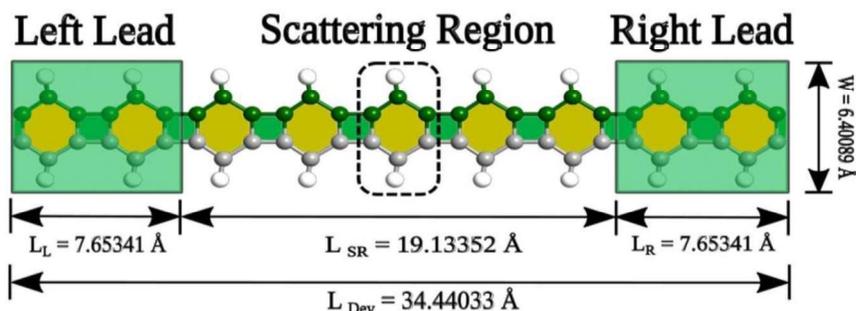


Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

### 3.3 Nanodispositivo: zzBFNRH-H

O segundo nanodispositivo proposto foi determinado na direção zigue-zague (eixo X), indicado na figura 4.1 e representado pela cor verde. O design do nanodispositivo se deu utilizando a repetição da célula unitária na direção do eixo X, obtendo então o seguinte nanodispositivo:

**Figura 4.10:** Nanodispositivo (9,1) zzBFNRH-H e sua célula unitária.

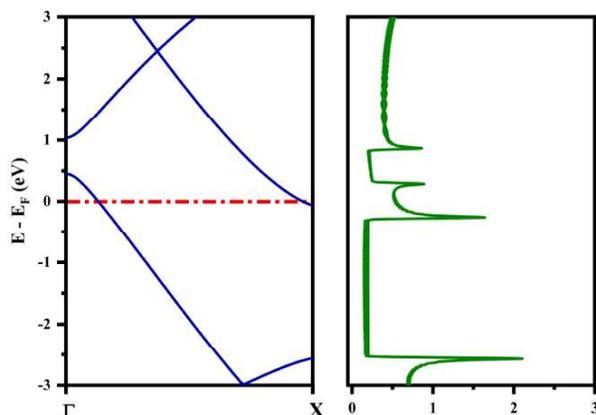


**Fonte:** Elaborada pelo autor, 2024.

Este nanodispositivo proposto, foi desenvolvido através da repetição da sua célula unitária, indicada no centro da figura 4.10, na direção de onde irá ocorrer o transporte elétrico, neste caso no eixo X. Para realizar o transporte foi considerado duas células unitárias em cada extremidade, como eletrodo, e as células unitárias centrais como a região de espalhamento, onde irá ocorrer a passagem de elétrons. A metodologia utilizada foi através do pacote SIESTA com a aproximação do GGA e com um conjunto de funções SZP. Considerou-se um raio de corte de 300Ry em uma temperatura de 300K, sendo considerado uma temperatura ambiente para indicar que o dispositivo é termicamente estável.

Após, indicar a metodologia e a aplicá-la obtemos então o gráfico da sua estrutura de bandas e DOS (figura 4.11). Percebemos que as bandas de valência cortam duas vezes o nível de Fermi, chegando então nas bandas de condução no gráfico da estrutura de bandas, isto indica que o dispositivo possui características metálicas e, portanto, observamos que a hidrogenação não alterou as características metálicas do bifenileno. Podemos também observar que esse caráter metálico é explicado ao olhar o gráfico da DOS, onde notamos a existência de estados eletrônicos acessíveis na direção do nível de Fermi.

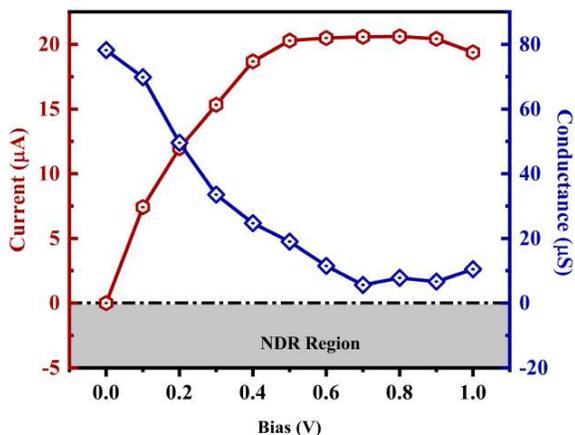
**Figura 4.11:** Estrutura de Bandas e Densidade de Estados Nanodispositivo (9,1) zzBFNRH-H.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Com as informações obtidas pelo gráfico de estrutura de banda e DOS, podemos realizar o transporte eletrônico para conhecer as curvas I-V e G-V do dispositivo. Ao efetuar o transporte eletrônico foi considerado um range de tensão elétrica de 0.1V com um intervalo de 0.0V a 1.0V, desta forma todos os pontos calculados foram plotados na figura 4.12, apresentada abaixo:

**Figura 4.12:** Gráfico da corrente e condutância diferencial em função da tensão elétrica Nanodispositivo (9,1) zzBFNRH-H.



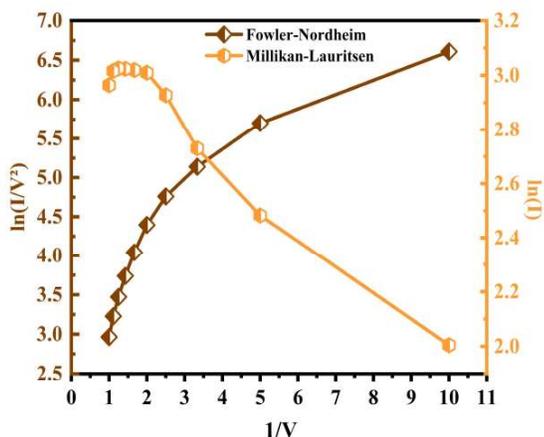
Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Notamos que o gráfico da corrente e condutância diferencial indica um comportamento de condução de elétrons. Onde inicialmente ele conduz elétrons conforme aumentamos os valores tensão elétrica e logo em seguida ele começa a saturar mesmo com o aumento da tensão, indicando que esse dispositivo possui um comportamento análogo ao de um transistor.

Percebemos também que a condutância possui valores inicialmente altos para valores pequenos de tensão elétrica, isso confirma a existência de estados eletrônicos disponíveis no gráfico da DOS.

Podemos observar que as curvas de FN e ML indicadas na figura 4.13, mostram que o transporte eletrônico ocorre por tunelamento direto, ao observar a curva de FN percebemos que a corrente elétrica cresce de maneira logarítmica, também observamos um comportamento similar ao olharmos para as curvas de ML.

**Figura 4.13:** Gráfico do Fowler-Nordheim e Millikan-Lauritsen Nanodispositivo (9,1) zzBFNRH-H.

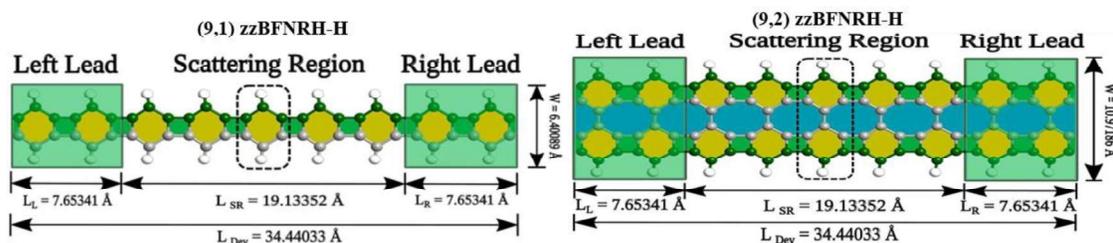


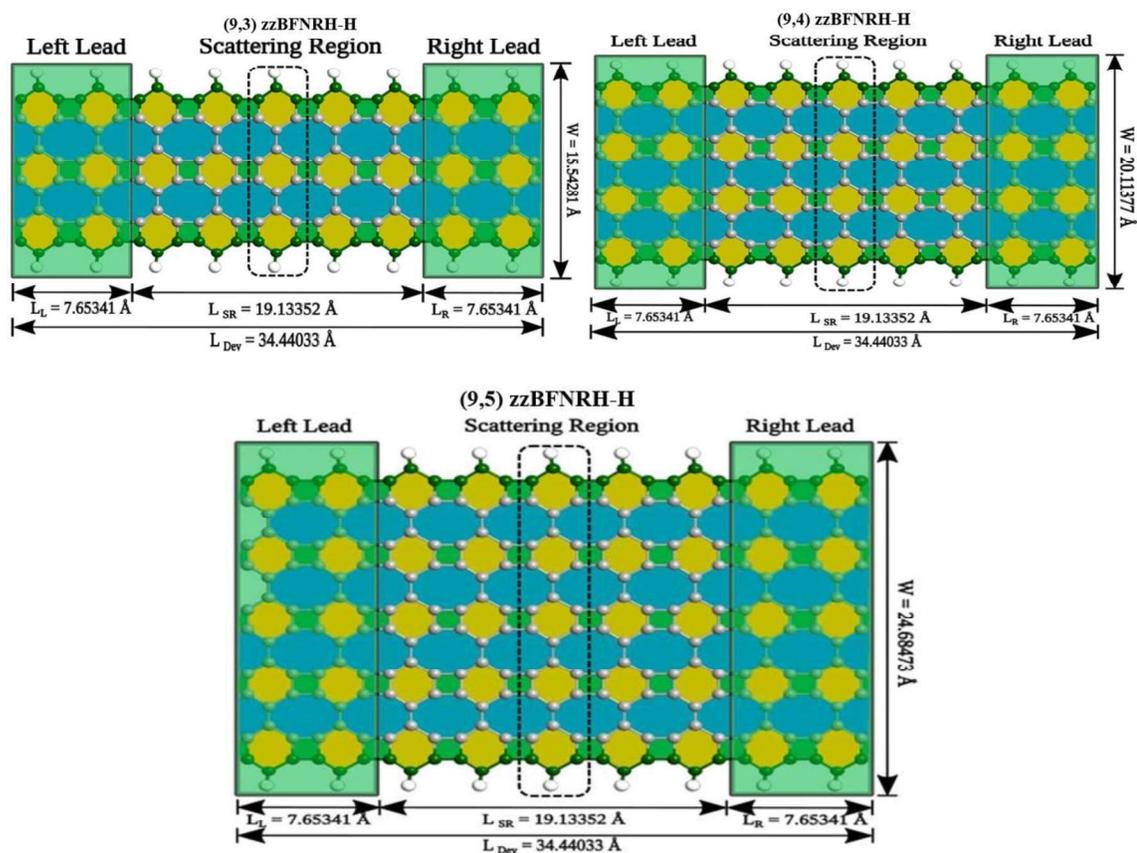
Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

### 3.3.1 Design do dispositivo proposto

Aqui vamos apresentar todos os dispositivos com larguras diferentes como também a sua célula unitária.

