



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

MARIA ELZA CAVALCANTE LOPES

**ESTUDO TEÓRICO - COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS DE NANOFITAS DE GRAFENO DE BORDA ARMCHAIR
PURAS E HÍBRIDAS.**

CORRENTE

2023

MARIA ELZA CAVALCANTE LOPES

ESTUDO TEÓRICO - COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS
DE NANOFITAS DE GRAFENO DE BORDA ARMCHAIR 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 Morais de
Vasconcelos.

Coorientador: Prof. Dr. Kleyton Jânio Camelo.

CORRENTE

2023

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

Lopes, Maria Elza Cavalcante Lopes

L864e Estudo teórico computacional das propriedades eletrônicas de nanofitas de grafeno de bora armchair puras e híbridas / Maria Elza Cavalcante Lopes. - 2022.
40 p.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Estudos Geoambientais e Licenciamento) - Instituto Federal do Piauí, Campus Corrente, 2021.

Orientador : Prof. Dr. Fabrício M. De Vasconcelos
Co-orientador: Prof. Dr. Kleyton Janio Kamêlo

1. Física - estudo e ensino. 2. Nanotecnologias. 3. Nanofitas de grafeno.

I. Título.

CDD - 530

Elaborado por Tefischer Huanderson Soares e Sousa CRB 3/1251

MARIA ELZA CAVALCANTE LOPES

ESTUDO TEÓRICO - COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE
NANOFITAS DE GRAFENO DE BORDA ARMCHAIR 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.

Prof. Dr. Fabrício M. de Vasconcelos (Orientador)
Prof. Dr. Kleyton Janio Kamêlo (Coorientador)

Aprovada em: 24 de janeiro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

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

Documento assinado digitalmente
 FABRICIO MORAIS DE VASCONCELOS
Data: 04/04/2023 21:12:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 KLEYTON JANIO CAMELO
Data: 04/04/2023 17:03:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Paloma Vieira da Silva
Examinadora Externa
Universidade Federal do Piauí - UFPI

Documento assinado digitalmente
 PALOMA VIEIRA DA SILVA
Data: 28/03/2023 07:42:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Me. Dayvison Weber Maia
Examinador Externo
Instituto Federal do Maranhão - IFMA

Documento assinado digitalmente
 DAYVISON WEBER MAIA
Data: 30/03/2023 12:20:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Aos meus pais, Joaquim Lustosa e Elza, e aos meus irmãos, Feliciano, Mônica Valéria, Valtéria e Joaquim Lustosa Filho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me abençoar, por nunca me desamparar e por me permitir viver momentos incríveis durante toda a minha vida e graduação, por ter me guiado sempre pelo caminho do bem e por ter me permitido conhecer pessoas maravilhosas.

Minha eterna gratidão aos meus pais, Joaquim Lustosa e Elza, e aos meus irmãos, Feliciano, Mônica Valéria, Valtéria e Joaquim Lustosa Filho por todo amor, apoio, por serem minha fonte de motivação e inspiração, por sempre sonharem os meus sonhos juntos comigo e vibrarem verdadeiramente por cada conquista minha. Vocês são minha base!

Quero agradecer também de forma especial aos meus sobrinhos, Raul, Lucas e Davi, por serem meu ponto de paz, amor e tranquilidade. Aos meus cunhados Leandro e Robério, por todo apoio e torcida durante minha caminhada. Gostaria também de agradecer a minha tia Mariluce, por não medir esforços para me ajudar, por me incentivar nos estudos, por sempre demonstrar amor e cuidado para comigo.

Gostaria de agradecer ao meu namorado Carlos Henrique, pelo companheirismo, amor, suporte, incentivo, pelo tempo a mim dedicado, por sempre estar disposto a me ajudar e por dividir a vida comigo.

Agradeço a minha avó Maria Elcina (*in memoriam*), por me incentivar e apoiar nos meus estudos, por todo carinho e amor. Essa conquista é nossa, minha estrelinha!

Ao Prof. Dr. Fabrício, minha eterna gratidão, pelas orientações, ensinamentos e discussões para o enriquecimento do nosso trabalho. Muito obrigada, pelos conselhos, dicas, explicações, paciência e por compartilhar comigo seu vasto conhecimento sobre o assunto.

Agradeço também a todos os professores que passaram por minha jornada acadêmica, vocês me deram base para que eu pudesse chegar até aqui. Agradeço de forma especial a Prof. Dr.^a Karine dos Santos, que está comigo desde o ensino médio e foi um dos meus maiores incentivo e inspiração para ser física.

Gostaria de agradecer também ao IFPI – Campus Corrente e a todos os funcionários que fazem parte desta instituição, por todo suporte e por me proporcionar momentos incríveis ao longo da minha vida acadêmica.

“Nenhum vento sopra a favor de quem não sabe para onde ir”. Sêneca

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo obter as propriedades eletrônicas de nanofitas de grafeno armchair-edge puro e híbrido. Para isso, utilizou-se o método Tight Binding (TB) por meio de um código computacional desenvolvido pelos participantes da pesquisa. Inicialmente, abordaremos o estudo do elemento químico carbono, suas propriedades e suas formas alotrópicas. Em seguida, será feita uma apresentação dos princípios da mecânica quântica já que estamos tratando de estudos em nível atômico e física do estado sólido. Além disso, nesta seção, descrevemos o método TB com mais profundidade, pois é a principal ferramenta em nosso trabalho. Em seguida, serão apresentados e discutidos os principais resultados das propriedades eletrônicas de nanofitas de grafeno armchair-edge puras e híbridas em função de sua largura, obtidas por meio de um código computacional desenvolvido na linguagem de programação FORTRAN. Finalmente, discutiremos a viabilidade do método TB, seguido de conclusões gerais.

