



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ  
CAMPUS CORRENTE  
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA**

**CARLOS HENRIQUE DE OLIVEIRA CUNHA**

**ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS  
DAS NANOFITAS DE GRAFENO DE BORDAS ZIGZAG PURAS E HÍBRIDAS**

**CORRENTE - PI**

**2023**

CARLOS HENRIQUE DE OLIVEIRA CUNHA

ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DAS  
NANOFITAS DE GRAFENO DE BORDAS ZIGZAG PURAS E HÍBRIDAS

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia)  
apresentado como exigência parcial para  
obtenção do diploma do Curso de Licenciatura  
em Física do Instituto Federal de Educação,  
Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Corrente.

Orientador: Prof. Dr. Fabrício M. de  
Vasconcelos.

Coorientador: Prof. Dr. Kleyton Janio Kamêlo

CORRENTE-PI

2023

---

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD**

---

Cunha, Carlos Henrique de Oliveira

C972e      Estudo teórico computacional das propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno de bordas Zigzag puras e híbridas / Carlos Henrique de Oliveira Cunha. - 2023.  
35 p.: il. p&b.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Corrente, 2023.

Orientador : Prof Dr. Fabrício M. de Vasconcelos.

Coorientador : Prof Dr. Kleyton Janio Kamêlo.

1. Física - estudo e ensino. 2. Nanotecnologia. 3. Nanofitas de Grafeno. 4. Método Tight Binding. I.Título.

CDD - 530

---

**Elaborado por Tefischer Huanderson Soares e Sousa CRB 3/1251**

CARLOS HENRIQUE DE OLIVEIRA CUNHA

ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DAS  
NANOFITAS DE GRAFENO DE BORDAS ZIGZAG PURAS E HÍBRIDAS

Trabalho de Conclusão de Curso  
(monografia) apresentado como  
exigência parcial para obtenção  
do diploma do Curso de  
licenciatura plena em Física do  
Instituto Federal de Educação,  
Ciência e Tecnologia do Piauí,  
Campus Corrente.

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Fabrício Moraes de Vasconcelos (Orientador)  
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

---

Prof. Dr. Kleyton Janio Kamêlo (Coorientador)  
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

---

Prof. Dr. Francisco Ronan Viana Araújo  
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

---

Prof. Me. Anderson Gomes Vieira  
Instituto Federal do Maranhão (IFMA)

.

Aos pais, amigos e professores.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos os professores e servidores do IFPI do Campus Corrente, pois todos tiveram sua parcela de contribuição para que a conclusão do meu curso fosse possível. Gostaria de agradecer a Deus, por toda sabedoria dada a mim durante esses mais de quatro anos, que sem dúvidas, foram os mais desafiadores dos meus 24 anos de vida.

Agradeço enormemente aos meus pais pelo suporte e, principalmente, pelos conselhos, pois tenho total consciência de que sem eles nada disso teria se tornado realidade. Agradeço também aos meus irmãos pela paciência e amizade comigo, a vocês o meu muito obrigado. Agradeço também a minha namorada Maria Elza, que durante todo o curso esteve ao meu lado, como colega e como companheira. Serei eternamente grato.

Jamais poderia deixar de agradecer aos ótimos professores que tive durante esse tempo da minha vida. Minha eterna gratidão a todos. Agradeço especialmente o professor Fabrício Vasconcelos, meu orientador, que se disponibilizou espontaneamente e de muito boa vontade a me acompanhar nessa etapa da minha vida acadêmica. Agradeço também o professor Kleyton Janio, meu coorientador, e à Professora Karine Santos, coordenadora do curso de Licenciatura em Física do campus Corrente, um agradecimento especial por todos os conselhos e puxões de orelha, se hoje estou aqui, devo muito à você.

## RESUMO

No presente trabalho obtivemos as propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno de borda *zigzag* puras e híbridas. Para este fim, foi utilizado o método Tight Binding (TB), ligação forte – em tradução livre, que é largamente estudado e aplicado pela comunidade científica na resolução de problemas de natureza quântica, com aplicações importantes para a nanotecnologia. Primeiramente, apresentamos a nanociência e a nanotecnologia como as áreas de estudo e de técnicas de manipulação dos materiais em escala nanométrica, respectivamente. Em seguida, discorremos sobre as limitações físicas que a eletrônica base de Silício vem apresentado em diversas aplicações tecnológicas atualmente e apresentamos um possível material a base de Carbono, que vem sendo amplamente estudado e apontado pela comunidade científica como o possível substituto do Silício, em eletrônica básica. Logo após, apresentamos algumas estruturas constituídas de átomos de carbono, denominadas alótropos de carbono, onde daremos mais destaque ao grafeno e as nanofitas de grafeno que são os objetos de pesquisa deste trabalho. Por fim, demonstraremos as propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno de borda *zigzag* puras e híbridas e a viabilidade do método TB, seguido das conclusões gerais.

**Palavras-chaves:** Nanotecnologia; Método Tight Binding; Nanofitas de Grafeno.

## ABSTRACT

In the present work we obtained the electronic properties of pure and hybrid zigzag edge graphene nanoribbons. For this purpose, the Tight Binding (TB) method was used, which is widely studied and applied by the scientific community in solving problems of a quantum nature, with important applications for nanotechnology. First, we present nanoscience and nanotechnology as areas of study and techniques for manipulating materials at the nanometric scale, respectively. Then, we discuss the physical limitations that silicon-based electronics has been presenting in several technological applications today and we present a possible material based on carbon, which has been widely studied and pointed out by the scientific community as a possible substitute for silicon in electronics. basic. Soon after, we present some structures made up of carbon atoms, called carbon allotropes, where we will give more emphasis to graphene and graphene nanoribbons that are the research objects of this work. Finally, we will demonstrate the electronic properties of pure and hybrid zigzag-edge graphene nanoribbons and the feasibility of the TB method, followed by general conclusions.

**Keywords:** Nanotechnology; Tight Binding method; Graphene Nanoribbons.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1- Alótropos de carbono sintéticos sendo eles: A) grafeno, B) fulereno e C) nanotubo
- Figura 2.2: Grafeno derivado do grafite
- Figura 2.3: Grafite contendo camadas de grafeno separadas pela ligação de van der Waals
- Figura 2.4: Rede *honeycomb* como arranjo de duas redes superpostas A e B (vermelho e Azul)
- Figura 2.5: Forma planar de carbono (grafeno) infinito em suas dimensões
- Figura 2.6: Forma planar de carbono (grafeno) infinito em suas dimensões
- Figura 2.7: Célula unitária do grafeno
- Figura 2.8: Vetores primitivos da rede direta do grafeno  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$
- Figura 2.9: Vetores da rede recíproca e a primeira zona Brillouin
- Figura 2.10: Estruturas das bandas do grafeno
- Figura 2.11: Nanofita de grafeno finita na direção L
- Figura 3.1: Rede de bravais 3D
- Figura 3.2: Célula de Wigner-Seitz destacada em uma rede de bravais qualquer
- Figura 3.3: Periodicidade dos íons e do potencial
- Figura 3.4: A) Célula de Wigner-Seitz na rede direta. B) Célula de Wigner-Seitz na rede recíproca, definida como Zona de Brillouin
- Figura 3.5: Representação esquemática dos primeiro, segundo e terceiro vizinhos na estrutura grafitica de borda armchair, assim como as interações correspondentes.
- Figura: 4.1: Folhas em uma rede *honeycomb* a) formada por átomos de carbono e b) formada por átomos de boro de nitrogênio
- Figura 4.2: Cortes na folha de grafeno pura
- Figura 4.3: Corte feito na folha híbrida
- Figura 4.4: Largura da nanofita de grafeno com borda do tipo *zigzag*
- Figura 4.5: Bandas de energia das nanofitas de grafeno puras pelo método TB
- Figura 4.6: Bandas de energia das nanofitas híbridas pelo método TB
- Figura 4.7: Bandas de energia das nanofitas de grafeno híbridas pelo método DFT
- Figura 4.8: Bandas de energia das nanofitas de grafeno pura pelo método DFT

## SUMÁRIO

|          |                                                                                                                             |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                                     | <b>12</b> |
| <b>2</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>                                                                                          | <b>14</b> |
| <b>3</b> | <b>METODOLOGIA .....</b>                                                                                                    | <b>21</b> |
| 3.1      | REDE DE BRAVAIS.....                                                                                                        | 22        |
| 3.2      | REDE RECÍPROCA.....                                                                                                         | 23        |
| 3.3      | EQUAÇÃO DE SCHRODINGER E POTENCIAL PERIÓDICO....                                                                            | 24        |
| 3.4      | MÉTODO TIGHT-BINDING.....                                                                                                   | 26        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>                                                                                         | <b>28</b> |
| 4.1      | ESTRUTURAS ESTUDADAS.....                                                                                                   | 28        |
| 4.2      | PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....                                                                                               | 31        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÃO.....</b>                                                                                                       | <b>33</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                                                     | <b>35</b> |
|          | <b>APÊNDICE A – PARTE DO PROGRAMA EM FORTRAN USADO PARA OS<br/>CÁLCULOS DAS NANOFITAS DE GRAFENO PURAS .....</b>            | <b>37</b> |
|          | <b>APÊNDICE B - PARTE DO PROGRAMA EM FORTRAN USADO PARA OS<br/>CONSTRUIR AS NANOFITAS DE GRAFENO PURAS E HÍBRIDAS .....</b> | <b>39</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Em 1959, Richard Feynman, em uma palestra no encontro anual da American Physical Society, expôs seus pensamentos acerca da manipulação de objetos em pequena escala, com base nisso, ele sugeriu que no futuro seria possível ter uma tecnologia capaz de construir “nano-objetos”, organizando átomo à átomo, molécula à molécula, essa nova ciência ganharia o nome de nanociência (SCHULZ, 2008). A nanociência é a área que estuda as habilidades de manipular átomos e moléculas individualmente para produzir materiais nanoestruturados e micro-objetos com aplicações no mundo real (SCHULZ, 2008). E, dentro disso, temos a nanotecnologia, que pode ser entendida como o conjunto de técnicas e atividades de manipulação dos materiais em escala nanométrica. De maneira genérica, a nanotecnologia busca estudar os efeitos de manipulações de materiais cujos tamanhos correspondem a ordens de grandezas muito pequenas, mais especificamente da escala “nano”. Este termo é utilizado para se referir a unidades de medidas, onde temos, por exemplo, o nanômetro, que equivale a um bilionésimo de um metro.