**Figura 4.14:** Dispositivos proposto variando a sua espessura Nanodispositivo zzBFNRH-H.

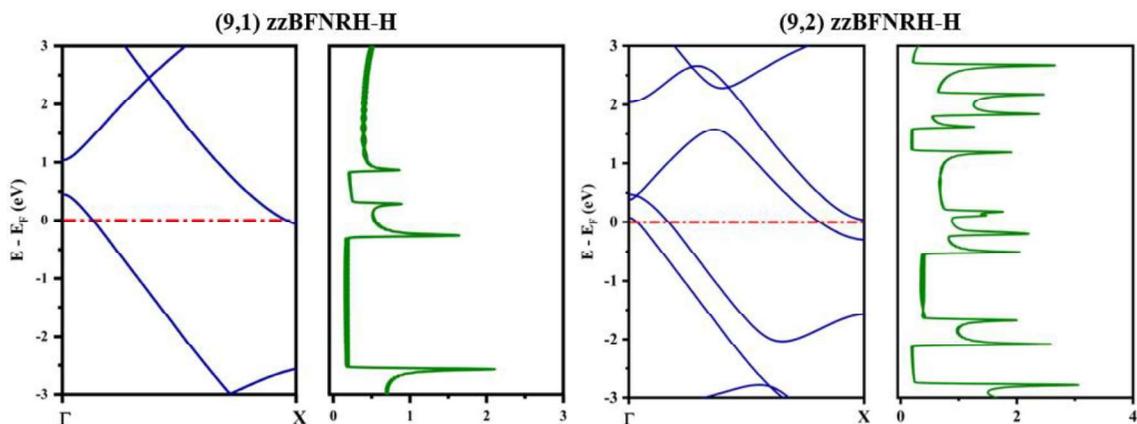


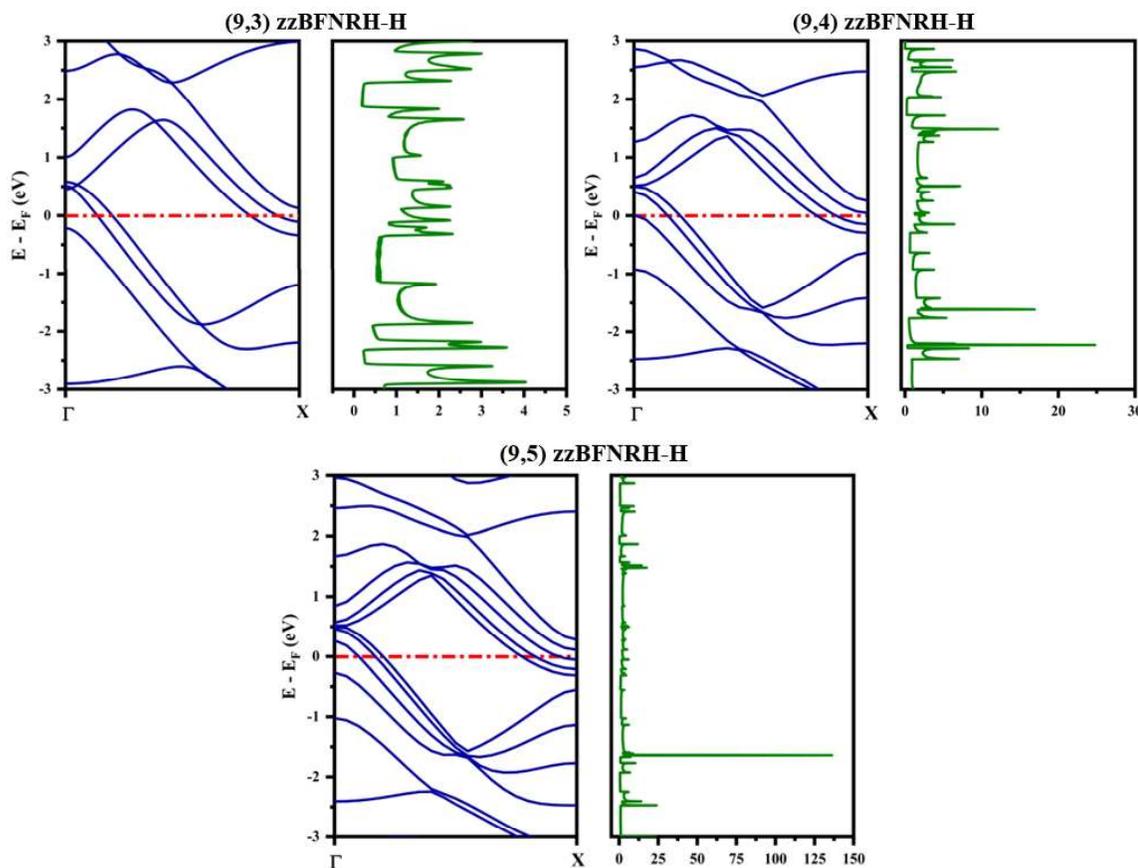


Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

A figura acima mostra todos os cinco dispositivos proposto para ser investigados conforme fizemos anteriormente. Após termos feito os designs dos dispositivos e suas células unitárias podemos então calcular a estrutura de bandas e a densidade de estados de cada um conforme apresentado na figura 4.15.

**Figura 4.15:** Estrutura de bandas e Densidade de Estados dos cinco dispositivos proposto, zzBFNRH-H.





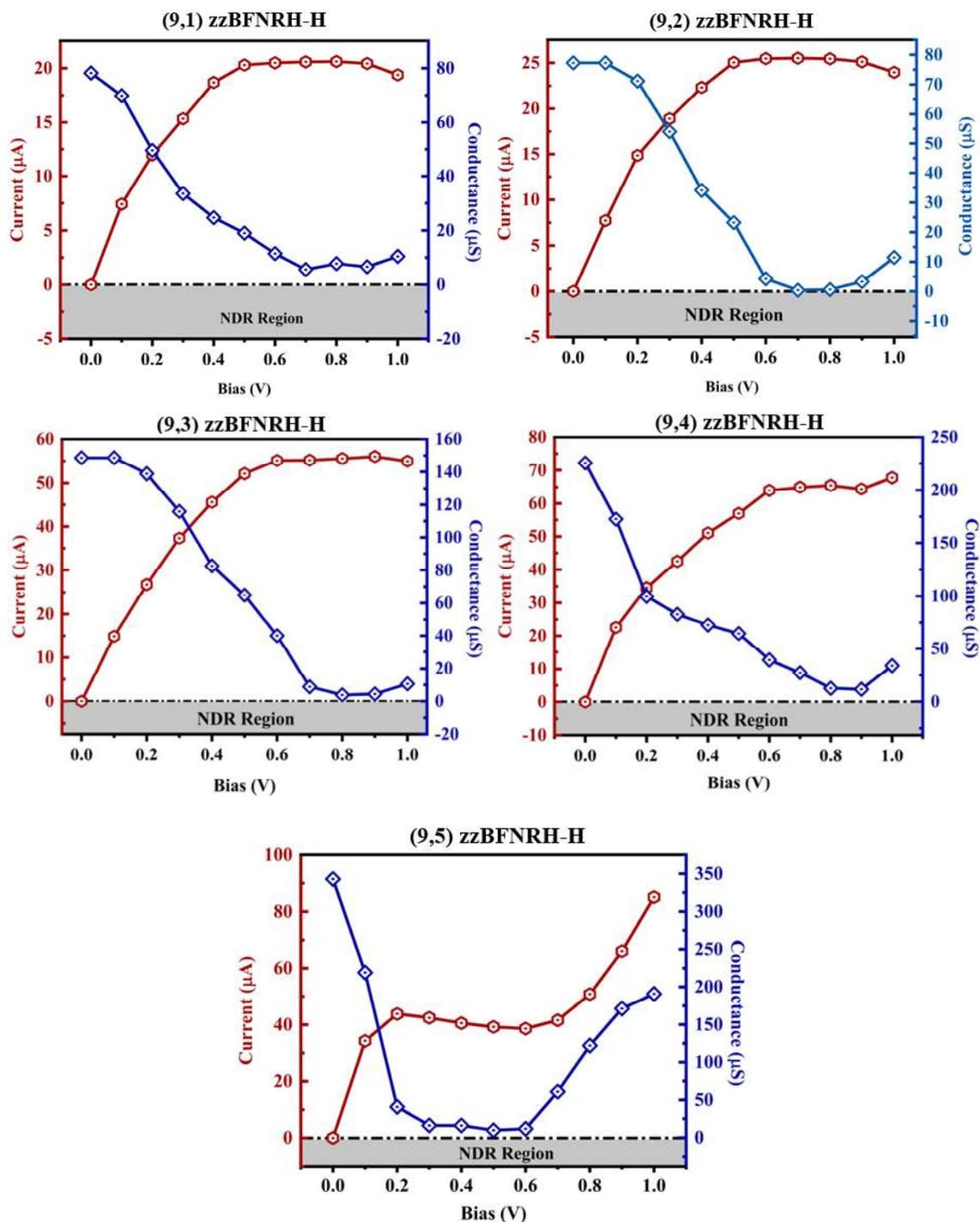
Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

De posse das cinco células unitárias propostas neste trabalho, podemos investigar suas propriedades eletrônicas, isso através da obtenção da sua estrutura de bandas e DOS. Pela estrutura de bandas, apresentado na figura 4.15, podemos observar que para a célula unitária de um átomo de largura ela apresenta um comportamento metálico, visto que as bandas de valência cortam o nível de Fermi duas vezes, atravessando para a banda de condução. Percebemos que esse comportamento se repete para os demais dispositivos com maior largura, isso mostra que a natureza metálica do material permanece a mesma, podemos observar também que as bandas de valência e condução sempre cortam o nível de Fermi par vezes.

Além do mais, pelo gráfico da DOS, podemos ver que há um pico de densidade, indicando que há estados eletrônicos acessíveis para a condução de elétrons.

Ao realizarmos o transporte eletrônico, obtermos então as curvas referentes as correntes e condutâncias diferenciais, conforme apresentado na figura 4.16.

**Figura 4.16:** Gráficos da corrente e condutância diferencial dos cinco dispositivos propostos, variando a sua largura zzBFNRH-H.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Notamos que os gráficos de corrente e condutância diferencial corroboram com os resultados apresentados nos gráficos de estruturas de bandas e DOS, percebemos que para o dispositivo com largura de uma célula unitária, indicado na figura 4.16 (a), seu comportamento se dá de forma ôhmica para um intervalo de tensão elétrica de 0.0V a 0.4V, após exceder esse

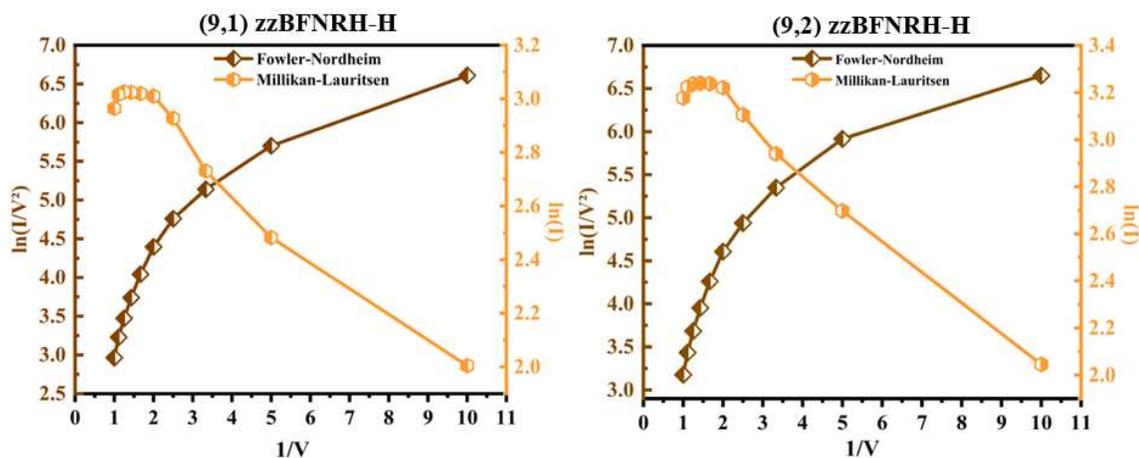
valor de tensão percebemos uma tendência de saturação indicados para os valores de 0.5V a 1.0V.