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

ABSTRACT

The present study has to obtain the electronic properties of pure and hybrid armchair-edge graphene nanoribbons. For this, we used the Tight Binding (TB) method through a computational code developed by the research participants. Initially, we will address the study of the chemical element carbon, its properties, and its allotropic forms. Then, a presentation of the principles of quantum mechanics will be made since we are dealing with studies at the atomic level and solid-state physics. Also, in this section, we describe the TB method in more depth, as it is the main tool in our work. Afterward, the main results of the electronic properties of pure and hybrid armchair-edge graphene nanoribbons will be presented and discussed as a function of their width, obtained through a computational code developed in the FORTRAN programming language. Finally, we will discuss the feasibility of the TB method, followed by general conclusions.

Keywords: Nanotechnology; Tight Binding method; Graphene Nanoribbons.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Representações da hibridização sp do carbono e dos orbitais resultantes	19
Figura 2	- Representações da hibridização sp^2 do carbono e dos orbitais resultantes	19
Figura 3	- Representações da hibridização sp^3 do carbono e dos orbitais resultantes	20
Figura 4	- Representação esquemática alótropos de carbono grafite	21
Figura 5	- Representação esquemática do alótropo de carbono diamante	22
Figura 6	- Representação esquemática alótropos de carbono fulereno	22
Figura 7	- Representação esquemática do nanotubo de carbono de parede simples	23
Figura 8	- Representação esquemática do grafeno	23
Figura 9	- Forma planar do carbono.....	24
Figura 10	- A esquerda é estrutura cristalina do grafeno construída a partir de duas subredes intercalada e a direita temos o vetor a rede recíproca b_1 e b_2 e, a primeira zona de Brillouin do grafeno	25
Figura 11	- Estrutura das bandas de energia do grafeno	26
Figura 12	- Nanofita de grafeno com comprimento l finito	27
Figura 13	- Posições regulares dos íons e periodicidade do potencial.....	29
Figura 14	- Organização dos átomos para formar a estrutura de um cristal	30
Figura 15	- Exemplo da rede de Bravais em 3D	31
Figura 16	- Construção da célula de Wigner-Seitz para a rede oblíqua	32

Figura 17 - (a) Célula de Wigner-Seitz na rede direta e (b) célula de Wigner-Seitz na rede recíproca, definida como Zona de Brillouin	33
Figura 18 - Representação esquemática dos primeiro, segundo e terceiro vizinhos na estrutura grafítica de borda armchair, assim como as interações	35
Figura 19 - Folha de grafeno do tipo pura: formada por átomos de carbono	36
Figura 20 - Folha de grafeno do tipo híbrida: formada por átomos de boro (vermelho) e nitrogênio (azul).....	36
Figura 21 - Corte da folha de grafeno pura	37
Figura 22 - Corte da folha de grafeno híbrida	38
Figura 23 - Nanofita de grafeno de borda armchair	38
Figura 24 - Bandas de energia da nanofita de grafeno pura – método TB	39
Figura 25 - Bandas de energia da nanofita de grafeno híbrida – método TB	40
Figura 26 - Bandas de energia da nanofita de grafeno pura – método DFT	41
Figura 27 - Bandas de energia da nanofita de grafeno híbrida – método DFT.....	41
Figura 28 - Gap de energia como função da largura para as nanofitas de grafeno pura, utilizando os Métodos TB e DFT.....	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	CARBONO	18
2.2	DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA E HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO.....	18
2.2.1	Hibridização sp	18
2.2.2	Hibridização sp^2	19
2.2.3	Hibridização sp^3	20
2.3	ALÓTROPOS DE CARBONO	20
2.4	GRAFENO	23
3	METODOLOGIA	27
3.1	EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.....	27
3.2	REDE DE BRAVAIS.....	29
3.2.1	Célula primitiva e Célula Convencional	31
3.2.2	Rede Recíproca.....	32
3.3	MÉTODO TIGHT BINDING	34
4	RESULTADO E DISCUSSÕES	35
4.1	ESTRUTURAS ESTUDADAS	35
4.2	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	39
4.3	GAP COMO FUNÇÃO DE ENERGIA	42
5	CONCLUSÃO	43
6	REFERÊNCIAS	44

APÊNDICE A - PARTE DO PROGRAMA EM FORTRAN USADO PARA OS CÁLCULOS DAS NANOFITAS DE GRAFENO PURAS	46
--	-----------

APÊNDICE B - PARTE DO PROGRAMA EM FORTRAN USADO PARA OS CONSTRUIR AS NANOFITAS DE GRAFENO PURAS E HÍBRIDAS	48
---	-----------

1 INTRODUÇÃO

Antes do surgimento da definição de nanotecnologia como conhecemos hoje, a primeira vez que ouviu-se falar sobre manipulação atômica foi em 1959, onde o físico americano Richard Feynman, em um encontro da American Physical Society (em Pasadena, EUA), provocou os presentes neste encontro sobre o mundo da nanoescala. A nanotecnologia é a habilidade de manipular átomos e moléculas individualmente para produzir materiais nanoestruturados e micro-objetos com aplicações no mundo real (SCHULZ, 2018). Trata-se de uma ciência que está ganhando cada vez mais espaço na comunidade científica contemporânea, uma vez que os sistemas nanoestruturados apresentam muitas oportunidades para o desenvolvimento de materiais com novas propriedades, que possuem diferentes aplicações em várias áreas, como por exemplo, a física, biologia, aplicação tecnológica, entre outras (FERREIRA, 2018).