Um dos fatores direcionadores do avanço da tecnologia pode ser percebido pela miniaturização dos dispositivos eletrônicos que integram um computador. Ao comparar com os seus predecessores, os computadores modernos possuem um tamanho muito inferior, além de um poder de processamento de dados extremamente maior. A ideia de miniaturização pode, portanto, ser associada ao avanço da tecnologia.

O Silício, elemento químico encontrado com relativa abundância na natureza, é o constituinte básico na fabricação dos dispositivos atuais. Porém, é largamente apontado na literatura que a miniaturização dos dispositivos que tem este elemento como base possui um limite, e que, quando ultrapassado, impossibilitaria sua aplicação como material base (ASGHAR, HUMAIRA, HASSAN, 2010). Esta tendência é decorrente de fenômenos quânticos de sobreposição quântica, que se manifestam mais acentuadamente à medida que alcança escalas cada vez menores (ASGHAR, HUMAIRA, HASSAN, 2010). Dado o exposto, a comunidade científica tem protagonizado uma verdadeira corrida pela busca de novos materiais que possam substituir o Silício, permitindo uma continuidade no processo de miniaturização.

Dentre os possíveis materiais, as nanoestruturas de Carbono mostram-se consistentes para este propósito, de modo que houve, nos últimos anos, um exponencial aumento nos estudos destas estruturas (NOORDEN, 2011). O grafite e o diamante já eram estruturas a base de carbono conhecidas, no entanto, nos últimos anos novas estruturas foram obtidas, por exemplo, fulereno (KROTO, 1985), nanotubos (IIJIMA, 1991) e grafeno (NOVOSELOV, 2004).

O Grafeno, uma das estruturas apresentadas no parágrafo anterior, é um forte candidato a aplicações em Nanotecnologia. Ele pode ser definido como um material bidimensional, formado por átomos de Carbono organizados em hexágonos regulares, de modo que cada átomo ocupa um de seus vértices (NOVOSELOV, 2004). Este sistema foi primeiro isolado experimentalmente por Geim e Novoselov em 2004, através de um método de esfoliação simples, usando fitas adesivas para isolar uma única camada do Grafite (NOVOSELOV, 2004). Tal feito permitiu a láurea para os pesquisadores no Nobel em Física de 2010. Este material apresenta diversas propriedades interessantes para a Nanoeletrônica, como alta mobilidade eletrônica e baixa resistência de contato (NOVOSELOV, 2004), e tem sido intensamente estudado pela comunidade científica, de modo que a quantidade de pesquisas direcionadas a este sistema tem crescido significativamente na última década.

Apesar das propriedades interessantes para sua aplicação, o Grafeno é um semicondutor de gap nulo (NETO, 2009). Esta característica limita sua aplicabilidade, já que tem por significado que o transporte de carga eletrônica ocorre para qualquer intervalo de energia, impossibilitando o controle da corrente eletrônica (PALMA, 2011). Assim, diversas são as possibilidades de modificações que podem ser empreendidas para se contornar esta limitação, dentre elas (e a que conduzirá a execução desta pesquisa), o “corte” do Grafeno, que estabelece uma direção finita na estrutura.

Esta modificação determina as Nanofitas de Grafeno (GNRs – do inglês Graphene Nanoribbons), que dependendo da maneira como este “corte” ocorre, pode-se formar dois tipos de estruturas com diferentes bordas, as de borda armchair (AGNR) e zigzag (ZGNR). Cada qual exibindo diferentes propriedades eletrônicas. Com base nisso, o presente trabalho obteve as propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno de borda zigzag puras e híbridas com diferentes larguras.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As evoluções tecnológicas das quais presenciamos e usufruímos diariamente estão intimamente ligadas aos estudos feitos sobre os materiais químicos presentes na natureza. O silício, material presente na tabela periódica como já mencionado neste trabalho, foi por muitos anos matéria-prima para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos como computadores, tablets e aparelhos celulares (ASGHAR, HUMAIRA, HASSAN, 2010). Apesar das diversas semelhanças, esses aparelhos passaram por mudanças no decorrer dos anos, principalmente em seu tamanho, que foi consideravelmente reduzido. Esse processo de miniaturização tem trazido melhorias principalmente no poder de processamento de dados, que se tornou muito maior (ASGHAR, HUMAIRA, HASSAN, 2010).

Em contrapartida, isso vem trazendo algumas dificuldades, por exemplo, na fabricação dos processadores de dados, peça fundamental para o bom funcionamento desses dispositivos. Os processadores são compostos por uma grande quantidade de transistores, e essa quantidade vem aumentando ainda mais em decorrência desse processo de miniaturização, no entanto, o empacotamento de uma quantidade cada vez maior de transistores está chegando no seu limite físico (ASGHAR, HUMAIRA, HASSAN, 2010).

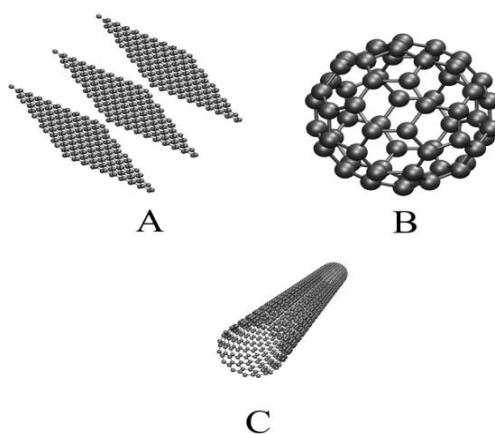
Diante do exposto, a comunidade científica tem protagonizado uma verdadeira corrida para encontrar um material que apresentasse as características necessárias para que pudesse ser aplicado em eletrônica, dando continuidade ao processo de desenvolvimento tecnológico. O carbono, elemento químico já conhecido e abundante na natureza, se mostrou depois de diversas observações, um material que apresentava atributos interessantes para este fim, uma vez que faz parte de diversos sistemas orgânicos e inorgânicos e possui diversas aplicações e pesquisas de fronteira (NOORDEN, 2011). O elemento químico carbono possui 6 elétrons, os quais se distribuem no estado fundamental de acordo com a distribuição  $1s^2 2s^2 2p^2$ , sendo os orbitais  $2s$  e  $2p$  o local onde estão distribuídos os elétrons da camada de valência. Na natureza, os materiais a base de carbono são formados por hibridização dos orbitais  $s$  e  $p$  dos átomos que os constituem. A hibridização do carbono nada mais é que uma combinação linear de um orbital  $|s\rangle$  com os orbitais do tipo  $|p\rangle$ , isto é,  $|p^x\rangle$ ,  $|p^y\rangle$ ,  $|p^z\rangle$ , e isso leva o sistema a um estado de menor energia. Essas combinações que acabamos de citar levam o nome de hibridizações  $sp^n$ , onde  $n$  é o número que vai depender de quantos orbitais  $|p\rangle$  são misturados ao  $|s\rangle$ .

Dentre os materiais formados pelo carbono, o grafite (ver figura 2.1 (a)), e o diamante, ambos em um arranjo tridimensional, já são amplamente estudados (MORAIS DE VASCONCELOS, 2014). No entanto, em decorrência de todos os estudos feitos sobre o carbono, algumas outras estruturas, contendo diferentes variações em suas dimensões, foram descobertas, e essas estruturas à base de carbono são conhecidas como os alótropos de carbono.

Em 1985, foi observada em experimentos uma estrutura estável que possui uma forma esférica, denominada fulereno (ver figura 2.1 (b)). Ela é constituída por átomos de carbono dispostos em um arranjo hexagonal e pentagonal (MORAIS DE VASCONCELOS, 2014). Anos após, em 1991, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram observados pela primeira vez, já a sua variação de parede simples (ver figura 2.1 (c)) só foi observado em 1993. Essa estrutura pode ser imaginada como o enrolamento de uma única folha de carbono de uma das camadas do grafite (MORAIS DE VASCONCELOS, 2014). Um grande marco na ciência do carbono se deu com a obtenção do grafeno.