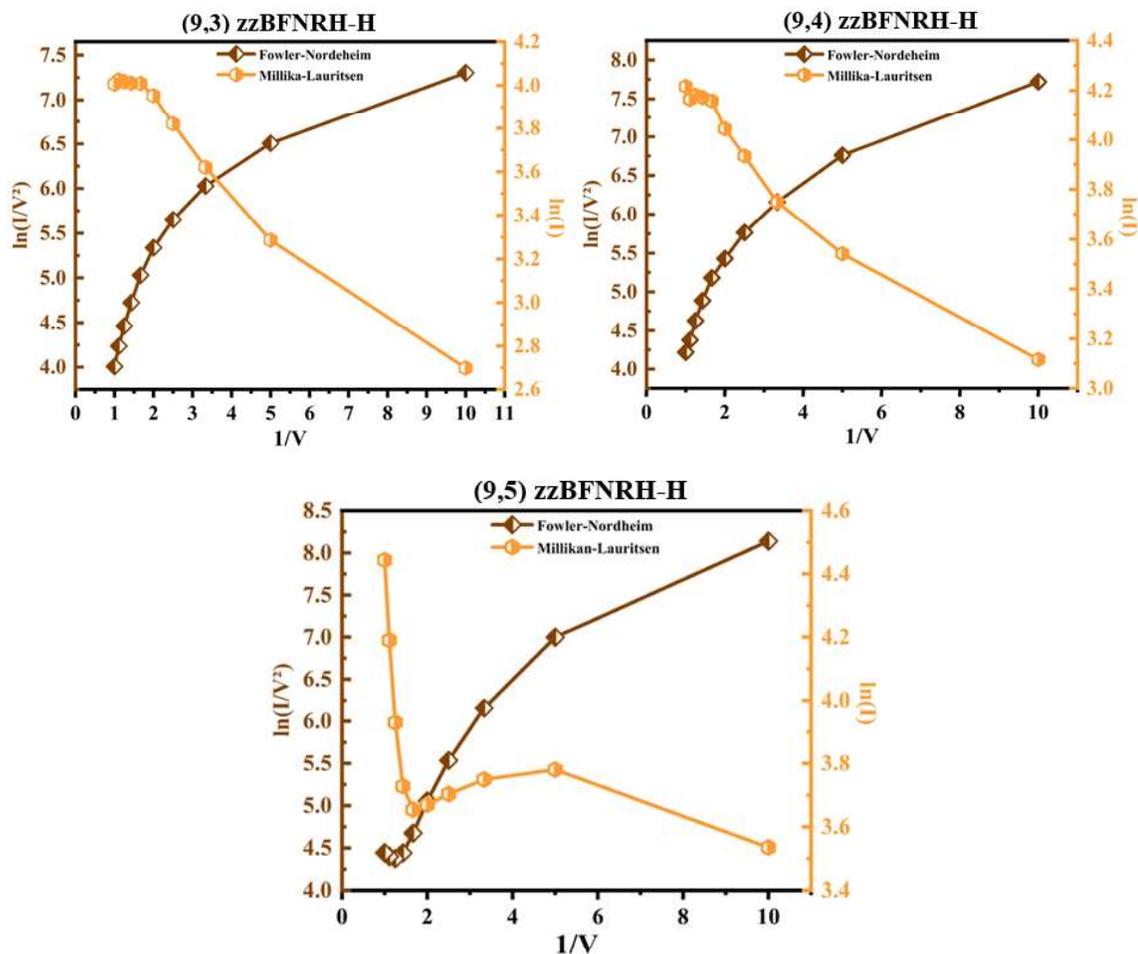
Percebemos que ao aumentar a largura do dispositivo seu comportamento permanece o mesmo, inicialmente ele apresenta um comportamento ôhmico para um determinado intervalo e em seguida sofre uma saturação.

Vale notar que ao aumentar a sua largura o dispositivo possui valores de intervalos maiores até saturar como indicado nos gráficos 4.16 (b), 4.16 (c) e 4.16 (d), onde para o gráfico 4.16 (b) ele tem um comportamento ôhmico em um intervalo de 0.0V a 0.5V, para a figura 4.16 (c) e 4.16 (d) ele possui um intervalo ôhmico de 0.0V a 0.6V e após isso ele tende a saturar, para o gráfico da figura 4.16 (e) o dispositivo possui um comportamento ôhmico para um intervalo de 0.0V a 0.2V, tende a saturar entre o intervalo de 0.3V a 0.6V e em seguida começa a conduzir novamente.

Estes resultados nos mostram que esses nanodispositivos possuem características que se assemelham a de um FET, para os intervalos de tensão observados, para isso podemos também observar as curvas de FN e ML, onde indicam que o transporte eletrônico nesses dispositivos também ocorre por tunelamento direto, onde as curvas de FN da figura 4.17 (a), (b), (c) e (d) se comportam de forma logarítmica, já para a figura 4.17 (e), percebemos que um ponto inflexão, justamente indicando essa inflexão que ocorre no gráfico da corrente na figura 4.16 (e).

**Figura 4.17:** Gráficos do FN e ML dos cinco dispositivos propostos, variando a sua largura zzBFNRH-H.



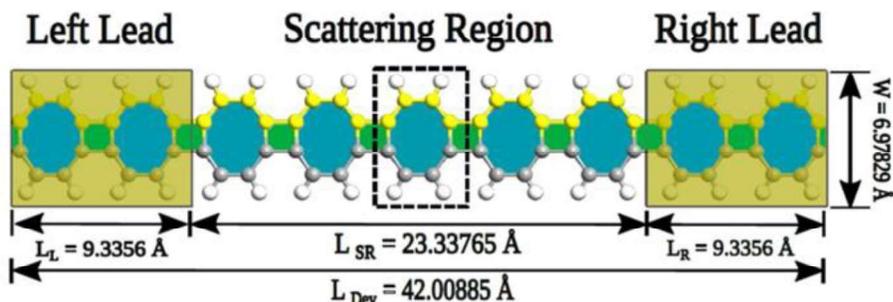


Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

### 3.4 Nanodispositivo: archBFNR-O

O terceiro nanodispositivo proposto foi determinado na direção armchier (eixo Y), indicado na figura 4.1 e representado pela cor amarela, para realizar o transporte deste dispositivo, realizamos uma rotação de  $90^\circ$  para que ele pudesse ficar posicionado no eixo X, em seguida realizamos uma repetição da célula unitária na direção do eixo X, obtendo então o seguinte nanodispositivo:

**Figura 4.18:** Nanodispositivo (9,1) archBFNR-O e sua célula unitária.

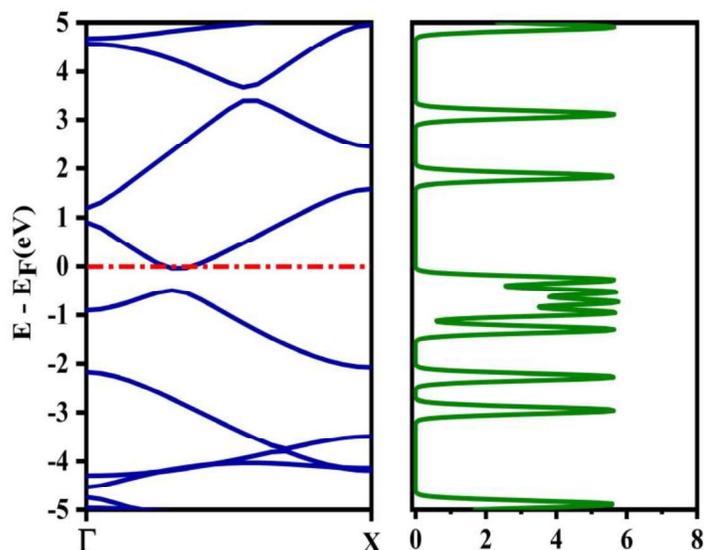


Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Após realizar o procedimento descrito acima, obtivemos o nanodispositivo indicado na figura 4.18, onde temos indicado ao centro da imagem a sua célula unitária possuindo os as dimensões na direção  $x = 4.6678 \text{ \AA}$  e na direção  $y = 6.97829 \text{ \AA}$ . Para a construção do dispositivo acima foi considerado duas células unitárias em cada extremidade para construir o eletrodo, as células unitárias ao centro formam a região de espalhamento, local onde irá ocorrer o transporte de elétrons através de uma diferença de potencial que irá surgir entre os eletrodos. A metodologia utilizada para investigar as propriedades da célula unitária e nanodispositivo proposto foi através do pacote SIESTA com a aproximação do GGA e com um conjunto de funções SZP, foi considerado também um raio de corte de 300Ry em uma temperatura, sendo considerado uma temperatura de 300K, indicando que o dispositivo proposto é termicamente estável.

Depois de discutir sobre a metodologia indicada, podemos então observar os gráficos obtidos da estrutura de bandas e DOS, indicado na figura 4.19, onde percebemos que as bandas de valência não cortam o nível de Fermi.

**Figura 4.19:** Estrutura de Bandas e Densidade de Estados (9,1) archBFNRH-O.



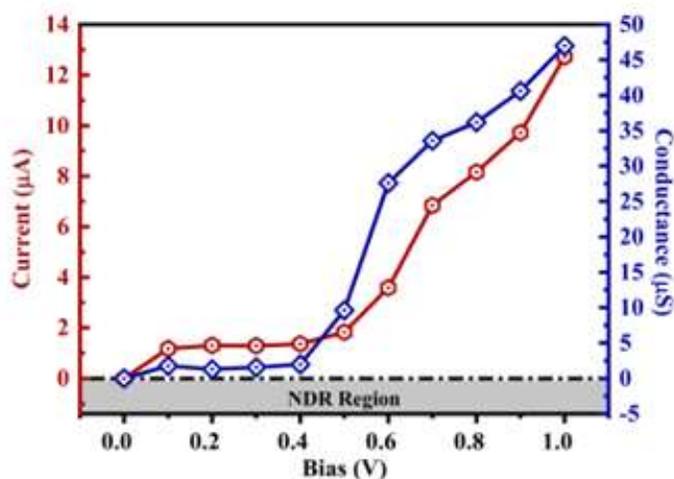
Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Podemos observar a que a natureza do bifenileno ainda permanece inalterada, indicando que o material possui características metálicas, podemos observar isso também através da DOS, onde no nível de Fermi observamos um pico de energia, mostrando que existem estados eletrônicos acessíveis.

De mão dessas informações, podemos efetuar então o transporte eletrônico do dispositivo, para efetuar este transporte foi considerado submeter o dispositivo a um intervalo de tensão de 0.0V a 1.0V. Desta forma podemos investigar as propriedades eletrônicas do dispositivo proposto de maneira que podemos observar seu comportamento através dos gráficos de corrente e condutância diferencial em função da tensão.

Conseguimos observar então o gráfico obtido através da figura 4.20, onde nos mostra as curvas de corrente e condutância do dispositivo, após ser submetido ao intervalo de tensão proposto.