Uma das principais características do avanço tecnológico está na miniaturização dos constituintes básicos que compõe os dispositivos eletrônicos. Por exemplo, quando fazemos a comparação entre os processadores dos computadores fabricados há alguns anos com os processadores de computadores fabricados atualmente, percebemos uma redução considerável no seu tamanho, além de uma rapidez no processamento de dados, que por sua vez é muito maior nos processadores atuais. Desse modo, podemos associar esse processo de miniaturização ao avanço tecnológico. O Silício é matéria prima utilizada como base para fabricação dos dispositivos na atualidade, pois é encontrado com abundância na natureza, porém, é percebido que a miniaturização dos dispositivos que tem esse elemento como base possui um limite, que em pouco tempo impossibilitará a sua aplicação (HASSAN; HUMAIRA; ASGHAR, 2010). Em razão disso, a comunidade científica vem fazendo vários estudos a fim de se encontrar novos materiais que atendam os requisitos de aplicabilidade que possam vir a substituir o silício, dando continuidade aos avanços através da miniaturização de dispositivos. Dentre os possíveis materiais, os materiais a base de Carbono mostram-se fortes candidatas para este propósito, ocasionando um exponencial aumento nos estudos destas estruturas (NOORDEN, 2011). O grafite e o diamante são alótropos naturais e já eram estruturas conhecidas, entretanto, foram observados outros tipos de sistemas a base desse material, como por exemplo, o fulereno, descoberto 1895 por Harold Walter Kroto e Richard Errett Smalley o que lhes renderam o Premio Nobel de Química em 1996 (KROTO et al., 1985), nanotubos de carbono, descobertos por Sumio Iijima, em 1991, e o grafeno, que foi descoberto em 2004 pelos físicos russos André Geim e Konstantin Novoselov (JESUS; FREIRE; GUIMARÃES, 2012).

O Grafeno, uma das estruturas apresentados anteriormente, 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 (NETO et al., 2009). 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 (NETO et al., 2009). Tal feito permitiu a láurea para os pesquisadores no Nobel em Física de 2010. Esta estrutura apresenta propriedades interessantes para a Nanoeletrônica, como alta mobilidade eletrônica e baixa resistência de contato, por essas razões, o Grafeno tem sido muito estudado pelos cientistas nas últimas décadas (MELO, 2015).

Apesar de todas as características interessantes apresentadas pelo grafeno, ele é um semicondutor de gap nulo. Isso limita sua aplicação, já que isso significa que o transporte de carga eletrônica ocorre para qualquer intervalo de energia, impossibilitando o controle da corrente eletrônica (NETO et al., 2009). Por conta dessa característica, foram feitas diversas mudanças em suas estruturas com o objetivo de contornar essa limitação.

Uma das mudanças feitas é o objetivo que conduzirá este projeto, consiste em fazer um “corte” no grafeno, atribuindo uma direção finita ao material. Ao modificá-lo dessa forma, objetem-se as Nanofitas de grafeno (GNRs – do inglês Graphene Nanoribbons). O “corte” determina o tipo de GNRs que vamos obter, podendo elas apresentar diferentes topologias de borda, sendo classificadas como as de borda *armchair* (aGNR) e *zigzag* (zGNR). Com base nisso, neste trabalho foram obtidas as propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno de borda *armchair* (aGNR) puras e híbridas com diferentes larguras.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, iremos fazer uma breve introdução sobre o elemento químico carbono, suas propriedades e suas formas alotrópicas.

2.1 CARBONO

O elemento químico carbono, é um não metal, pertence ao segundo período do grupo quatorze da tabela periódica, seu número atômico é 6 e a massa molar de $12,011 \text{ g.mol}^{-1}$. O carbono é tetravalente, ou seja, fazendo quatro ligações covalentes com quatro outros átomos ou ainda ligações simples, duplas e triplas com átomos de carbono. O carbono é um dos elementos mais abundantes e mais versáteis que pode ser encontrado na natureza, por possuir essas características é considerado o “elemento da vida”. É também um elemento alvo de muitas pesquisas, devido a uma variedade e diversidade de compostos químicos capazes de serem formados a partir do carbono, sendo eles tanto orgânicos, quanto inorgânicos.

2.2 DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA E HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO

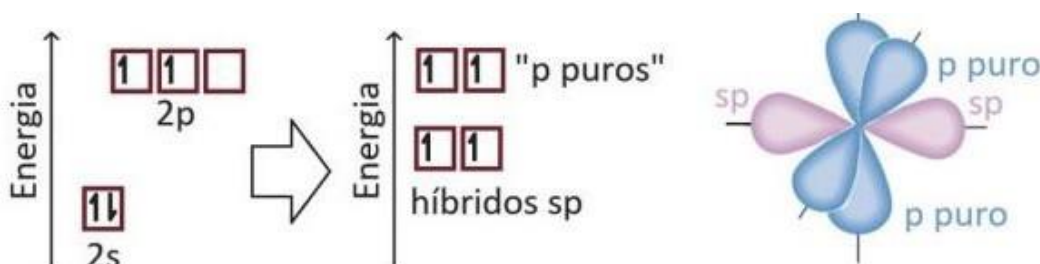
Como vimos na seção anterior, o carbono é um elemento que possui 6 elétrons, a sua distribuição eletrônica no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$ e na camada de valência os elétrons estão distribuídos nos orbitais $2s$ e $2p$. São os elétrons que estão na camada de valência que fazem ligações químicas com outros átomos e possibilita a formação de compostos orgânicos e inorgânicos do carbono.