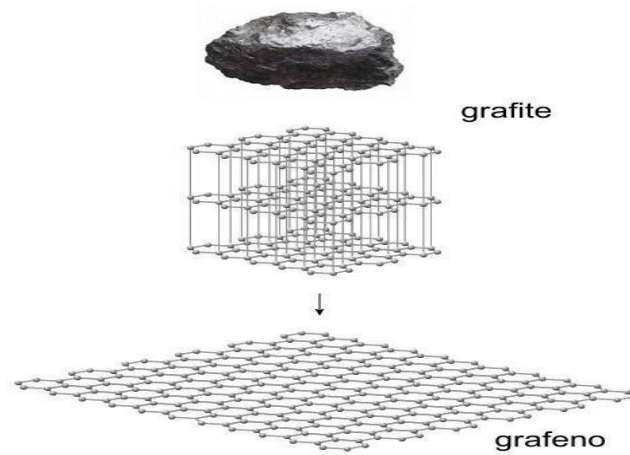
Ele foi obtido experimentalmente em 2004 por Geim e Novoselov, através de uma esfoliação mecânica do grafite (ver figura 2.2 (a)). Ele apresenta uma estrutura plana, bidimensional e infinita nas duas dimensões, com átomos de carbono distribuídos em arranjos hexagonais (MORAIS DE VASCONCELOS, 2014). Podemos dizer que o grafite é formado por uma superposição de plana das “folhas” do grafeno (ver figura 2.3), onde os planos têm seus vizinhos ligados pela ligação de van der Waals (CESAR SILVA, 2014).

Figura 2.1: Alótropos de carbono sintéticos, sendo eles: A) Grafeno, B) Fulereno e C) Nanotubo.



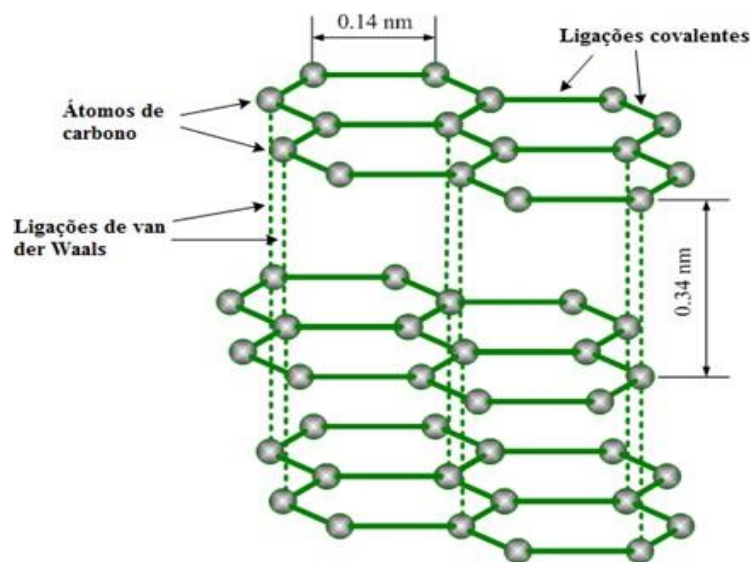
Fonte: (VASCONCELOS, 2014).

Figura 2.2: Grafeno derivado do grafite.



Fonte: (DE SOUZA MELO, 2015).

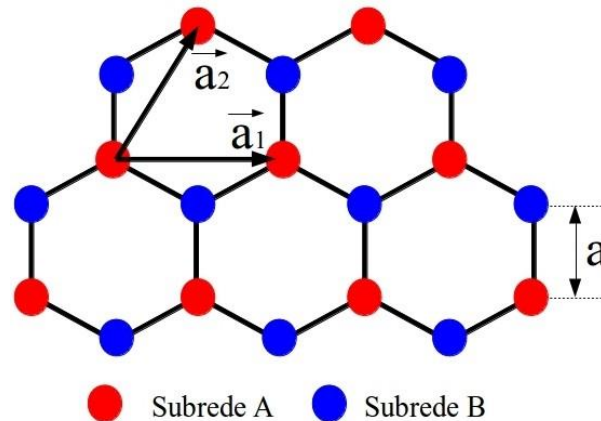
Figura 2.3: Grafite contendo camadas de grafeno separadas e ligadas por meio de interações de van der Waals.



Fonte: (DE SOUZA MELO, 2015).

O grafeno, material já mencionado, é objeto base de estudo deste trabalho. Ele é uma estrutura plana, organizada de forma hexagonal por seis átomos de carbono com hibridização do tipo  $sp^2$ , arranjadas em uma rede *honeycomb* (ver figura 2.4), onde as posições atômicas não pode ser considerada uma rede de bravais, por não apresentar equivalência entre os sítios vizinhos. Porém, esse tipo de rede pode ser representada como um arranjo superposto de duas redes triangulares, ou como uma rede triangular com dois átomos na base (CESAR SILVA, 2014).

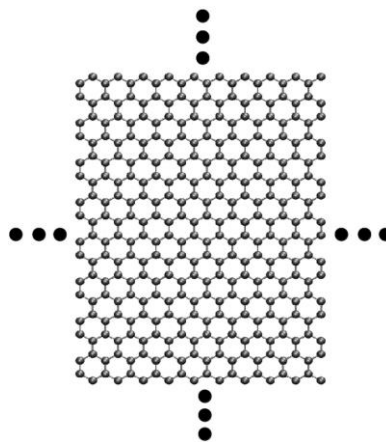
Figura 2.4: Rede *honeycomb* como um arranjo de duas redes superpostas A e B (vermelho e Azul).



Fonte: (CESAR SILVA, 2014).

Diferente do grafite, que se trata de um material tridimensional, o grafeno possui apenas duas dimensões, e é infinito em ambas, como mostrado na figura 2.5.

Figura 2.5: forma planar de carbono (grafeno) infinito em suas dimensões



Fonte: (VASCONCELOS, 2014).

Historicamente, o grafeno tem sido o ponto inicial de estudo acerca de outros alótropos de carbono como os nanotubos e os fulerenos. Visto isso, é importante salientar que bem antes de sua descoberta experimental, o grafeno já era alvo de diversos estudos teóricos (CESAR SILVA, 2014), onde foram reveladas características importantes, por exemplo, propriedades eletrônicas e geométricas. Por conta do arranjo simétrico dos átomos de carbono, o grafeno pode ser considerado um sólido cristalino, exibindo assim, uma célula unitária que se repete em toda a sua extensão no espaço (ver figura 2.6).

Figura 2.6: Célula unitária do grafeno.

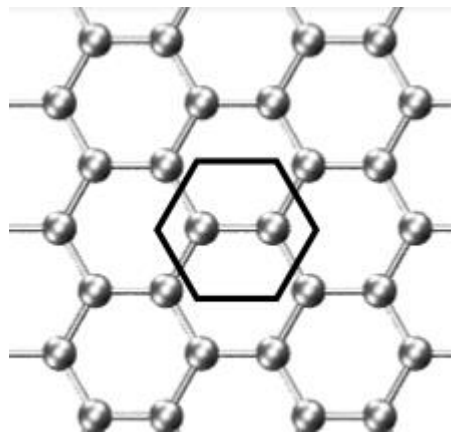
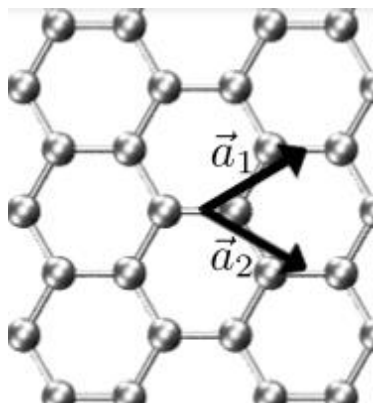


Figura 2.7: Vetores primitivos do grafeno:  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ .



Na figura 2.7, são ilustrados os vetores primitivos ( $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ ) da rede direta do grafeno, e seus módulos dependem da distância entre átomos de carbono do material. Os seus módulos são dados por:

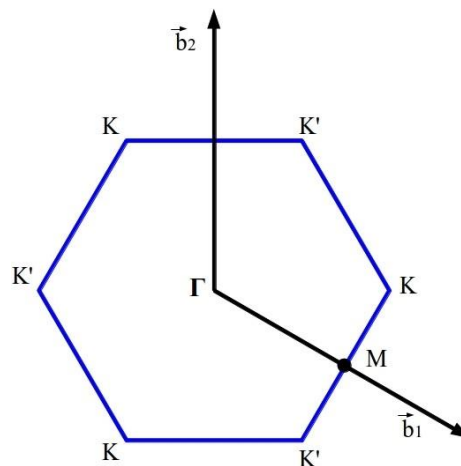
$$|\mathbf{a}_1| = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad |\mathbf{a}_2| = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3})$$

onde a constante “a” é a distancia carbono-carbono  $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ . A partir de  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  pode-se encontrar os vetores da rede recíproca do grafeno, definidos da seguinte forma:

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

A figura 2.8 ilustra os vetores da rede recíproca do grafeno, a primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria.