**Figura 4.20:** Gráfico da corrente e condutância diferencial em função da tensão elétrica, (9,1) archBFNRH-O.

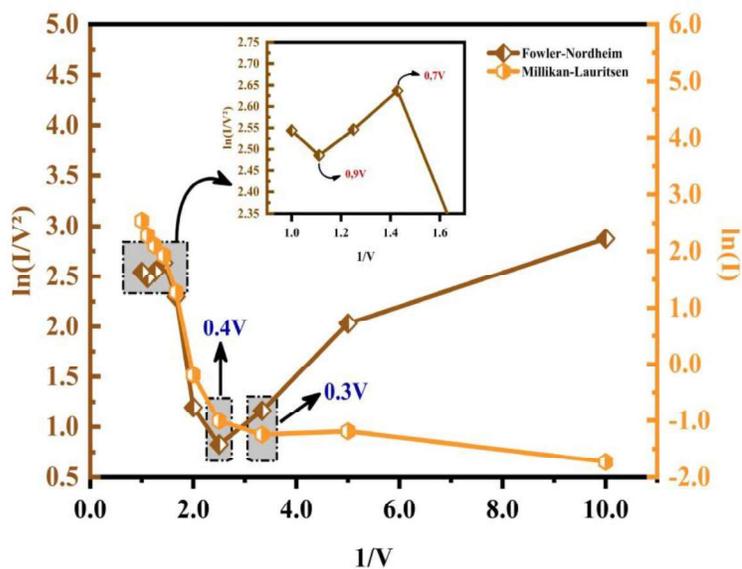


Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Pode-se observar que o gráfico da corrente e condutância concorda com os resultados obtidos anteriormente, onde indica que o material proposto possui característica de um semiconductor. No gráfico da corrente em função da tensão elétrica, podemos notar que para pequenos valores de tensão o dispositivo já começa a conduzir, porém no intervalo de 0.1V a 0.5V a corrente que percorre o dispositivo se mante com um valor baixo já no ponto 0.6V, podemos observar que a corrente aumente de forma considerável, podemos comparar esse gráfico com a diodo.

Em seguida, podemos analisar os gráficos de FN e ML, onde ele indica o comportamento semiconductor do dispositivo. No gráfico de FN o ponto 0.4V mostra uma inflexão no gráfico, indicando que o dispositivo está conduzindo elétrons, conforme podemos observar no gráfico da corrente da figura 4.20, no ponto 0.7V temos um ponto de inflexão maior onde ele indica uma alta condução de elétrons.

Figura 4.21: Gráfico do Fowler-Nordheim e Millikan-Lauritsen.

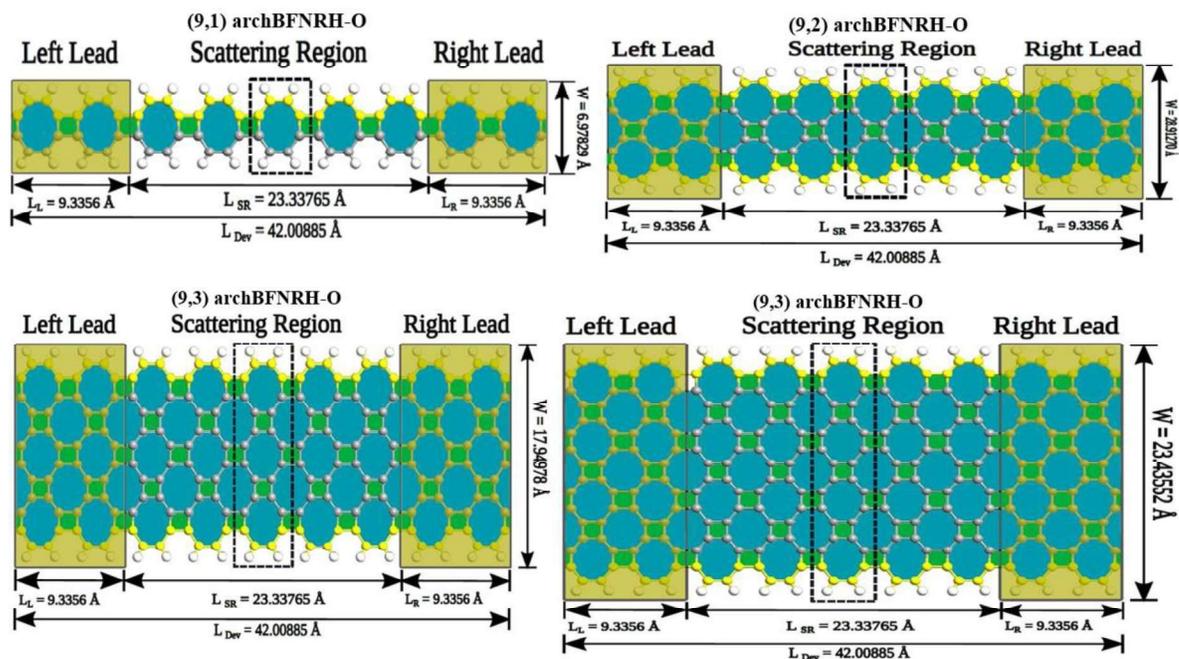


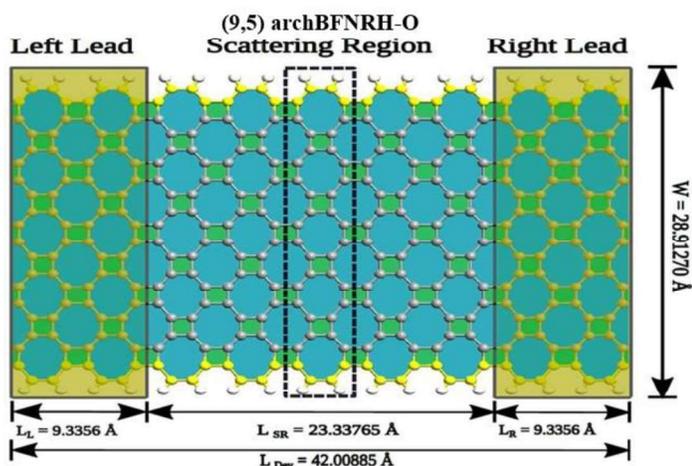
Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

### 3.4.1 Design do dispositivo proposto

Aqui vamos apresentar todos os dispositivos com larguras diferentes como também a sua célula unitária.

Figura 4.22: Dispositivos proposto variando a sua largura, archBFNRH-O.

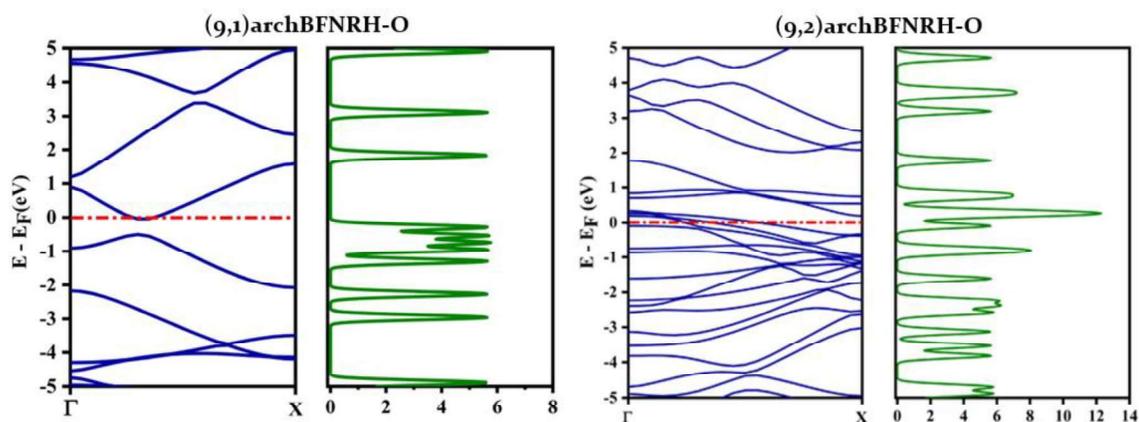


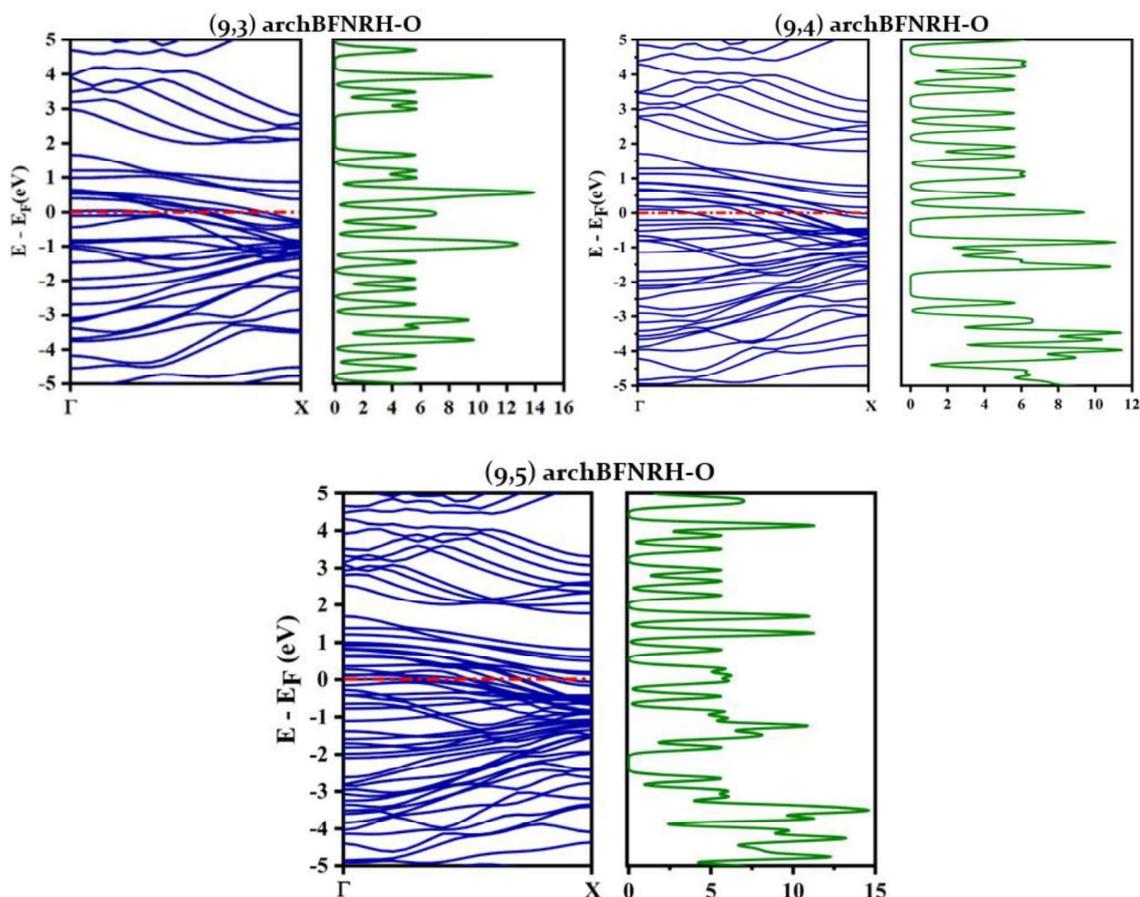


Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Podemos observar na figura 4.22 todos os cinco dispositivos propostos para serem estudados conforme realizamos anteriormente. Conforme realizado anteriormente iremos seguir a mesma metodologia apresentada anteriormente, como indicado ao centro de cada dispositivo temos a sua célula unitária, com ela podemos calcular a estrutura de bandas e DOS de cada dispositivo, conforme apresentamos na figura 4.23, abaixo.

**Figura 4.23:** Estrutura de bandas e Densidade de Estados dos cinco dispositivos proposto, *archBFNRH-O*, variando apenas a sua largura.





Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

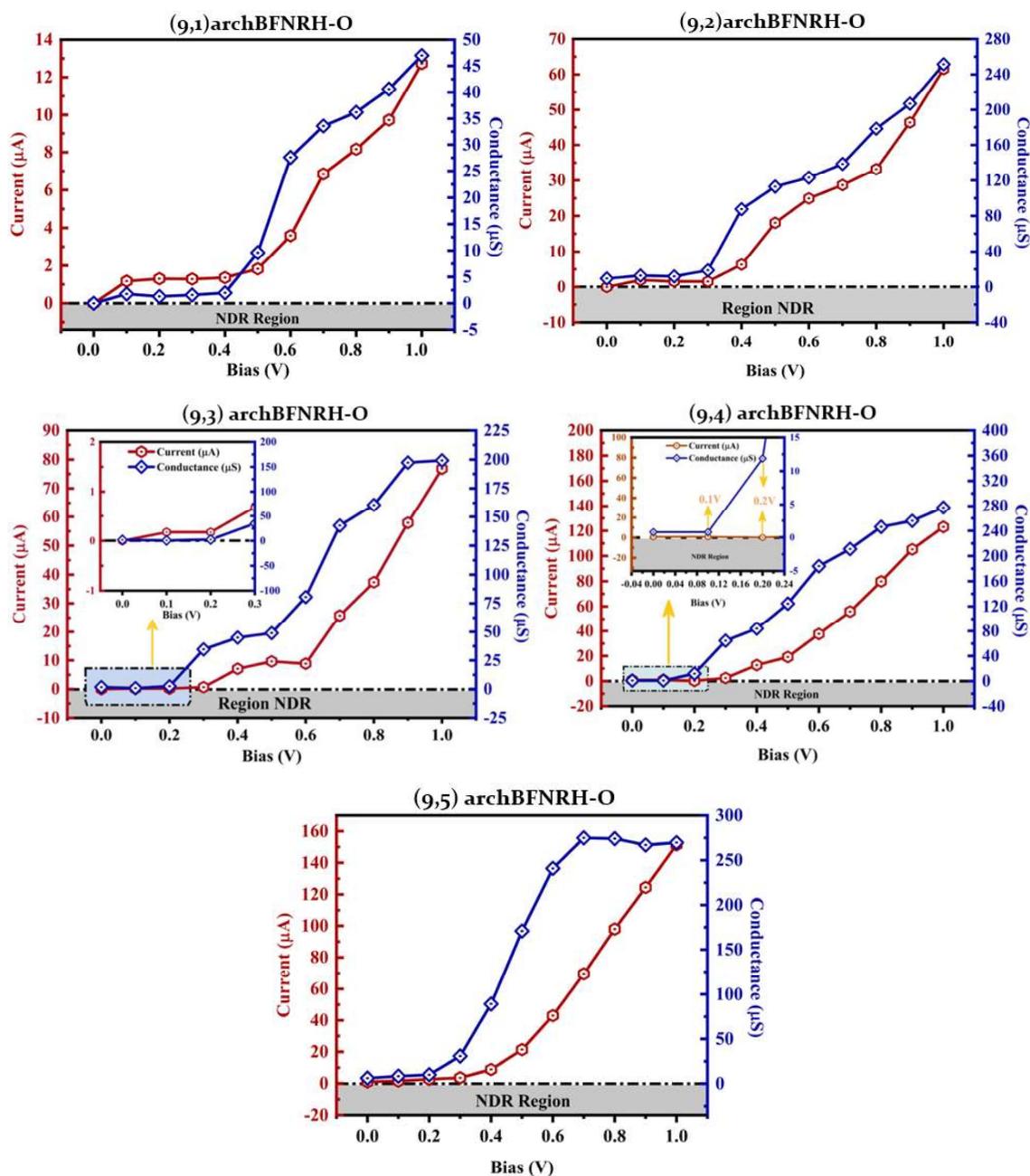
De posse dos valores calculados da estrutura de bandas e DOS, podemos identificar as características eletrônicas que cada dispositivo possui. Ao observar o gráfico referente ao dispositivo  $(9,1)archBFNR-O$ , notamos que as bandas de valência não cortam o nível de Fermi, mostrando que não existem estados eletrônicos acessíveis, confirmamos isso ao olharmos o gráfico da DOS.

Após aumentar a largura do dispositivo para a largura de dois átomos, conforme indicado na figura 4.22, temos o resultado da estrutura de bandas do  $(9,2)archBFNR-O$  que mostra as bandas de valência cortando o nível de Fermi e alcançando as bandas de condução, mostrando que este dispositivo possui estados eletrônicos acessíveis.

Notamos que para qualquer dispositivo com uma largura superior a dois átomos de largura as bandas de valência cortam o nível de Fermi, alcançando então as bandas de condução indicando que esses dispositivos possuem estados eletrônicos acessíveis, podemos confirmar isso ao olharmos para o gráfico da DOS, onde ela indica picos de densidade indicando que realmente existem estados eletrônicos acessíveis para a condução de elétrons.

De mão desses resultados podemos então calcular o transporte de cada dispositivo e obter os gráficos de corrente e condutância diferencial, conforme indicamos nos gráficos abaixo.

**Figura 4.24:** Gráficos da corrente e condutância diferencial dos cinco dispositivos propostos archBFNRH-O, variando apenas a sua largura.



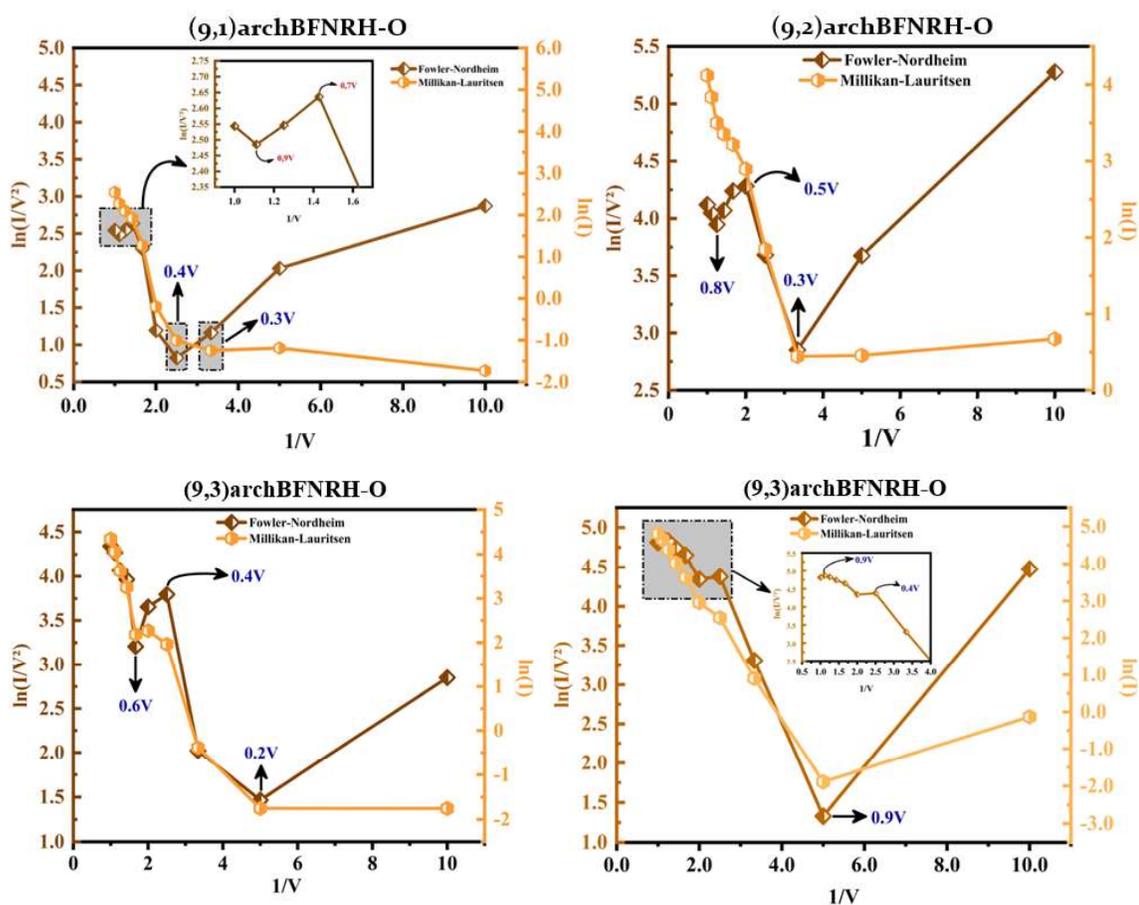
Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

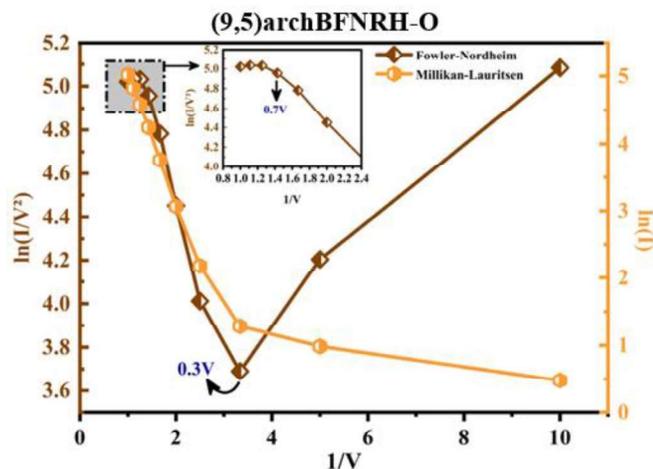
Notamos que os dispositivos propostos possuem um comportamento de um material semiconductor, como é o caso do diodo. Podemos observar que conforme aumentamos a largura do dispositivo diminuimos o intervalo de saturação do dispositivo, fazendo com que ele conduza com mais rapidez a corrente elétrica.

Podemos comparar o  $(9,1)archBFNR-O$  que possui um intervalo de saturação que vai de 0.1V a 0.4V, com o dispositivo  $(9,5)archBFNR-O$  que possui um intervalo de saturação de 0.1V a 0.2V, ou seja esse dispositivo começa a conduzir corrente mais rápido quando submetido ao nível de tensão menor que o outro. Conseguimos observar que todos esses dispositivos possuem características de um dispositivo semiconductor, como o diodo.

Observamos esse comportamento semiconductor ao verificarmos os gráficos de FN e ML, onde notamos os pontos de inflexão nos mostrando o momento que o dispositivo indica a condução de elétrons.

**Figura 4.25:** Gráficos do FN e ML dos cinco dispositivos propostos archBFNRH-O, variando apenas a sua largura.



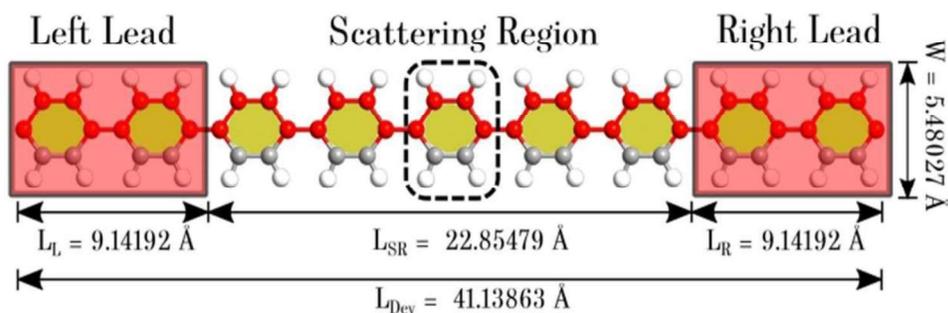


Fonte: Elaborada pelo auto, 2024.