É após passar pelo o processo de hibridização que o carbono passa a realizar as quatro ligações e, os cristais são formados por átomos de carbono hibridizados. Um orbital hibridizado se dá pela combinação linear do orbital s com os orbitais p_x , p_y , p_z , levando o sistema para um nível de menor energia. A característica da ligação dos elétrons na camada de valência permite que três diferentes tipos de hibridizações possam ser realizadas. Nas seções abaixo vamos introduzir cada uma delas.

2.2.1 Hibridização sp

A hibridização sp ocorre quando um orbital s se mistura com o orbital p , que resulta em dois orbitais híbridos do tipo sp e são separados por um ângulo de 180° , permanecendo dois orbitais p puros, que são perpendiculares entre si e perpendiculares ao plano dos orbitais híbridos sp , e cada um dos quatro orbitais receberá um elétron. A existência de dois orbitais p puros leva a formação de duas ligações duplas, ou de uma ligação tripla, onde entre dois átomos ocorre uma ligação σ e duas ligações π . Essa descrição é representado na Figura 1 (ZARBIN, 2019).

Figura 1- Representações da hibridização sp do carbono e dos orbitais resultantes.

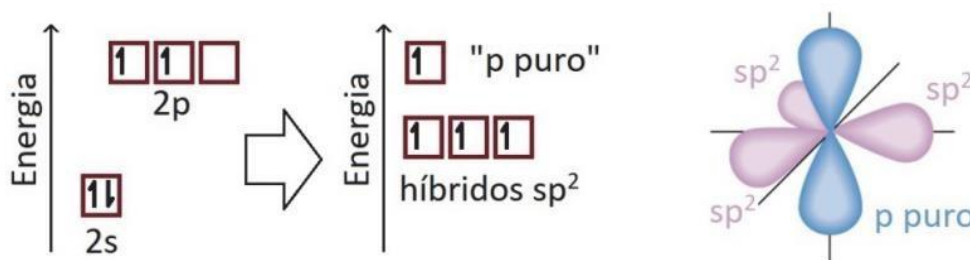


Fonte: (ZARBIN, 2019)

2.2.2 Hibridização sp^2

Na hibridização sp^2 acontece a combinação de um orbital s e dois orbitais p , dando origem a três orbitais híbridos do tipo sp^2 , onde estes possuem a mesma energia, e estão dispostos no plano separados entre si por um ângulo de 120° , neste processo um orbital p do carbono não participou da hibridização, ou seja, continua na sua forma natural, conhecido como orbital “ p puro” (ver a figura 2), e fica localizado perpendicularmente ao plano que é formado pelos orbitais híbridos.

Figura 2 - Representações da hibridização sp^2 do carbono e dos orbitais resultantes



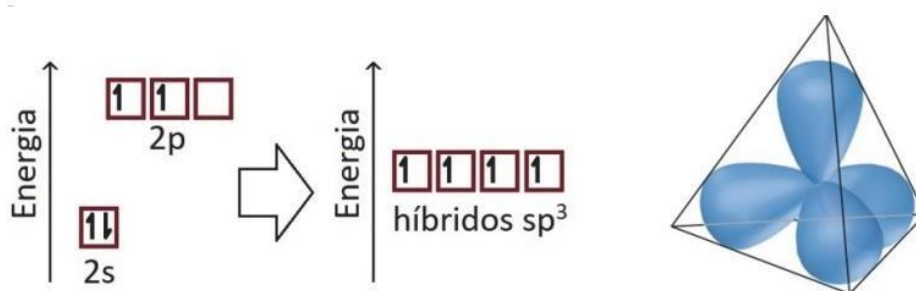
Fonte: (ZARBIN, 2019).

Os três orbitais híbridos ficam cada um com um elétron de valência do carbono, sendo que o quarto elétron pertence ao orbital p puro. Com a existência dos orbitais p puros, onde estes são ocupados por elétrons e são perpendiculares ao plano formado pelos orbitais híbridos possibilita que esses se sobreponham a orbitais de outro átomo em aproximação paralela, originando um tipo de interação diferenciada, conhecida como ligação do tipo π . Uma ligação π só ocorre em um conjunto com uma ligação σ , que resulta em duas ligações entre os mesmos átomos, conhecida na química como uma ligação dupla (ZARBIN, 2019).

2.2.3 Hibridização sp^3

A hibridização sp^3 ocorre quando se combinam os quatro orbitais de valência, dando origem a quatro novos orbitais híbridos, em que todos eles possuem a mesma energia e quantidade de elétrons, ou seja, é a combinação de um orbital s e três orbitais p . Cada um dos quatro orbitais híbridos resultantes recebe o nome de orbital híbrido sp^3 , estão distribuídos no espaço orientados em um tetraedro regular. Sendo que cada orbital será responsável por uma ligação química, resultando assim, em quatro ligações permitidas para o carbono, como mostra a figura 3 (ZARBIN, 2019).

Figura 3- Representações da hibridização sp^3 do carbono e dos orbitais resultantes.



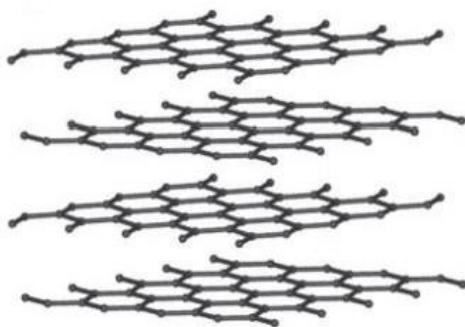
Fonte: (ZARBIN, 2019).

2.3 ALÓTROPOS DO CARBONO

Devido as propriedades hibridizantes do carbono, ele pode se organizar em diversas formas e formar várias estruturas que são chamadas de alótropos do carbono. A diferença entre os alótropos do carbono se dá pelo tipo de hibridização e de ligação química, pela forma como os átomos se organizam e também pelas dimensões de cada estrutura.