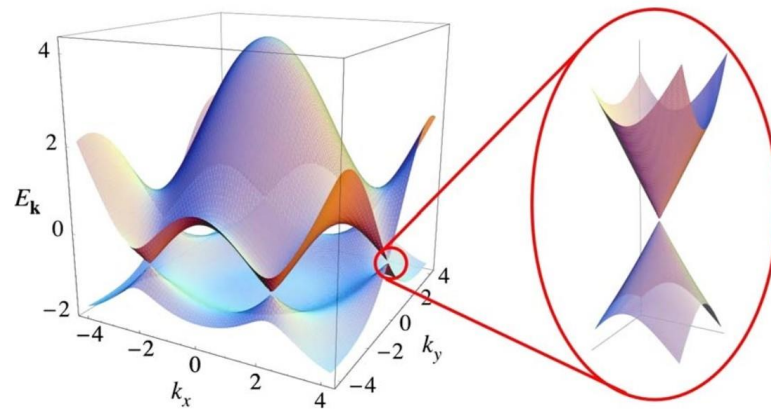
Figura 2.8: Vetores da rede recíproca e a primeira zona Brillouin Fonte: (CESAR SILVA, 2014)



(CESAR SILVA, 2014)

Diante das propriedades importantes observadas no grafeno para a aplicabilidade tecnológica, existem ainda impasses para que isso aconteça, e um desses problemas é que o grafeno é um semicondutor de gap nulo (ver figura 2.9) e não é semicondutor à temperatura ambiente. Possuir um gap de energia não nulo entre suas bandas é requisito fundamental para que um determinado material possa vir ser utilizado em aplicações tecnológicas, pois através disso, é possível controlar suas propriedades eletrônicas (CRISTINA AMORIM, DIAS DE SOUZA, 2008)

Figura 2.9: Estruturas das bandas do grafeno

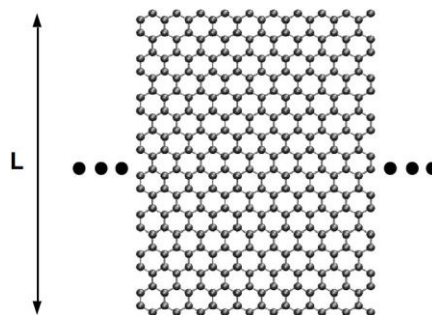


Fonte: (CESAR SILVA, 2014)

Na figura 2.9, são ilustradas as bandas de valência e condução do grafeno na primeira zona de Brillouin, e em destaque é apresentado os chamados cones de Dirac, que apresenta uma dispersão linear de energia das bandas de valência e condução, próximo do vértice da primeira zona de Brillouin. Como destacado, essas bandas se tocam nos vértices da zona, demonstrando o caráter não semicondutor da estrutura. Isso reitera o que foi dito anteriormente sobre o grafeno não possuir gap de energia em sua estrutura.

A literatura aponta alguns métodos para contornar essa situação, como por exemplo, a obtenção de uma estrutura de grafeno com direções infinitas, ao longo de uma dimensão, e finitas em outra (ver figura 2.10), conhecidas como as nanofitas de grafeno (ou *GNRs*, do inglês *graphene nanoribbons*).

Figura 2.10: nanofita de grafeno finita na direção L.



Fonte: (VASCONCELOS, 2014).

A geometria de bordas estuda das GNRs estão classificadas de acordo com a organização de seus átomos de carbono, que formam linhas denominadas como *zigzag* e *armchair*. A geometria das bordas, a restrição em dimensão da estrutura e a largura da nanofita impõem mudanças significativas nas propriedades eletrônicas do grafeno, que é o objeto de estudo deste trabalho.

### 3. METODOLOGIA

A Física do Estado Sólido, que incorpora conceitos da Mecânica Quântica e do Eletromagnetismo Clássico, representa o ponto de partida teórico para se entender várias propriedades da matéria. Na Mecânica Quântica, a idéia de quantização da energia, primeiro formulada por Max Planck, em 1900, na resolução de um problema que ficou conhecido como catástrofe do ultravioleta (SCHULZ, 2008), oferece um dos princípios fundamentais para a determinação das energias acessíveis de um sistema atômico.

Estas energias são obtidas através da solução da equação de Schrödinger (SCHULZ, 2008). O único sistema atômico que pode ser resolvido analiticamente é o átomo de Hidrogênio, isto se deve ao fato de que, neste caso, o átomo é constituído de um próton e um elétron, tratando-se, portanto, de um sistema de dois corpos. Para sistemas com mais de dois corpos, as equações fundamentais que regem as dinâmicas das partículas, em geral, não podem ser desacopladas, o que impossibilita a solução analítica (PISANI, CHAN, MONTANARI, HARRISON, 2007). Deste modo, a solução passa a ser possível apenas numericamente, fazendo uso de códigos computacionais.

Em paralelo, a física do estado sólido ganhou bastante notoriedade na descrição dos sólidos cristalinos. Um importante marco para o desenvolvimento da mesma foi a descoberta do raio X. Sua principal finalidade reside na determinação da estrutura geométrica da matéria. Em particular, os sólidos cristalinos (que categorizam os sistemas físicos que serão investigados no decorrer da execução desta pesquisa), um dos estados que a matéria pode assumir, podem ser definidos como o arranjo de átomos, moléculas ou íons organizados de maneira a formar um padrão periódico (ASHCROFT, 1976). Esta periodicidade implica que tais sistemas podem ser descritos utilizando o conceito de rede de bravais.

#### 3.1 REDE DE BRAVAIS

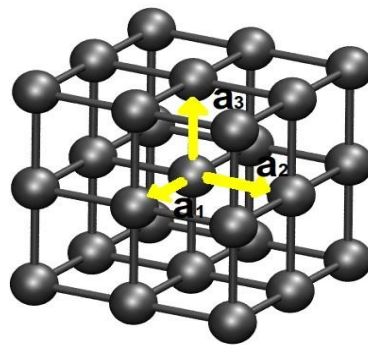
Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos dispostos regularmente no espaço tal que qualquer ponto desta rede pode ser localizado por um vetor do tipo:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são números inteiros e  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são chamados vetores primitivos, ou seja, são vetores que expandem o sistema cristalino a partir de uma única célula básica (ASHCROFT, 1976).

Tal formalismo é de fundamental importância para entender algumas das propriedades da matéria, como por exemplo, o fato de que o diamante e o grafite, duas estruturas constituídas dos mesmos átomos (carbono), podem assumir propriedades tão opostas quanto à durabilidade. Isto se deve também ao fato de como estes átomos se organizam na estrutura – sob a perspectiva de diferentes redes de Bravais. Na figura 3.1, podemos ver um exemplo de rede de Bravais tridimensional, onde é apresentado um arranjo conhecido como rede cúbica simples.

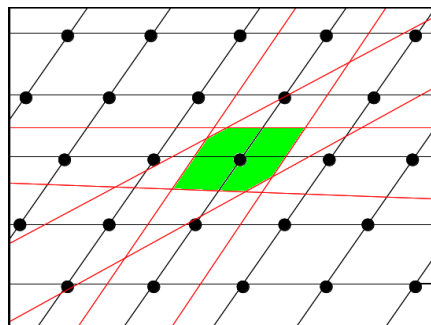
Figura 3.1: Rede de Bravais 3D.



Fonte: (VASCONCELOS, 2014).

Em Física do estado sólido, podemos determinar a célula primitiva de um dado arranjo de pontos geométricos utilizando o conceito de célula de Wigner-Seitz. Este conceito é de extrema importância, pois através dele podemos comprovar a simetria do sistema cristalino. Na figura 3.2, é ilustrada a célula de Wigner-Seitz em uma rede Bravais bidimensional genérica.

Figura 3.2: Célula de Wigner-Seitz destacada em uma rede de Bravais genérica.



Fonte: (VASCONCELOS, 2014).

Outro conceito importante, e que se relaciona matematicamente às redes de Bravais, é o de rede recíproca. Esta considera o espaço dos momentos  $\mathbf{k}$ , e, assim como reportado antes, carrega a periodicidade do sistema implicitamente. Neste formalismo, o vetor  $\mathbf{k}$  pode ser usado para descrever os estados eletrônicos das estruturas cristalinas. Por definição, uma rede recíproca relacionada a uma determinada rede de Bravais (rede direta) do sistema cristalino deve satisfazer a condição a seguir para todo vetor da rede direta:

$$e^{i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = e^{i \cdot \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{R}')} \quad \text{Eq. 3.2}$$

isto é

$$e^{i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad \text{Eq. 3.3}$$

essa definição se encaixa nas propriedades da rede de Bravais e define a rede recíproca  $K$ , usada para definir os estados eletrônicos das estruturas cristalinas.

A rede recíproca é, portanto, uma rede de Bravais e seus vetores primitivos  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  e  $\mathbf{b}_3$ , podem ser encontrados a partir dos vetores primitivos da rede direta  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$ . Usando a definição  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$  podemos encontrar os vetores da rede recíproca da seguinte forma:

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1} \mathbf{a}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1} \mathbf{a}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1} \mathbf{a}_3$$

### 3.3 EQUAÇÃO DE SCHRODINGER E POTENCIAL PERIÓDICO

Quando se trata de problemas a nível atômico, é necessário resolver a equação de Schrödinger, no entanto em estado sólido o sistema possui elétrons e núcleos como constituintes básicos. Dessa forma, o problema é por natureza um problema de muitos corpos, uma vez que o Hamiltoniano em sua totalidade não terá somente os termos eletrônicos, mas também os termos nucleares (ASHCROFT, 1976). Para contornar esse problema e desacoplar o sistema eletrônico do nuclear, podemos usar um artifício físico chamado aproximação de Born-Oppenheimer. Ela considera os elétrons se movendo de forma independente em relação aos núcleos (ASHCROFT, 1976).