### 3.5 Nanodispositivo: archBFNRH-H

O quarto nanodispositivo na direção armchier (eixo Y), indicado na figura 4.1 e representado pela cor verde, para realizar o transporte deste dispositivo, realizamos uma rotação de 90° para que ele pudesse ficar posicionado no eixo X, em seguida realizamos uma repetição da célula unitária na direção do eixo X, obtendo então o seguinte nanodispositivo:

Figura 4.26: Nanodispositivo (9,1) archBFNRH-H e sua célula unitária.



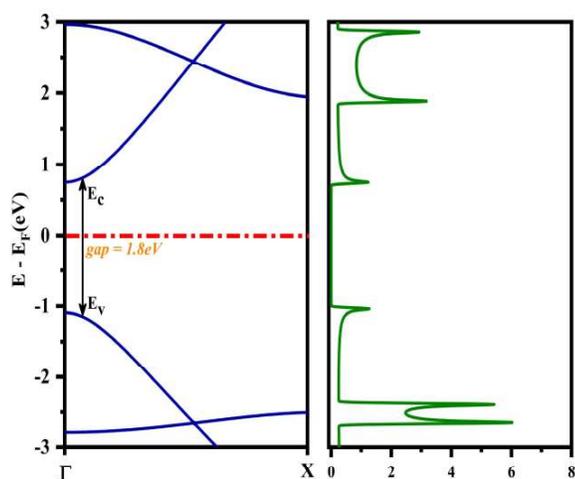
Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Este dispositivo proposto, foi desenvolvido após realizarmos a repetição da sua célula unitária, conforme indicada no centro da figura 4.26. A sua célula unitária possui as seguintes dimensões no eixo X = 4.57096Å e na direção Y = 5.48027Å. Para o desenvolvimento do dispositivo acima foi considerado duas células unitárias em cada extremidade para construir o eletrodo, as células unitárias ao centro formam a região de espalhamento, local onde irá ocorrer o transporte de elétrons através de uma diferença de potencial que irá surgir entre os eletrodos. A metodologia utilizada para investigar as propriedades da célula unitária e nanodispositivo proposto foi através do pacote SIESTA com a aproximação do GGA e com um conjunto de

funções SZP, foi considerado também um raio de corte de 300Ry em uma temperatura, sendo considerado uma temperatura de 300K, indicando que o dispositivo proposto é termicamente estável.

Conforme apresentado a metodologia adotada, podemos observar os gráficos obtidos da estrutura de bandas e DOS do dispositivo proposto, conforme indicado na figura 4.27, onde notamos que as bandas de valência não cortam o nível de Fermi, percebemos que existe um *gap* de 1.8eV e ao olharmos o gráfico da DOS percebemos que não existe picos de densidade, indicando que não há estados eletrônicos disponíveis.

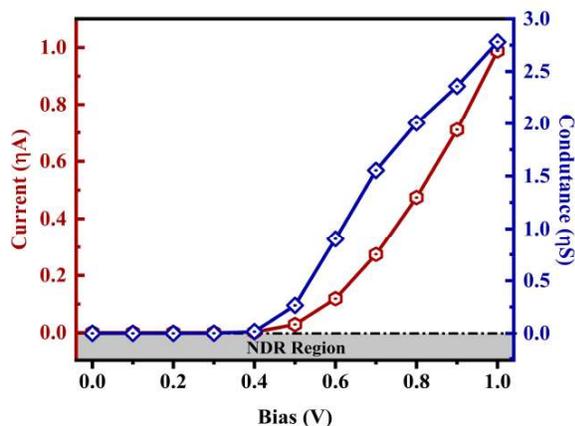
**Figura 4.27:** Estrutura de Bandas e Densidade de Estados, (9,1) archBFNRH-H.



**Fonte:** Elaborada pelo autor, 2024.

De mão dos valores obtido da estrutura de bandas e DOS, iremos efetuar o transporte eletrônico, considerando submeter o dispositivo a um intervalo de tensão que vai de 0.0V a 1.0V, para que possamos compreender as suas propriedades eletrônicas.

**Figura 4.28:** Gráfico da corrente e condutância diferencial em função da tensão elétrica, (9,1) archBFNRH-H.



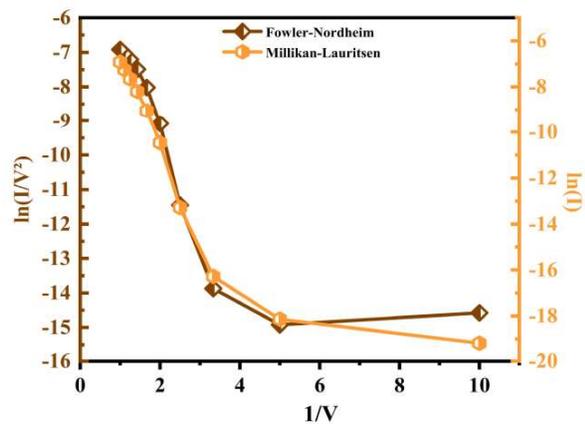
Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Notamos no gráfico 4.28 que o dispositivo apresenta uma região de não condução que está apresentada no intervalo de 0.0V a 0.4V, indicando que o dispositivo possui característica de um semiconductor com um *gap* de 1.8eV. Percebemos que o dispositivo só começa a conduzir quando submetido a uma tensão maior de 0.4V, como podemos notar no ponto 0.5V já existe condução elétrons e conforme aumentamos a tensão os valores de corrente crescem de forma exponencial, podemos concluir que no intervalor de 0.5V a 1.0V o dispositivo possui características metálicas, tal dispositivo se assemelha as curvas de diodo.

Podemos notar esse comportamento através das curvas de FN e ML, onde ela nos indica uma mudança no comportamento logaritmo na curva de FN, visto que temos inicialmente uma reta constante, indicando o intervalo em que o dispositivo não conduz e em seguida observamos o aumento da curva, justamente nos pontos onde o dispositivo começa a conduzir, conforme podemos observar na figura 4.25.

Notamos então que a espectroscopia de voltagem de transição, indica um comportamento inicialmente sem condução de corrente e após ter um aumento nos valores de tensão percebemos a condução de elétrons, conforme mostra o gráfico 4.28 da corrente e condutância diferencial.

**Figura 4.29:** Gráficos do FN e ML dos cinco dispositivos propostos (9,1) archBFNRH-H, variando apenas a sua espessura largura.

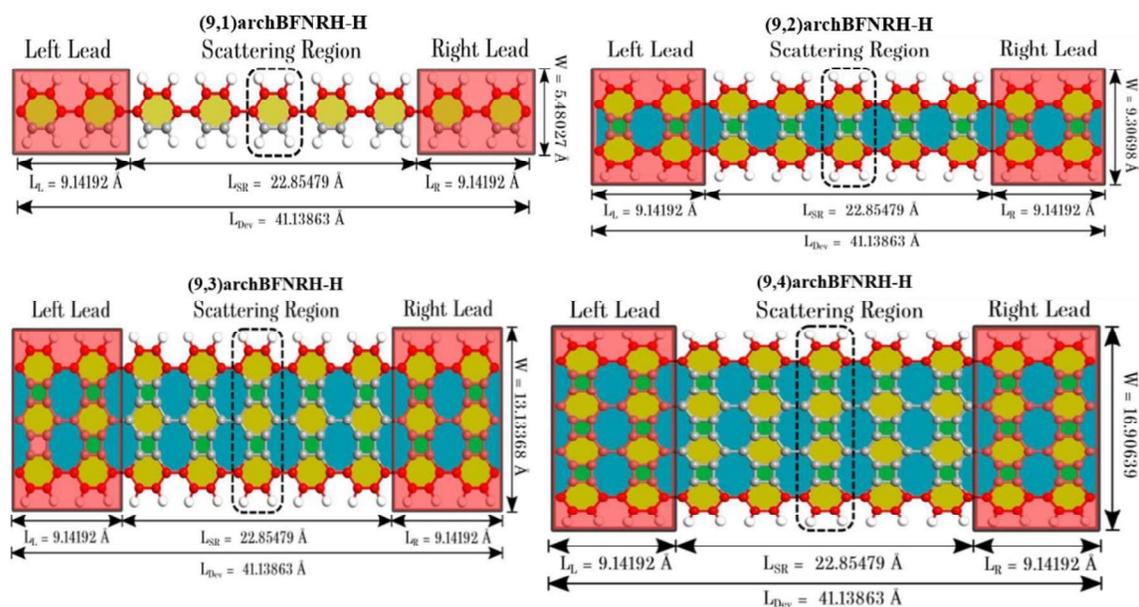


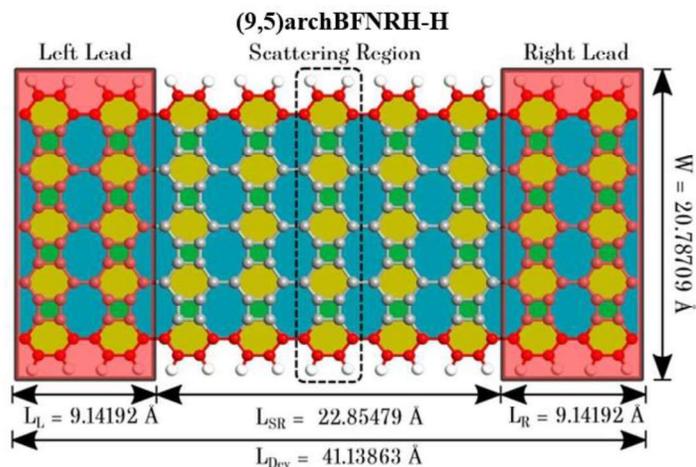
Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

### 3.5.1 Design do dispositivo proposto

Aqui vamos apresentar todos os dispositivos com larguras diferentes como também a sua célula unitária.