O primeiro alótropo de carbono conhecido foi o grafite, sendo este formado por átomos de carbono com hibridização sp^2 , cada um deles ligado a outros três átomos de carbono também com hibridização sp^2 , dando origem a uma rede planar de átomos de carbono ligados entre si formando hexágonos, como se fosse uma colmeia. E esses planos são empilhados para formar o grafite, como ilustrado na figura 4.

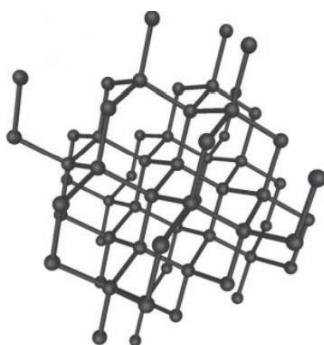
Figura 4 - Representação esquemática do alótropo de carbono grafite .



Fonte: (ZARBIN E OLIVEIRA, 2013).

O segundo alótropo do carbono conhecido foi o diamante. O diamante é formado por átomos de carbono com hibridização sp^3 , ou seja, cada átomo de carbono está ligado a quatro outros átomos de carbono por ligações covalentes do tipo σ , que é resultado da sobreposição dos orbitais sp^3 . Para cada átomo de carbono, os quatro orbitais híbridos sp^3 , estão distribuídos espacialmente na direção dos vértices de um tetraedro regular, e as ligações entre os átomos de carbono que possuem essas características dão origem uma estrutura rígida. A figura 5 ilustra a estrutura do diamante.

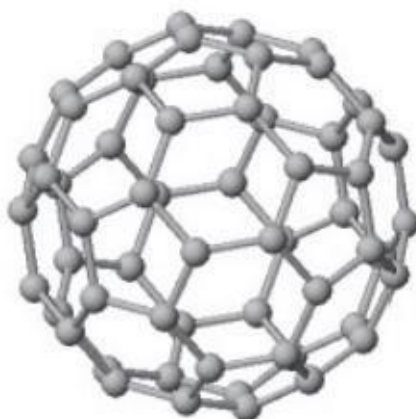
Figura 5 - Representação esquemática do alótropo de carbono diamante .



Fonte: (ZARBIN E OLIVEIRA, 2013).

Em 1985, foi observado experimentalmente outro alótropo de carbono, o fulereno (ZARBIN E OLIVEIRA, 2013). Ele é uma estrutura que tem uma característica esférica, composta por átomos organizados em hexágonos e pentágonos. Na figura 6, é ilustrada a estrutura do fulereno C₆₀.

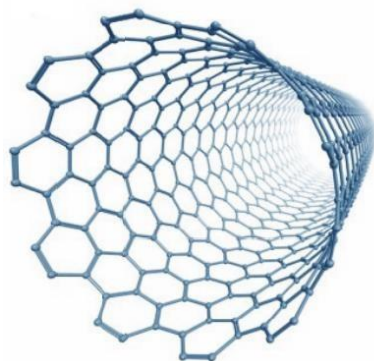
Figura 6 - Representação esquemática alótropos de carbono fulereno.



Fonte: (ZARBIN E OLIVEIRA, 2013).

Anos depois, em 1991, descobriu-se outro alótropo de carbono, o nanotubo de carbono. Ele, primeiramente, foi observado com diversas camadas e, somente em 1993, com apenas uma camada (LIJIMA, 1991). Essa estrutura é formada pelo arranjo cilíndrico dos átomos de carbono como ilustrado na figura 7.

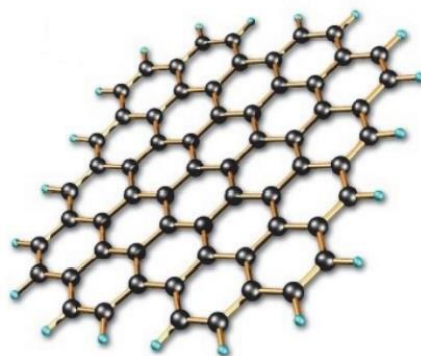
Figura 7 - Representação esquemática do nanotubo de carbono de parede simples.



Fonte: (ZARBIN E OLIVEIRA, 2013).

O outro alótropo do carbono é o grafeno, iremos introduzir de forma mais detalhada este alótropo na próxima seção, pois ele é o foco deste trabalho. Segue a figura 9 que é a representação esquemática do grafeno:

Figura 8 - Representação esquemática do grafeno.

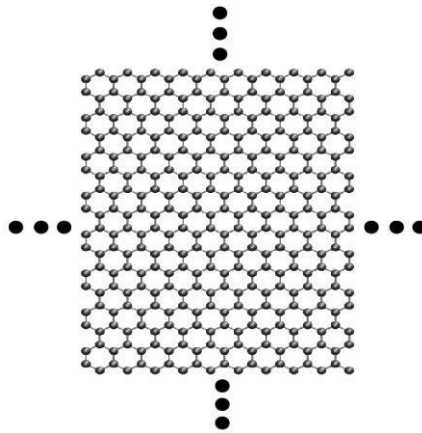


Fonte: (ZARBIN E OLIVEIRA, 2013).