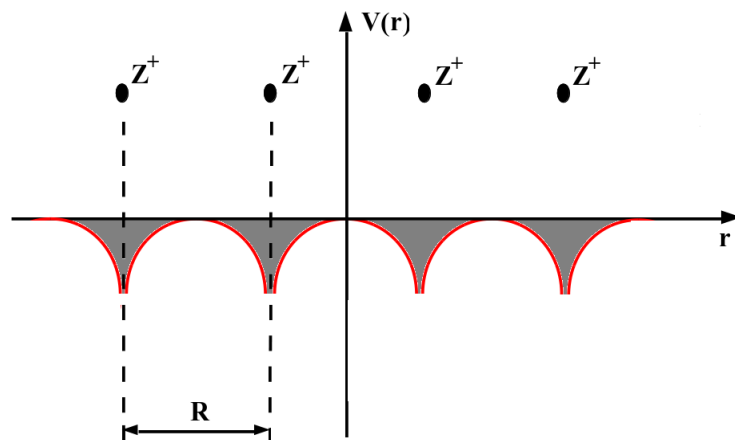
Outra aproximação utilizada, com o objetivo de tornar o Hamiltoniano tratável analiticamente é a aproximação de elétrons independentes, que diferente da anterior, trata do problema eletrônico desconsiderando as interações entre os elétrons, tornando o Hamiltoniano monoelétrônico. Nesta aproximação, as interações são dadas por um potencial efetivo para um elétron, e os autoestados para um determinado elétron disposto periodicamente em uma estrutura cristalina são encontrados através da solução da equação de Schrödinger. Dessa forma, a equação a ser resolvida é:

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi = E\psi. \text{ Eq. 3.4}$$

A periodicidade com que os elétrons ocupam seus lugares no espaço implica em uma periodicidade espacial do potencial (ver figura 3.3). Considerando  $\mathbf{R}$  o vetor da rede, temos que a seguinte periodicidade para o potencial implica em:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}). \text{ Eq. 3.5}$$

Figura 3.3: Periodicidade dos íons e do potencial.



Fonte: (VASCONCELOS, 2014).

O teorema de Bloch faz uso desta periodicidade, das redes apresentadas, para “construir” as funções de onda associadas à solução da equação de Schrödinger. Considere as funções de onda a seguir, onde  $\mathbf{K}$  é o vetor da rede recíproca:

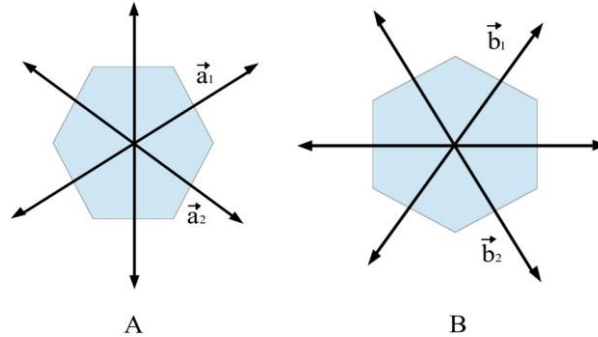
$$|\psi_{\mathbf{K}(\mathbf{R})}| = |\psi_{\mathbf{K}+\mathbf{K}'(\mathbf{R})}|$$

por consequência do teorema de Bloch, essas duas funções podem ser divergentes no máximo por um fator de fase global (ASHCROFT, 1976), isso quer dizer que:

$$|\psi_{\mathbf{K}(\mathbf{R})}|^2 = |\psi_{\mathbf{K}+\mathbf{K}'(\mathbf{R})}|^2 \text{ Eq. 3.6}$$

isto significa que todos os valores de  $\mathbf{k}$  que são fisicamente distinguíveis pertencem a uma única célula unitária da rede recíproca. Esta região é conhecida como *primeira zona de Brillouin* (ASHCROFT, 1976). Ela é a célula de Wigner-Seitz no espaço recíproco. Por exemplo, na figura 3.3 (A) os planos médios dos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  formando a célula de Wigner-Seitz na rede direta, e em na figura 3.3 (B), os planos médios dos vetores  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  formando a primeira zona de Brillouin na rede recíproca.

Figura 3.4: (A) célula de Wigner-Seitz na rede direta. (B) célula de Wigner-Seitz na rede recíproca, definida como a primeira zona de Brillouin.



Fonte: (VASCONCELOS, 2014).

### 3.4 MÉTODO TIGHT-BINDING

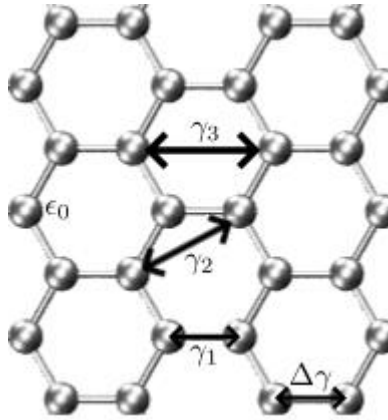
A partir deste ponto, diferentes métodos podem ser empreendidos para resolver a equação de Schrödinger, todos com uma abordagem numérica, haja vista a quantidade de partículas envolvidas no fenômeno. O método Tight-Binding (TB) considera os termos do Hamiltoniano como parâmetros relacionados à geometria da rede. Este método é considerado semi empírico, por acessar os valores dos parâmetros a partir de métodos numéricos mais abrangentes (ab initio), como a teoria do funcional da densidade (DFT – do inglês Density Functional Theory) ou por meios experimentais. Para descrever os estados num cristal, é utilizado um conjunto de funções localizadas sobre os sítios atômicos como base, o método LCAO. Logo, o Hamiltoniano do sistema pode então ser escrito como a soma de duas contribuições:

$$H = \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i| + \sum_{i,j} |i\rangle \gamma_{i,j} \langle j| \quad \text{Eq. 3.7}$$

onde os termos  $\varepsilon_i$  representam as energias de sítio do  $i$ -ésimo átomo e  $\gamma_{i,j}$  representam as integrais de hopping entre os diferentes sítios. As energias de sítio foram consideradas com os seguintes valores  $\varepsilon_i = 0$  eV, 0,28 eV e 4,78 eV, para os átomos de carbono, boro e nitrogênio, respectivamente. Já para as integrais de hopping, foram consideradas até os terceiros vizinhos, numa parametrização com  $\gamma_1 = 3,2$  eV,  $\gamma_2 = 0$  eV e  $\gamma_3 = 0,3$  eV para os átomos de carbono, e somente os primeiros vizinhos, numa parametrização com  $\gamma_1 = 1,95$  eV, para os boro e nitrogênio proposta nas referências (ZHAO, 2010).

Além disso, para um melhor ajuste dos resultados, foi considerado o efeito de borda no “hopping” de primeiro vizinho de 0,2 eV e 0,35 eV, para os sistemas puros e híbridos, respectivamente, e nas energias de sítio, com os valores de 0,01 eV para os átomos de Nitrogênio e 0,38 eV para os átomos de Boro. Estas interações são ilustradas na figura 3.5.

Figura 3.5: Representação esquemática dos primeiro, segundo e terceiro vizinhos na estrutura grafítica de borda armchair, assim como as interações correspondentes.



Inserido neste contexto, o presente projeto tem por objetivo obter e compreender as propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno de borda *zigzag* (ZGNRs) puras e híbridas com diferentes larguras. Estudos como este são fundamentais para possibilitar o uso destas estruturas no desenvolvimento de dispositivos nanoeletrônicos, por exemplo.

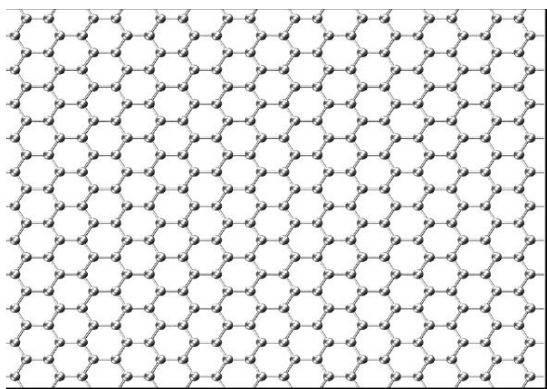
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa parte, nós iremos apresentar os resultados dos estudos feitos na pesquisa. Primeiramente, iremos descrever as estruturas estudadas, logo após, serão apresentadas as propriedades eletrônicas das ZGNRs puras e híbridas e, por fim, serão demonstradas as mudanças dos gaps como função da largura.

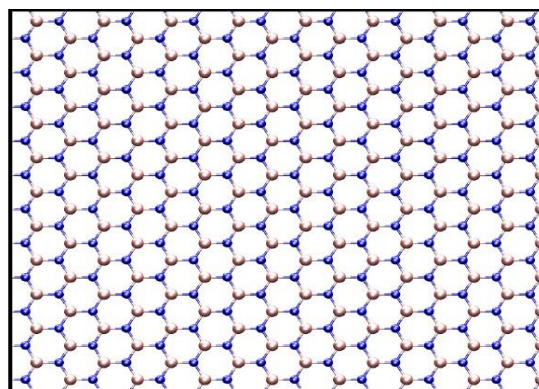
### 4.1 ESTRUTURAS ESTUDADAS

Como já mencionado anteriormente, o objeto de estudo deste trabalho está centrado nas nanoestruturas baseadas no grafeno, onde já foram colocadas suas principais vantagens e desvantagens no que diz respeito a sua aplicabilidade tecnológica. O principal impasse para que isso ocorra, é a característica que o grafeno apresenta de não possuir em sua estrutura de bandas um gap de energia entre as bandas de valência e condução. Diante disso, surgem algumas ideias para contornar tal obstáculo, como a obtenção das nanofitas. Na figura 4.1, são ilustrados os dois sistemas usados como base para a obtenção dessas estruturas. A figura 4.1(a) se refere a folha de grafeno pura, contendo apenas átomos de carbono. Já os sistemas da figura 4.1(b), é a folha de grafeno híbrida, isto é, a simetria hexagonal do grafeno, mas contendo apenas átomos de outros elementos, como o boro e o nitrogênio.