**Figura 4.30:** Dispositivos propostos variando a sua largura, (9,1) archBFNRH-H.

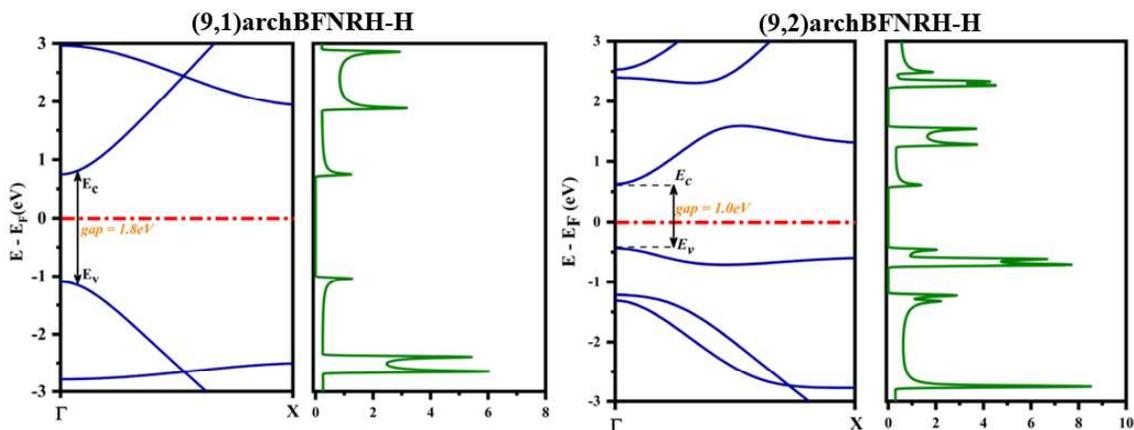


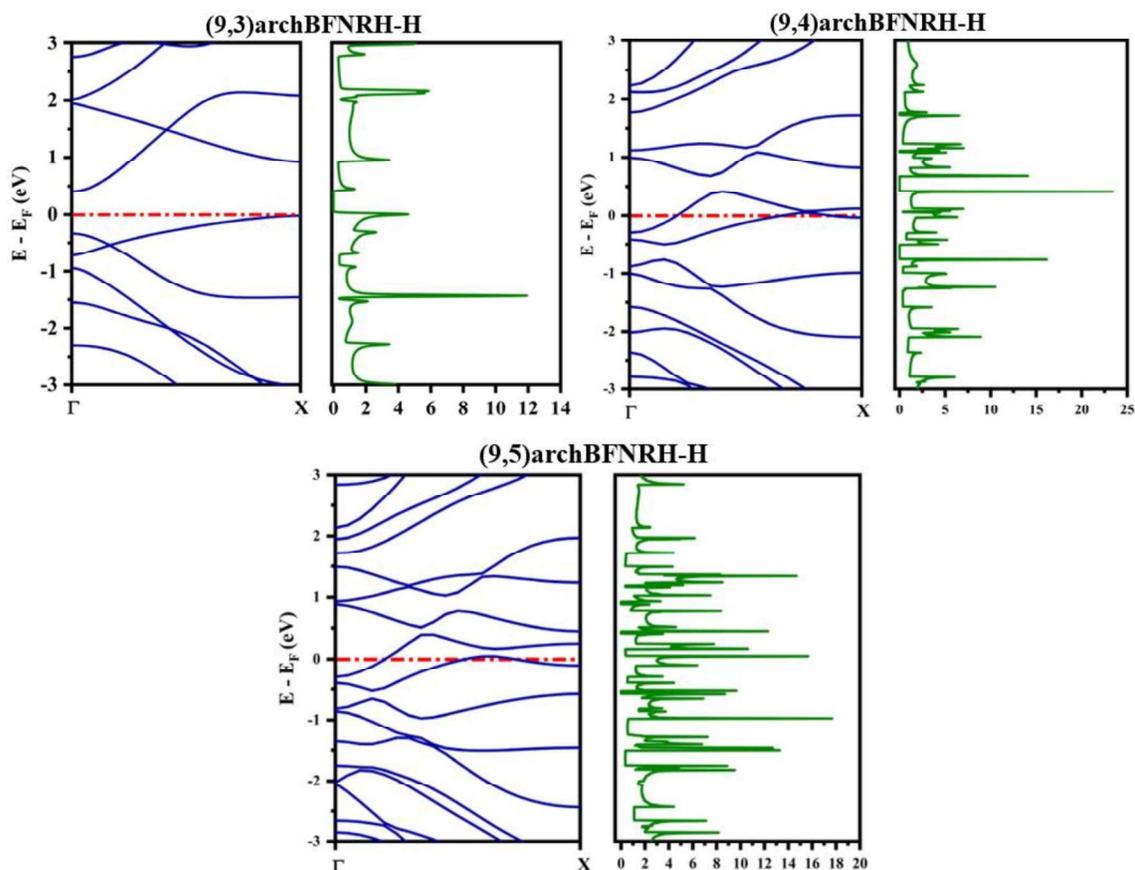


Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Observamos que na figura 4.26 temos todos os cinco dispositivos propostos para serem investigados conforme realizamos anteriormente. Iremos seguir então a mesma metodologia apresentada anteriormente, como indicado ao centro de cada dispositivo temos a sua célula unitária, com ela podemos calcular a estrutura de bandas e DOS de cada dispositivo, conforme apresentamos na figura 4.27, abaixo.

**Figura 4.31:** Estrutura de bandas e Densidade de Estados dos cinco dispositivos proposto, *archBFNRH-H* variando apenas a sua largura.





Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Como os gráficos da estrutura de bandas e DOS dos cinco dispositivos propostos, podemos então caracterizar a sua natureza eletrônica, como apresentado inicialmente o dispositivo  $(9,1)archBFNR-H$  que possui em sua estrutura apenas hexágonos, apresenta um *gap* de aproximadamente  $1.8eV$  conforme indicado na imagem acima, desta forma podemos então dizer que esse dispositivo possui uma característica de um semicondutor.

Ao olharmos para o segundo dispositivo podemos notar que sua estrutura é composta agora por hexágonos, octógonos e quadrados, com uma largura maior que a anterior, foi dado a nomenclatura de  $(9,2)archBFNR-H$ . Notamos que ele apresenta um *gap* de  $1.0eV$  entre as bandas de valência e condução, entretanto esse valor se mostra menor do que o dispositivo anterior, apresentando uma diferença de  $0.8eV$ . Percebemos que ao variar a largura do dispositivo conseguimos diminuir este *gap*, porém ele ainda apresenta um comportamento de um semicondutor.

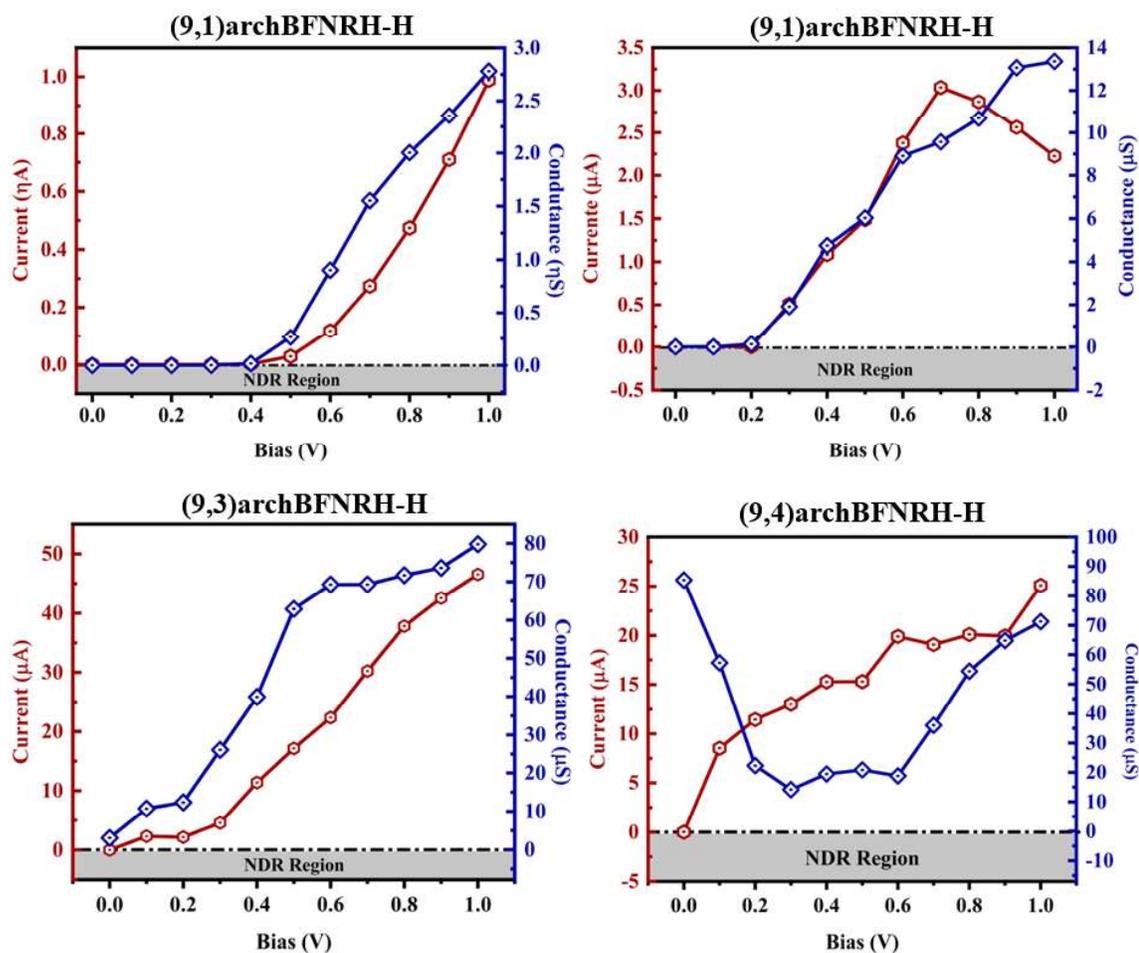
Observamos que o terceiro dispositivo é constituído por hexágonos, octógonos e quadrados, porém com uma largura maior do que o dispositivo anterior, onde variamos por três vezes a sua largura. Notamos que ele ainda possui um *gap* de  $0.5eV$  entre as bandas, esse valor

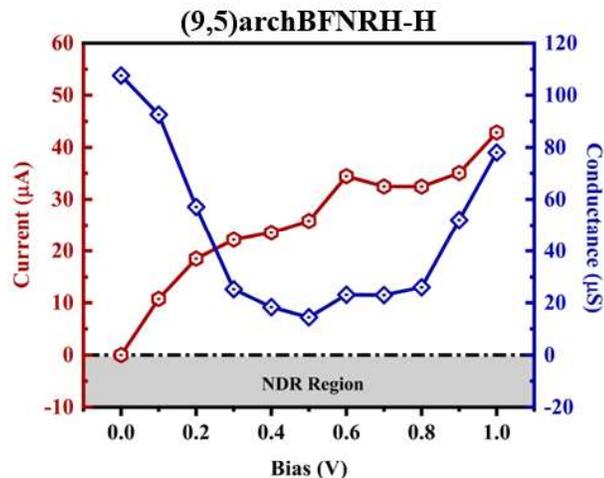
é menor em comparação aos dois primeiros dispositivos, mas ainda ele apresenta um comportamento característicos dos apresentados anteriormente.

Ao analisarmos os dispositivos  $(9,4)archBFNR-H$  e  $(9,5)archBFNR-H$  notamos que as bandas de valência e condução cortam os níveis de Fermi indicando que existem estados eletrônicos acessíveis, como observamos os picos de densidade de energia indicado na DOS. Podemos caracterizar esses dispositivos como metálicos, mas para isso iremos observar os valores calculados no transporte eletrônico para confirmamos os resultados obtidos aqui.

Na figura 4.28, abaixo, podemos observar todos os resultados obtidos do transporte eletrônico de cada dispositivo aqui apresentado.

**Figura 4.32:** Gráficos da corrente e condutância diferencial dos cinco dispositivos archBFNRH-H propostos, variando a sua largura.





Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

Ao analisarmos os resultados obtidos podemos observar que os dispositivos  $(9,1)archBFNR-H$  e  $(9,2)archBFNR-H$  possui um comportamento de semiconductor, onde o primeiro dispositivo apresenta um intervalo de não condução de 0.0V a 0.4V, após aumentar esse valor de tensão percebemos que o dispositivo começa a conduzir de forma exponencial.