2.4 GRAFENO

Em 2004, um grupo de cientistas liderados por Geim e Novoselov, conseguiram separar uma única camada de grafite puro, denominada grafeno (NOVOSELOV, 2004). Antes de ser descoberto, o grafeno era um elemento puramente teórico e fazia parte somente da formação de outros alótropos do carbono, porque acreditavam que sua estrutura não era estável. Assim, a importante descoberta rendeu aos envolvidos o Nobel de Física de 2010. O grafeno é uma monocamada planar de átomos de carbono (figura 9), onde encontram-se organizados em uma simetria que possui um formato hexagonal e com os átomos hibridizados na forma sp^2 , resultando em um elétron livre por átomo de carbono no orbital p , e é essa característica que torna o grafeno utilizável em diversas aplicações.

Figura 9 – Forma planar do carbono.

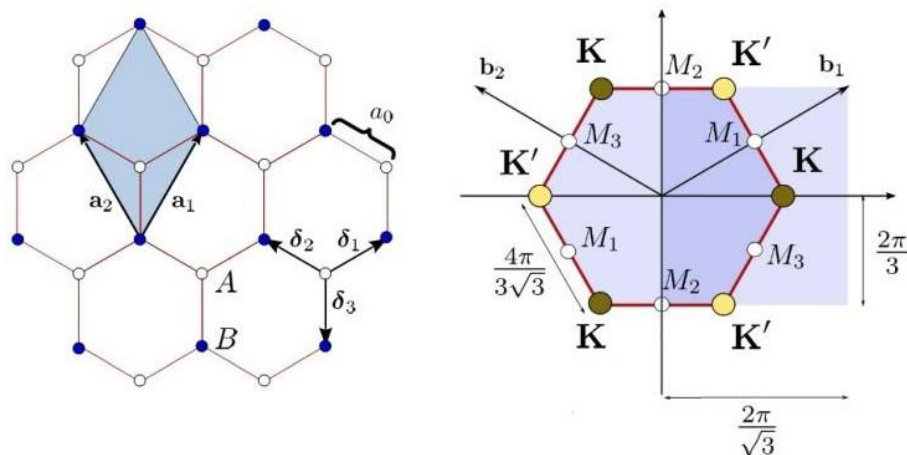


Fonte: (VASCONCELOS, 2014)

A estrutura do grafeno proporciona ao mesmo várias propriedades como alta mobilidade eletrônica, baixa resistência de contato e baixa absorção ótica (NAIR et al., 2008). Por conta dessas características, o grafeno ganhou um lugar de destaque no estudo de materiais com aplicações tecnológicas.

Devido a organização dos átomos de carbono no grafeno, as suas propriedades físicas podem ser obtidas de forma mais sistemática. Ele pode ser constituído por duas redes em formato triangular interpenetradas ou por uma rede triangular composta por uma base de dois átomos, como consequência, a célula primitiva unitária possui dois átomos, um em cada sub-rede do triângulo, que são denotados como A e B (ver figura 10) (MELO, 2015).

Figura 10 – A esquerda é estrutura cristalina do grafeno construída a partir de duas subredes intercalada e a direita temos o vetor a rede recíproca $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ e, a primeira zona de Brillouin do grafeno .



Fonte: (MELO, 2015).

A estrutura cristalina do grafeno, por ser um cristal bidimensional, é descrito por dois vetores de rede. Usando a geometria da figura 3, pode-se obter os vetores primitivos de rede:

$$a_1 = \frac{a_0}{2} (3, \sqrt{3}) \quad a_2 = \frac{a_0}{2} (3, -\sqrt{3}), \quad (2.1)$$

onde a_0 na figura 3, indica a distância entre os átomos de carbono e vale, $a_0 \approx 1,42\text{\AA}$. Para cada átomo da subrede A possui três vizinhos que pertencem a subrede B e vice-versa. O losango sombreado (ver figura 3), é a célula unitária convencionalmente usada para o grafeno, percebe-se que cada célula primitiva possui dois sítios, um para cada subrede. Outra escolha é a célula primitiva formada pelo menor hexágono contendo dois átomos de carbono.

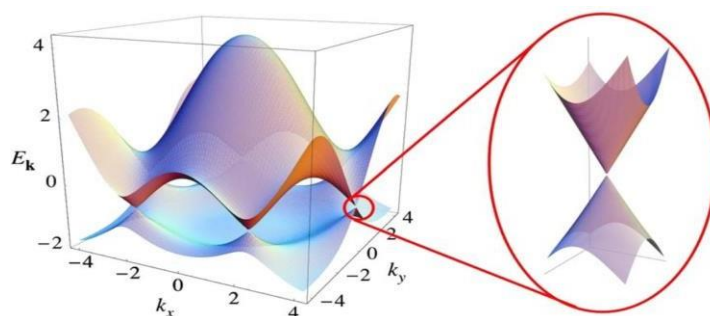
Dados dois vetores do espaço real, determina-se os vetores primitivos de rede no espaço recíproco ou os vetores da rede recíproca usando a condição $b_i \cdot a_j = 2\pi\delta_{ij}$ (MELO, 2015) :

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a_0} (\sqrt{3}, 1) \quad e \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a_0} (-\sqrt{3}, 1) \quad (2.2)$$

Na figura 3, também está ilustrada a zona de Brillouin do grafeno. Os três pares de pontos identificados por $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$, são pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin que é muito importante para estudo do grafeno.

Apesar das diversas propriedades já mencionadas, ao analisar a dispersão da energia do sistema na primeira zona de Brillouin (ver figura 11), as bandas de valência e tocam nos vértices da zona. Esta característica, demonstra que o grafeno não é um semicondutor a temperatura ambiente. Ele não apresenta um “gap” de energia entre as bandas, dificultando a utilização dessa estrutura em aplicação tecnológicas.