Figura: 4.1: Folhas de grafeno: a) formada por átomos de carbono e b) formada por átomos de boro e nitrogênio.



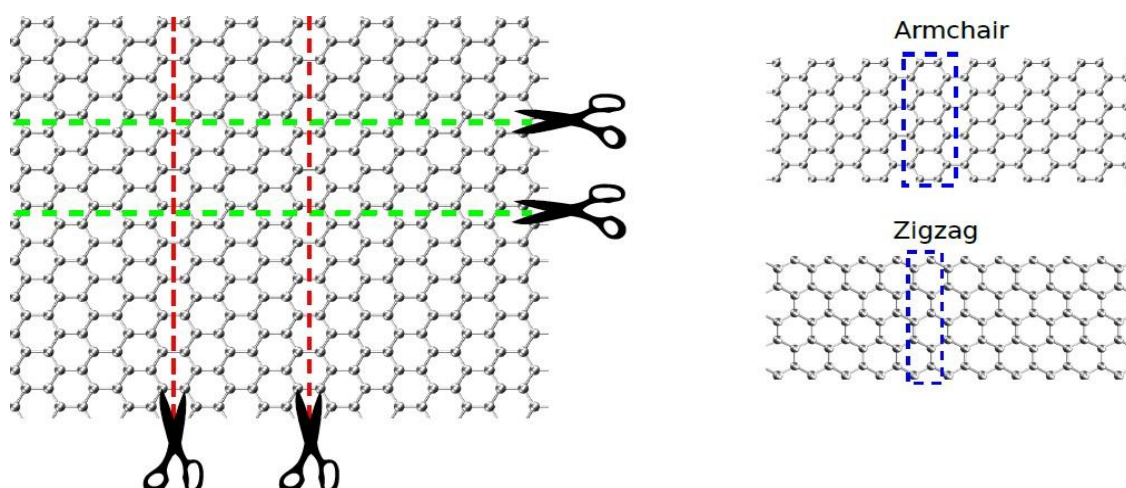
(a)



(b)

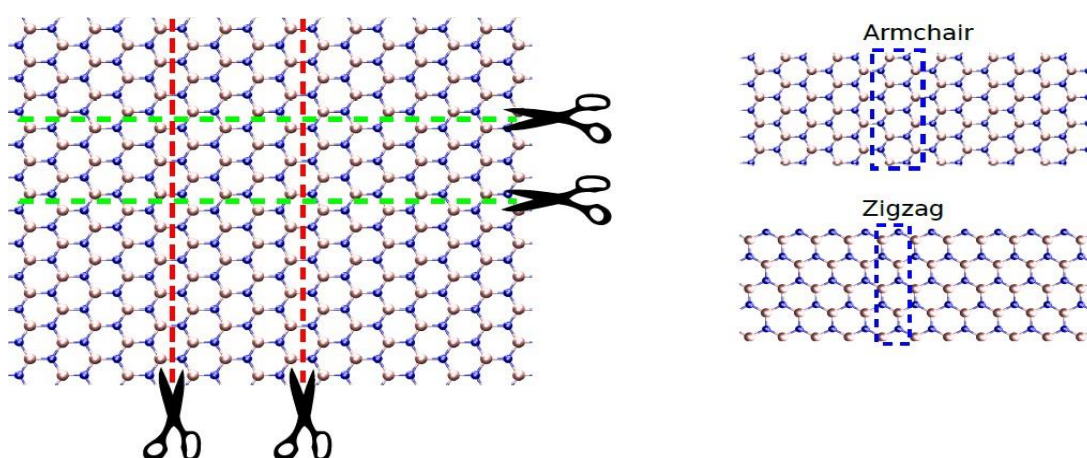
As nanofitas de grafeno são estruturas unidimensionais, que são obtidas da folha do grafeno através de um “corte”. Elas são classificadas de acordo com a organização de seus átomos. Os principais tipos de nanofitas estudadas são aquelas que apresentam suas bordas com geometrias do tipo zigzag e armchair.

Figura 4.2: Cortes na folha de grafeno pura.



Na figura 4.2, temos a ilustração do corte que é feita na folha de grafeno pura para se obter as nanofitas. As linhas pontilhadas na horizontal (cor verde) representam o corte feito para se obter a nanofita do tipo *armchair*, e as linhas pontilhadas na vertical (cor vermelha) representam o corte para se obter a nanofitas *zigzag*.

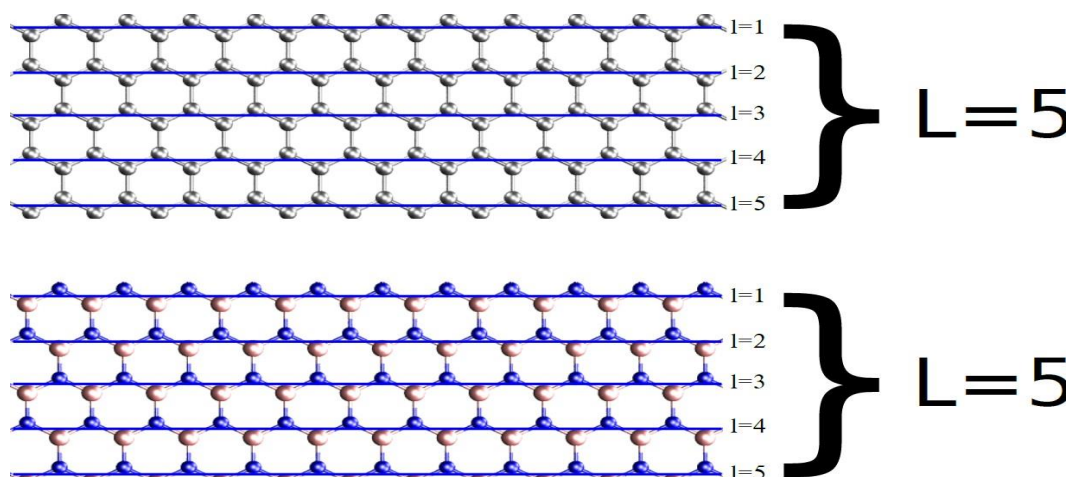
Figura 4.3: Corte feito na folha de grafeno híbrida.



Na figura 4.3, temos a ilustração do corte que é feita na folha de grafeno híbrida para se obter também as nanofitas. Do mesmo modo da figura anterior, as linhas pontilhadas na cor verde representam o corte feito para se obter a nanofita do tipo *armchair*, e as linhas pontilhadas na cor vermelha representam o corte para se obter a nanofitas *zigzag*. Notem que na fig. 4.2 e 4.3 estão representadas as nanofitas ao lado das folhas, nelas os retângulos pontilhados em azul representam as suas células unitárias dos sistemas estudados.

Para se obter as mudanças nas propriedades eletrônicas das nanofitas como de um parâmetro geométrico, nós, sistematicamente, variamos a largura das nanofitas de 3 até 15. Neste sentido, foi definido o parâmetro  $L$  que representa o número de linhas *zigzag* ao longo da direção finita das nanofitas, como ilustrado na figura 4.4. Nela, é ilustrada uma ZGNRs de largura  $L=5$  linhas *zigzag*. Essa largura é também destacada pelas linhas horizontais em azul. No quadro acima é disposta uma ZGNRs formada apenas por átomos de carbono, e no quadro abaixo temos ZGNRs formada apenas por átomos de boro e nitrogênio.

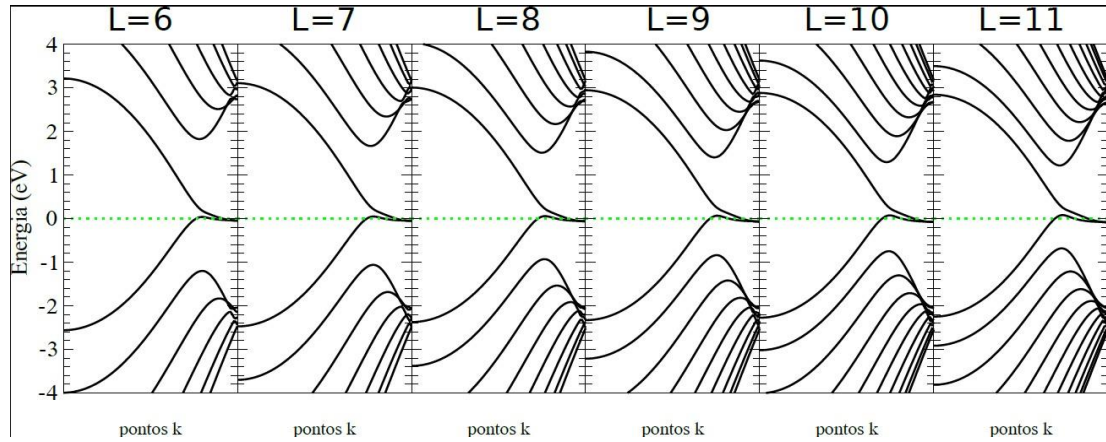
Figura 4.4: Largura da nanofita de grafeno com borda do tipo *zigzag*.