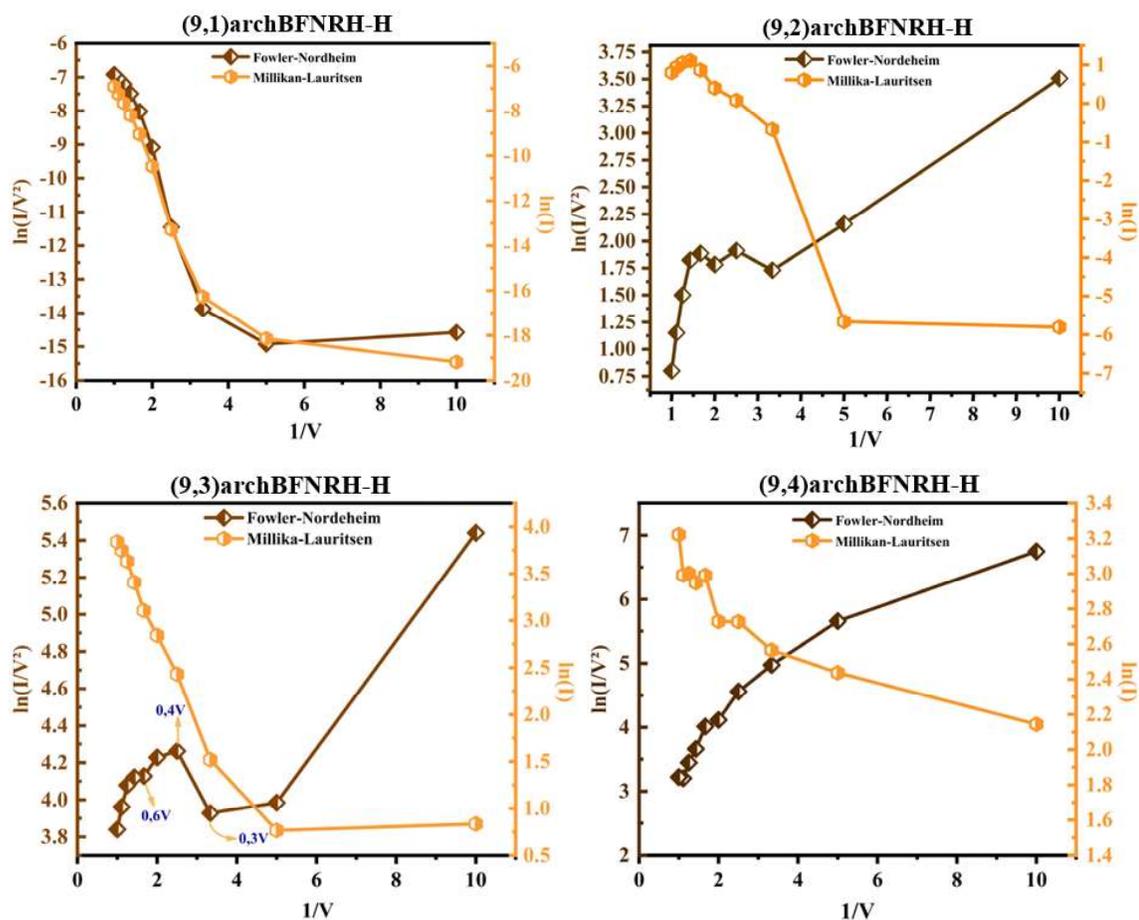
Quando aumentamos a largura desse dispositivo, como apresentado na figura 4.27  $(9,2)archBFNR-H$ , notamos que o intervalo de não condução sofre uma mudança, neste caso podemos notar que este intervalo está entre 0.0V e 0.2V, nota-se que agora o dispositivo começou a entrar no estado de condução de maneira mais rápida. No ponto 0.3V o dispositivo já está conduzindo corrente, podemos observar que esse dispositivo tem um intervalo de condução crescente que vai de 0.3V até o ponto 0.7V, onde em seguida temos uma queda de corrente nesse dispositivo, até chegar no ponto 1.0V.

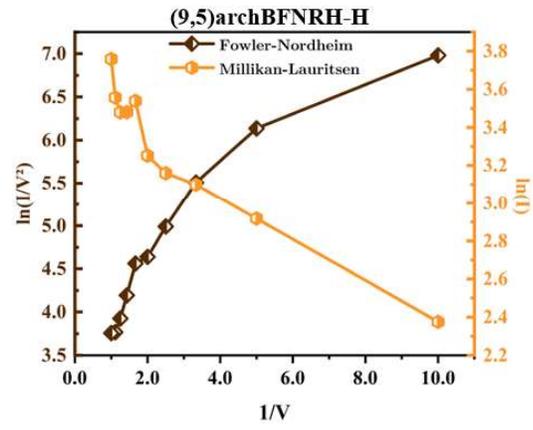
Para os dispositivos  $(9,3)archBFNR-H$ ,  $(9,4)archBFNR-H$  e  $(9,5)archBFNR-H$  podemos ver que esses três dispositivos já apresentam características metálicas, onde todos eles já conduzem corrente após o ponto 0.1V, conforme podemos observar nos gráficos da estrutura de bandas apresentados na figura 4.27. Percebemos que ao aumentarmos a largura desse dispositivo ele teve mudanças no seu comportamento saindo de um material com características semiconductor e indo para um material com características metálicas.

Estes resultados nos mostram que esses nanodispositivos possuem características que se assemelham a de um diodo, para os intervalos de tensão observados, para isso podemos também observar as curvas de FN e ML, onde indicam que o transporte eletrônico nesses dispositivos também ocorre por tunelamento direto, onde as curvas de FN da figura 4.29  $(9,1)archBFNR-H$  se comportam de forma logarítmica, já para a figura 4.29  $(9,2)archBFNR-H$

e  $(9,3)archBFNR-H$ , percebemos que um ponto inflexão, justamente indicando essa inflexão que ocorre no gráfico da corrente na figura 4.28  $(9,2)archBFNR-H$  e  $(9,3)archBFNR-H$ , para os dispositivos  $(9,4)archBFNR-H$  e  $(9,5)archBFNR-H$ , percebemos uma curva logarítmica onde indicam que o transporte eletrônico nesses dispositivos também ocorre por tunelamento direto.

**Figura 4.33:** Gráficos do FN e ML dos cinco dispositivos archBFNRH-H propostos, variando apenas a sua largura.





Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

## 4. Conclusão

Neste trabalho realizamos o estudo teórico das propriedades eletrônicas de um alótropo bidimensional de carbono formado por 8-6-4 anéis chamado de Bifenileno, considerando a sua própria estrutura através da célula unitária apresentada no trabalho e levando em consideração os efeitos de hidrogenação nos topos das estruturas, visando entender o seu comportamento e futuras aplicações tecnológicas para esse alótropo em eletrônica molecular.

Os resultados apresentados mostram que as estruturas do Bifenileno para as bordas na direção zigue-zague (eixo X), apresentam boa condutividade elétrica, visto que a sua corrente está na escala de  $\mu A$  para todos os nanodispositivos proposto. Podemos observar que a sua curva de corrente em relação a tensão aplicada se dá através de uma função logarítmica, que nos lembra o comportamento de transistor tipo FET, para tensões de 0.0V a 1.0V, deste modo estes dispositivos se apresentam como um bom candidato para aplicação de transistores.

Outro ponto de destaque se dá no aumento da intensidade da corrente elétrica e condutância diferencial que os dispositivos sofrem quando aumentamos a sua largura, percebemos que ao aumentar a sua largura o valor da corrente cresce, indicando que esse dispositivo possui excelentes características eletrônicas.

Analisando os resultados quando consideramos as bordas na direção armicher (eixo Y), percebemos agora um comportamento semicondutor para dispositivos com uma largura menor. Porém, notamos que ao aumentarmos a sua largura o gap apresentado na estrutura de bandas indica uma diminuição, tornando o dispositivo mais condutivo de modo que podemos dar aplicações na criação diodos.

Portanto, podemos observar que os materiais a base de Bifenileno aparecem como uma solução alternativa na produção de novos dispositivos que serão aplicados na eletrônica molecular, podendo surgir como um candidato para substituir dispositivos a base de silício.

### 4.1 Perspectivas

Analisar as propriedades eletrônicas do bifenileno e do transporte eletrônico considerando inserir impurezas (um átomo de boro) dentro da célula unitária para descobrir as novas características elétricas que poderão surgir.

## 5. Referências Bibliográficas

- [1] C. B. COLLINS, F. Davanloo, T. J. Lee, H. Park and J. H. You, *J. Vac. Sci. Techhol. B* 11, 1936, (1993)
- [2] WALLACE, P. R. THE Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.*, v 71, n.9, p. 622-634, (1947).
- [3] YOON, M. et al. Polygonization and anomalous graphene interlayer spacing of multi-walled carbon nanofibers. *Phys. Rev. B*, v. 75, p. 165402, (2007).
- [4] KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. V. 318, n. 14, (1985).
- [5] POOLE, C. P. Jr., OWENS, F. J., *Introduction to nanotechnology*, Wileyinterscience, (2003).
- [6] HAMADA, N.; Sawada, S.; *Phys. Ver. Lett.* 1992, 68, (1579).
- [7] IIJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, v. 35, p. 56-58, 1991.
- [8] A. K. GEIM, and K. S. Novoselov, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* 306, 666-69 (2004).
- [9] A. K. GEIM, and K. S. Novoselov, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Nature Materials* 6, 183-91 (2007).
- [10] SANTOS, Júlio César da Silva., *Transporte Eletrônico Em Alotropos De Carbono Analogos Ao Grafeno*, Dissertação – 2018.
- [11] SILVA, Shirsley Joany dos Santos., *Transporte Eletrônico Em Nanodispositivos: Derivado De Fenileno Com Eletrodos De Nanotubo De Carbono E Ponto Quântico Com Estado Ligado De Majorana*, Tese de Doutorado – 2015.
- [12] Y. Liu, G. Wang, Q. Huang, L. Guo and X. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 108, 225505, 2012.
- [13] SHUNHONG, Zhang et al. Penta-graphene: a new carbon allotrope. v. 7, n. 2, p. 191-207, 2015.
- [14] LUO, Yi et al. A First Principles Investigation On The Structural, Mechanical, Electronic, And Catalytic Properties Of Biphenylene. *Scientific reports*, v. 11, n. 1, p. 19008, 2021.

- [15] FAN, Qitang et al. Biphenylene Network: A Nonbenzenoid Carbon Allotrope. *Science*, v. 372, n. 6544, p. 852-856, 2021.
- [16] A. C. M. Carvalho, *Estrutura Eletrônica De Nanotubos De Nitreto De Carbono*. 2004. 167 f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- [17] L. Alcácer, *Introdução à química quântica computacional*. Instituto Superior Técnico (IST Press), 2007.
- [18] F. L. Alves, *Computação quântica: fundamentos físicos e perspectivas*. 2003. 64 f. Monografia (Bacharelado em Ciências da Computação), Graduação em Ciências da Computação, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.
- [19] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457, 1927.
- [20] P. Atkins, J. de Paula, R. Friedman, *Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry*, Oxford University Press, 2009.
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864, 1964.
- [22] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133, 1965.
- [23] Atomistix ToolKit version 2017.2, QuantumWise A/S ([www.quantumwise.com](http://www.quantumwise.com)).
- [24] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Física do Estado Sólido* (Cengage Learning, São Paulo, 2011)
- [25] D. A. B. Ardilha, *Acoplamento Entre Estados De Borda E Suas Assinaturas Em Anéis Quânticos E Nanofitas De Grafeno*. UNICAMP: Campinas. 105f. Tese (Doutor em Ciências) – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2011.
- [26] C.M. Nascimento, *Transporte Eletrônico Em Nanofitas De Grafeno Sob A Influência De Fatores Externos, Via Primeiros Princípios*. Belém: UFPA. 70f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.
- [27] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, “The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation”. *Journal of Physisc: Condensed Matter*. 14, p. 2745-2780, 2002.