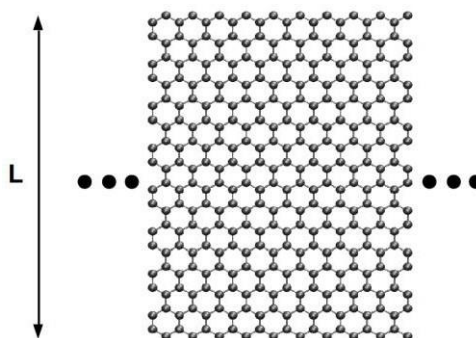
Figura 11 – Estrutura das bandas de energia do grafeno.



Fonte: (MELO, 2015).

Esta característica do grafeno impôs à comunidade científica buscar diversas estratégias para contornar este problema. Dentre as diversas possibilidades, a obtenção de nanofitas de grafeno (GNRs, do inglês graphene nanoribbons) (ver figura 12), que seria um “corte” na folha de grafeno, reduzindo a sua dimensionalidade, se mostra bastante trivial.

Figura 12 – Nanofita de grafeno com comprimento L finito.



Fonte: (VASCONCELOS, 2014)

De acordo com a configuração da organização dos átomos nas bordas as GNRs podem ser zigzag ou armchair, veremos com mais profundidade nas próximas seções. O foco do nosso trabalho é estudar as propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno de borda armchair tanto pura quanto híbrida, variando a sua largura.

3 METODOLOGIA

Nesta seção, introduziremos alguns conceitos físicos como a equação de Schrödinger, rede de Bravais, Célula de Wigner Seitz, e Rede Recíproca. Em seguida abordaremos o teorema de Bloch e o método Tight Binding (TB), que é o método utilizado para obter as propriedades eletrônicas das nanofitas.

3.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A equação de Schrödinger faz parte do formalismo da mecânica quântica e foi deduzida para estudar o comportamento das partículas a nível atômico. Esta equação assenta num modelo atômico inteiramente baseado em ondas estacionárias e constitui a base da física e química modernas (GRIFFITHS, 2011). A equação de Schrödinger pode ser expressa de acordo com a equação 3.1:

$$i\hbar \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + VT. \quad (3.1)$$

Nos nossos estudos trabalhamos com física do estado sólido, que por natureza envolve fenômenos de muitos corpos, sendo assim, o Hamiltoniano completo para sólidos tem os termos eletrônicos e nucleares. Uma primeira aproximação é considerar os núcleos estáticos e assim desacoplar os termos eletrônicos dos nucleares (aproximação de Born-Oppenheimer). Assim, os termos eletrônicos e nucleares são tratados de forma independente.

Outra aproximação feita para simplificar a descrição eletrônica, é considerar os elétrons não interagentes, essa aproximação é conhecida como aproximação dos elétrons independentes que resulta em um potencial efetivo para cada elétron. Assim, a equação de Schrödinger a ser resolvida, torna-se:

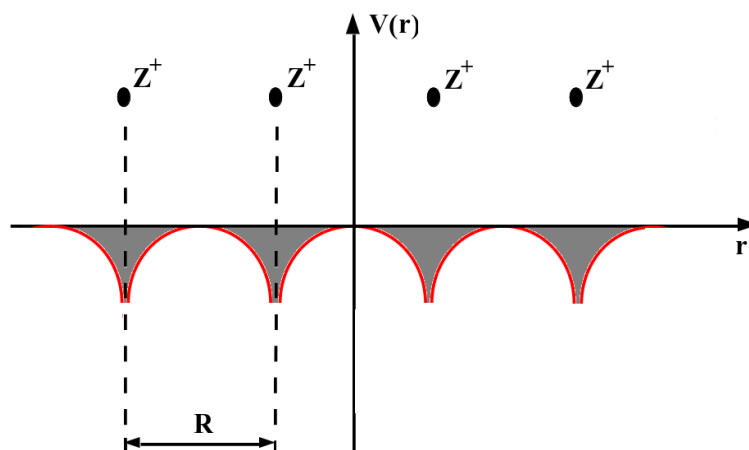
$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) T = ET. \quad (3.2)$$

Levando em consideração que os íons da rede ocupam posições regulares, isto implica em uma periodicidade espacial do potencial $V(\vec{r})$ (ver a figura 13) (VASCONCELOS, 2014). Logo, se $\vec{R}$ é um vetor da rede, o potencial periódico $V(\vec{r})$ terá a seguinte periodicidade:

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}). \quad (3.3)$$

Independentemente da forma específica que o potencial efetivo que atua no elétron possa assumir, se o cristal for periódico, este potencial irá satisfazer a equação (3.3). Logo, a compreensão de conceitos referente a periodicidade do cristal será importante na descrição eletrônica.

Figura 13 – Posições regulares dos íons e periodicidade do potencial.



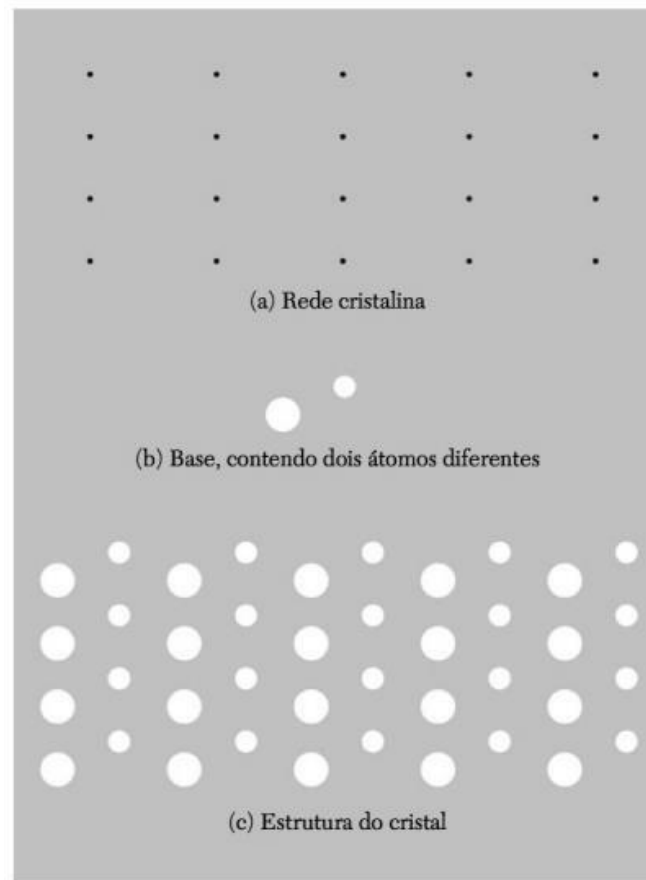
Fonte: (VASCONCELOS, 2014)