## 4.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

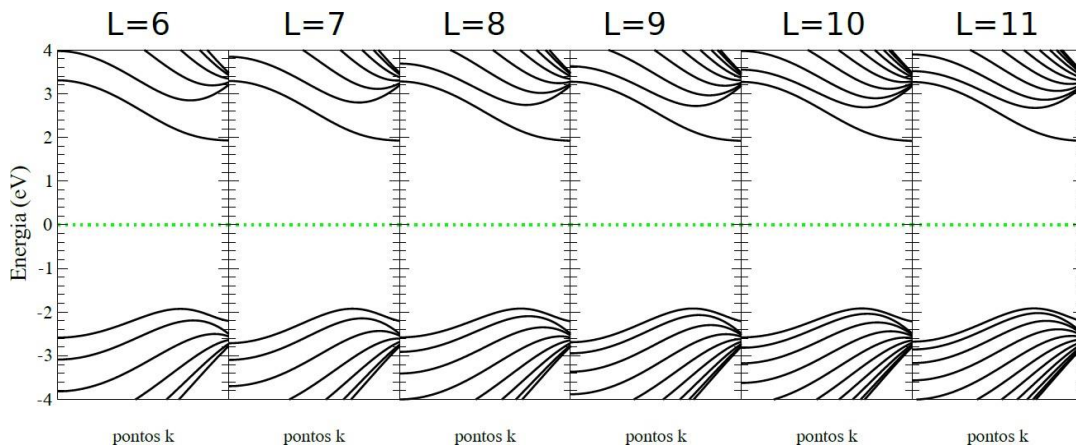
Movendo agora para o estudo das propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno. Na figura 4.5, são representadas seis bandas de energia para diferentes larguras de nanofitas. A largura de cada nanofita é destacada sobre os gráficos.

Figura 4.5: Bandas de energia das nanofitas de grafeno puras fazendo uso do método TB.



A figura 4.5 demonstra que à medida que variamos a largura da nanofita, isto é,  $L$  indode 6 a 11, as propriedades eletrônicas dos nanofitas são mantidas praticamente inalteradas. Nonível de Fermi (linha verde pontilhada), duas bandas se tocam e se mantêm em contato até o limite do caminho de alta simetria, demonstrando um sistema com característica metálica e com pouca influencia da distância entre as bordas. Essa banda *flat* impõe uma alta densidade de estados próximos ao nível de Fermi provocando uma alta instabilidade no sistema, que é removida pelo mecanismo de polarização de spin. Esse mecanismo é amplamente reportadona literatura, mas que não é o escopo deste trabalho. Passaremos agora para o caso em que as nanofitas possuem em sua estrutura átomos de boro e nitrogênio (ver figura 4.6).

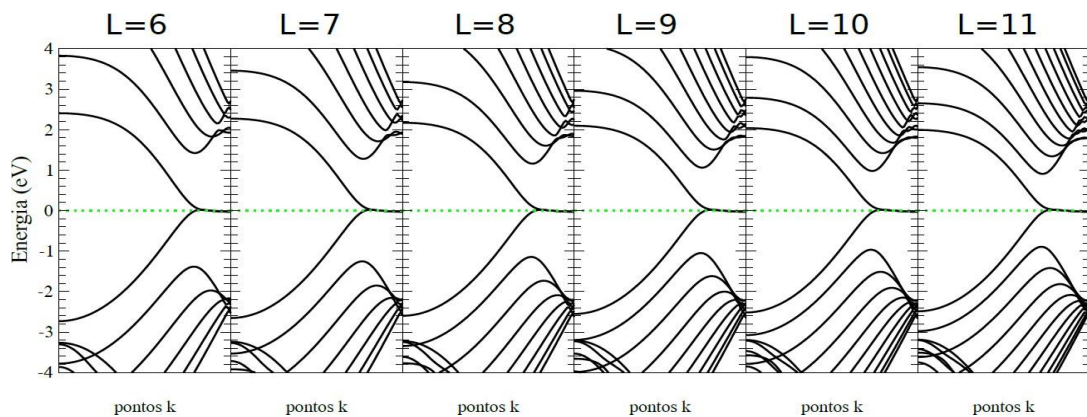
Figura 4.6: Bandas de energia das nanofitas de grafeno híbridas pelo método TB.



Na figura 4.6, diferente das nanofitas de grafeno puras, as nanofitas híbridas apresentam comportamentos semicondutoras, com um largo gap de energia entre as bandas de condução e valência, de valores no intervalo de energia entre -2 e 2 eV. Os gráficos demonstram ainda que à medida que aumentamos a largura, o sistema mantém um gap de energia quase constante, demonstrando também uma robusta propriedade eletrônica independente da largura.

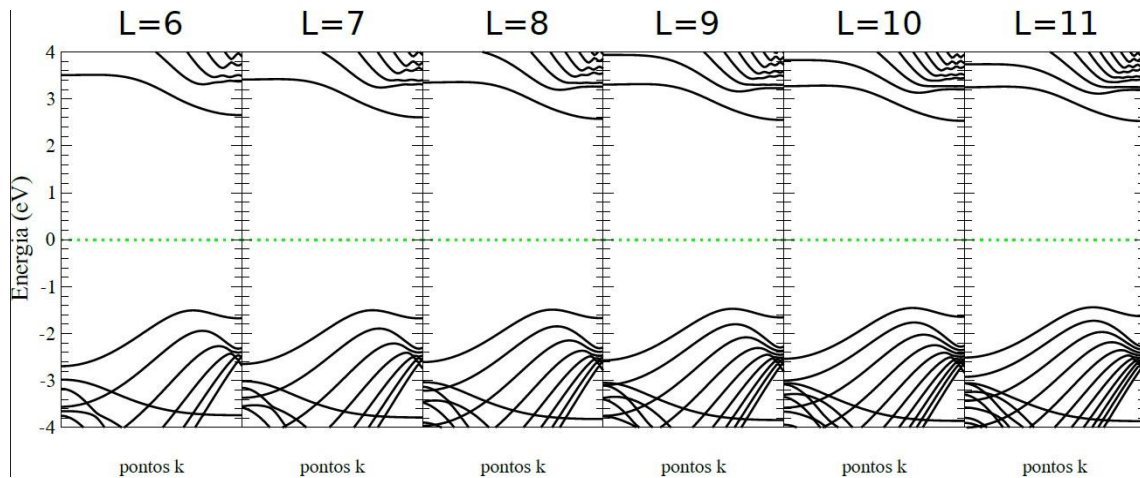
Com o objetivo de demonstrar a validade do método usado, foram calculadas as propriedades eletrônicas das mesmas nanofitas usando o método DFT, implementado pacote computacional SIESTA. Na figura 4.7, são ilustradas as bandas de energia das nanofitas de grafeno puras com  $L$  variando de 6 a 11, como podemos observar os sistemas mantêm as características metálicas, com bandas semelhantes aos resultados obtidos por meio do método TB, em especial, a presença da banda *flat* no nível de Fermi em todos os gráficos.

Figura 4.7: Bandas de energia das nanofitas de grafeno puras pelo método DFT



Na figura 4.8, foram feitos cálculos utilizando o método DFT para os sistemas híbridos. Essas estruturas apresentaram também uma característica semicondutora, com um largo gap de energia no entorno do nível de Fermi. Comparando os resultados em ambos os métodos, os gráficos demonstraram um perfil muito semelhante, mostrando a validade da parametrização usada.

Figura 4.8: Bandas de energia das nanofitas de grafeno híbridas pelo método DFT



## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram obtidas as propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno de borda *zigzag* (ZGNRs) puras e híbridas, com diferentes larguras. Para tal, foi usado método Tight Binding (TB), utilizando um código computacional desenvolvido em linguagem de programação FORTRAN.

Analisando os resultados obtidos, podemos concluir que os sistemas estudados demonstraram uma mudança no padrão das bandas de energia com a redução da dimensionalidade e também com a substituição química.

No caso das nanofitas de carbono, as propriedades eletrônicas mantiveram o comportamento metálico mesmo com o aumento do número de linhas *zigzag*. Essa propriedade é bastante robusta, mantendo sempre uma alta densidade de estado próximo ao nível de Fermi.

Já no caso das nanofitas compostas por átomos de boro e nitrogênio, as propriedades eletrônicas obtidas demonstraram características semicondutoras com gap largo, podendo até serem considerados sistemas isolantes.

Por fim, podemos concluir que os resultados obtidos pelo método DFT demonstraram uma total concordância com os resultados obtidos pelo método TB, com isso podemos constatar a validade do método TB e o conjunto de parâmetros utilizados, pois os resultados entre métodos distintos são bastante semelhantes.

## REFERÊNCIAS

- ACEMANO DE JESUS K; FREIRE E. O. C; GUIMARÃES M. J. **Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas**. Artigo técnico. Rio de Janeiro, 2012.
- AGUIAR, M. **Tópicos de Mecânica Clássica**. Editora Livraria da Física (2011).
- CRISTINA AMORIM, B; DIAS DE SOUZA L. **Estudo de Semicondutores com “gap”Ajustável**. Paraná, 2008.
- PALMA, C.A; SAMORI, P. **“Blueprinting macromolecular electronics”**. Nature Chemistry3(6), 431 (2011).
- CESAR SILVA, C. **Determinação Estrutural de Grafeno sobre Irídio (111) por Difração de Fotoelétrons**. Artigo técnico. São Paulo, 2014.
- GUNLYCKE, D; WHITE, C. T. **“Tight-binding energy dispersions of armchair-edged graphene nanostrips”**. Physical Review B 77, 115116 (2008).
- DE SOUZA MELO, B. M. **Estrutura eletrônica de folhas de grafeno onduladas** Artigotécnico. Rio de Janeiro, 2015.
- COSTA GIRÃO, E; CRUZ SILVA, L; LIANG, A. G. S; FILHO, V. MEUNIER. **“Structural and electronic properties of graphitic nanowiggles”**. Phys. Rev. B 85, 235431.
- H. M. NUSSENZVEIG, **Curso de Física Básica 4: Mecânica**. 4ª ed. Editora Edgard Blücher(2002).
- KROTO, H. W; HEATH, J. R; OBRIEN, S. C; CURL, R. F; SMALLEY. R. E. **“C-60 - Buckminsterfullerene”**. Nature 318(6042), 162 (1985)
- NOVOSELOV, K; GEIM, A; MOROZOV, S; JIANG, D; ZHANG, Y; DUBONOS, S;GRIGORIEVA; FIRSOV, A. **“Electric field effect in atomically thin carbon films”**. Science306(5696), 666 (2004)
- NETO, A. C; GUINEA, F; PERES, N. M; NOVOSELOV, K. S; GEIM, A. K. **“The electronic properties of graphene”**. Reviews of Modern Physics 81(1), 109 (2009).
- L. J. SANTOS. G. PEREIRA ROCHA. R. BRONDI ALVES. R. PEREIRA DE FREITAS. **Fulereno C60: química e aplicações**. Química Nova. São Paulo, 2010.
- L. PISANI, J. A. CHAN, B. MONTANARI, N. M. HARRISON. **“Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons”**. Physical Review B 75(6), 064418 (2007).
- MORAIS DE VASCONSELOS, F. **Propriedades Eletrônicas De Nanofitas De Grafeno Contendo Defeitos Estruturais**. Artigo técnico. Piauí, 2014.

ASHCROFT, N. W; MERMIN, N. D. **Solid state Physics**. Thomson Learning, Inc. (1976).

SCHULZ, P. A. **Há mais história lá embaixo - um convite para rever uma palestra**.

Revista Brasileira Ensino Física. São Paulo. 2018.

WALLACE, P. R. **The band theory of graphite**. Physical Review 71(9), 622 (1947).

HASSAN, S; HUMAIRA, ASGHAR, M. **“Limitation of silicon based computation and future prospects”**. Communication Software and Networks, International Conference on 0, 559 (2010).

VAN NOORDEN, M. **“The trials of new carbon”**. Nature 469 (7328), 14 (2011).

SAITO, R; DRESSELHAUS, G; DRESSELHAUS, M. S. et al. **Physical properties of carbon nanotubes**, vol. 4. World Scientific (1998).

IJIMA, S. **“Helical microtubules of graphitic carbon”**. Nature 354(6348), 56 (1991).

SON, Y. W; COHEN, M. L; LOUIE, S. G. **“Energy gaps in graphene nanoribbons”**. Physical Review Letters 97(21), 216803 (2006).

ZHAO, K. et al. **Tight-binding model for the electronic structures of SiC and BN nanoribbons**. Physica. E, Low-dimensional systems & nanostructures. 43(1), pp.440–445 (2010).

## APÊNDICE A – PARTE DO PROGRAMA EM FORTRAN USADO PARA OS CÁLCULOS DAS NANOFITAS DE GRAFENO PURAS

PROGRAM tb

```

!*****
! Programa para calcular a estrutura eletronica de nanoestruturas usando a
! aproximacao tight-binding para primeiros vizinhos. Este programa está sendo
! desenvolvido pelos autores Fabrício Moraes (aluno de doutorado) e Eduardo Costa
! Girao (Orientador).
!*****

IMPLICIT NONE

INTEGER::num_at,num,i,j,l,n1,n2,n3,p,q,u,s,n,f,LWORK,LRWORK,LIWORK,INFO,nk,m,ntotal
INTEGER::i1a,i1b,i2a,i2b,i3a,i3b,dir1,dir2,dir3,t,i1,numtotal,nkk,dimen,nvec
INTEGER,ALLOCATABLE:: IWORK(:)
REAL(KIND=8)::      epsil,dist,distviz,tol,pi,gamma,k1,k2,k3,dist_min,Ef
REAL(KIND=8):: A(3,3),B(3,3),Rb(3),V,det
REAL(KIND=8),ALLOCATABLE::k(:,,:),E(:,),RWORK(:,),D(:,,:),H0_R(:,,:),R(:,,:),Kp(:,,:),energy(:,)
COMPLEX::c
COMPLEX*16,ALLOCATABLE::Hk(:,),WORK(:,)
CHARACTER*1::atom
CHARACTER*30::coord,vec,plot

!*****
! Algumas constantes
!*****
pi=DACOS(-1.0D0)
c=(0.0D0,1.0D0)

!*****
! Parâmetros TB
!*****
epsil=0.0D0
gamma=-3.0D0
distviz=1.42D0
tol=0.1D0

!*****
! Lendo as coordenadas dos átomos na célula unitária
!*****
WRITE(*,*)'Entre com as coordenadas da célula unitária'
READ*,coord

```

```

OPEN(UNIT=1,FILE=TRIM(ADJUSTL(coord)))
  READ(1,*)num_at
  READ(1,*)
  ALLOCATE(D(num_at,3))
  DO i=1,num_at
    READ(1,*)atom,(D(i,j),j=1,3)
  END DO
CLOSE(UNIT=1)
!*****
! Lendo os vetores primitivos da rede direta
!*****
WRITE(*,*)'Entre com vetores da rede primitiva'
READ*,vec
OPEN(UNIT=1,FILE=TRIM(ADJUSTL(vec)))
  OPEN(UNIT=1,FILE=vec)
  DO i=1,3
    READ(1,*)(A(i,j),j=1,3)
  END DO
CLOSE(UNIT=1)
!*****
! Lendo os detalhes do plot
!*****
WRITE(*,*)'Entre com os detalhes do Plot'
READ*,plot
  OPEN(UNIT=1,FILE=TRIM(ADJUSTL(plot)))
  READ(1,*) i1a,i1b ! intervalo do loop em i1
  READ(1,*) i2a,i2b ! intervalo do loop em i2
  READ(1,*) i3a,i3b ! intervalo do loop em i3
  READ(1,*) dir1,dir2,dir3 ! direcao para o plot, 1 para x, 2 para y and 3 para z
CLOSE(UNIT=1)
WRITE(*,*)'Digite'
WRITE(*,*)'1 - 1D'
WRITE(*,*)'2 - 2D'
READ*,dimen          ! 1D ou 2D
!*****
! Calculando os vetores primitivos da rede recíproca
!*****
V      =      A(1,1)*(A(2,2)*A(3,3)-A(2,3)*A(3,2))+A(1,2)*(A(2,3)*A(3,1)-A(2,1)*A(3,3))+&
& A(1,3)*(A(2,1)*A(3,2)-A(2,2)*A(3,1))
det=(2*pi)/V

```

## APÊNDICE B – PARTE DO PROGRAMA EM FORTRAN USADO PARA OSCONSTRUIR AS NANOFITAS DE GRAFENO PURAS E HÍBRIDAS

```
PROGRAM armchair
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
    INTEGER::i,j,l,cell,linha
```

```
    DOUBLE PRECISION::pi,acc,max_y,min_y
```

```
    REAL(KIND=8),ALLOCATABLE::r(:,,:)
```

```
    CHARACTER*1::atom
```

```
    CHARACTER*30::filename
```

```
!*****
```

```
    ! Algumas constantes
```

```
!*****
```

```
pi=DACOS(-
```

```
1.0D0)
```

```
    acc=1.42D0
```

```
    atom='C'
```

```
!*****
```

```
    ! Lendo as coordenadas dos átomos na célula unitária
```

```
!*****
```

```
    WRITE(*,*)'Entre com o número de célula unitária'
```

```
    READ*,cell
```

```
    !cell=2
```

```
    WRITE(*,*)'Entre com o número de linhas C-C'
```

```
    READ*,linha
```

```
    WRITE(filename,'(I5.2)') linha
```

```
    ALLOCATE(r(3,2*cell*linha))
```

```
    OPEN(UNIT=1,FILE='coord_armchair_BN_'//TRIM(ADJUSTL(filename))//'.xyz')
```

```
    WRITE(1,*) 2*cell*linha
```

```
    WRITE(1,*)
```

```
    r=0
```

```
    DO l=1,cell
```

```
    DO i=1,linha
```

```
    DO j=1,2
```

```
    IF (MOD(i,2).eq.1) THEN
```

```
        r(1,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha)=acc*DCOS(pi/3.0D0)+(j-1)*acc+(l-1)*3*acc
```

```
        r(2,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha)=(i-1)*acc*DSIN(pi/3.0D0)
```

```
        r(3,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha)=0
```

```
    IF (MOD(j,2).eq.1) THEN
```

```

WRITE(1,*) 'B',r(1,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha),r(2,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha),&
&r(3,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha)
ELSE IF (MOD(j,2).eq.0) THEN
WRITE(1,*) 'N',r(1,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha),r(2,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha),&
&r(3,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha)
END IF

ELSE IF (MOD(i,2).eq.0) THEN
r(1,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha)=(j-1)*2*acc+(l-1)*3*acc
r(2,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha)=acc*DSIN(pi/3.0D0)+(i-2)*acc*DSIN(pi/3.0D0)
r(3,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha)=0

IF (MOD(j,2).eq.1) THEN
WRITE(1,*) 'N',r(1,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha),r(2,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha),&
&r(3,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha)
ELSE IF (MOD(j,2).eq.0) THEN
WRITE(1,*) 'B',r(1,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha),r(2,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha),&
&r(3,j+2*(i-1)+(l-1)*2*linha)
END IF

END IF

END DO
END DO
END DO
CLOSE(UNIT=1)

END PROGRAM armchair

```