3.2 REDE DE BRAVAIS

Os sólidos cristalinos são formados por um arranjo periódico de átomos ou grupo de átomos. Essa conclusão foi obtida através do experimento de difração de raio – X em 1912, feito por Max von Laue e seus companheiros. No século XIX, Auguste Bravais dedicou-se a estudar as diferentes formas de se arranjar pontos geométricos de forma periódica no espaço tridimensional, seus estudos deram origem ao que se conhece como rede de Bravais (KITTEL, 2013).

Rede de Bravais é um conjunto infinito de pontos com arranjo e orientação que podem ser vistos de qualquer posição que parecem exatamente os mesmos, esses arranjos podem conter um ou mais átomos ligados entre si, e a organização da forma que os átomos estão ligados podem nos permitir estudar e analisar várias propriedades físicas do material.

Figura 14 - Organização dos átomos para formar a estrutura de um cristal.



Fonte: (KITTEL, 2013).

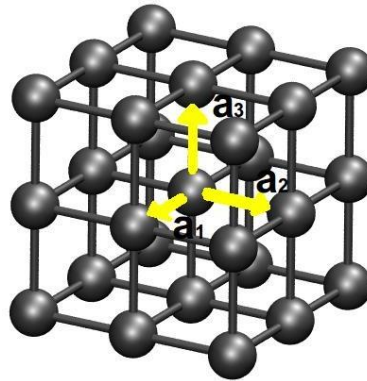
Um cristal ideal é definido por um conjunto de átomos idênticos organizados em pontos específicos da rede (ver figura 14). Já a estrutura de um cristal é formada associando a cada ponto da rede cristalina (ver figura 14 (a)) uma base (ver figura 14 (b)). Por fim, a estrutura do cristal (ver figura 14 (c)) pode ser visualizada juntando a base e a rede cristalina (KITTEL, 2013).

Em uma rede de Bravais, os arranjos de pontos estão dispostos regularmente no espaço e qualquer ponto dessa rede pode ser localizado por um vetor:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (3.4)$$

em que n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros quaisquer e $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são os vetores primitivos. Os vetores primitivos são frequentemente usados para definir os eixos cristalinos e também são os vetores que permitem expandir o cristal a partir da célula base. Na figura 15, demonstramos uma rede cúbica simples tridimensional:

Figura 15– Exemplo da rede de Bravais em 3D .



Fonte: (VASCONCELOS, 2014)

3.2.1 Célula Primitiva e Célula Convencional

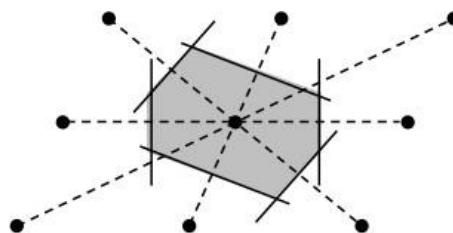
Os sólidos cristalinos são formados pelo arranjo periódico de pontos onde estão localizadas as unidades básicas do cristal, como vimos anteriormente. Existem duas possibilidades amplamente reportada na literatura de distribuir os pontos da rede de Bravais no espaço que são: a célula unitária primitiva e a célula unitária convencional.

A célula primitiva também pode ser chamada de célula unitária. Ela contém apenas um ponto da rede de Bravais e é capaz de preencher todo espaço através da repetição de operações de translação apropriadas (KITTEL, 2013).

Já a célula convencional é escolhida de forma a ter a simetria da rede. Ela também preenche todo o espaço sem se superpor quando transladada por um subconjunto de vetores da rede de Bravais, mas no geral, ela é maior que a célula unitária primitiva.

Para se obter a célula primitiva de um sistema cristalino, pode-se utilizar um processo conhecido como a célula primitiva de Wigner-Seitz. Ela é construída ligando um ponto da rede aos pontos vizinhos e traçando planos que apresentam as mesmas distâncias (em duas dimensões, retas mediatrizes) deste ponto. Observe na figura 16 um exemplo bidimensional de uma célula de Wigner-Seitz:

Figura 16 – Construção da célula de Wigner-Seitz para a rede oblíqua .



Fonte: (KITTEL, 2013).

3.2.2 Rede Recíproca

Outra definição importante, é o conceito de espaço recíproco, isto é, o espaço dos momentos k . Por definição, a rede recíproca $\vec{K}$ associada a rede direta $\vec{R}$ do sólido cristalino satisfaz a seguinte condição:

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1, \quad (3.5)$$

onde o conjunto de vetores $\vec{K}$ define uma rede em um espaço vetorial complementar ao espaço real, ou direto, e é chamado de espaço recíproco. A rede que se encontra no espaço recíproco é chamada de rede recíproca, e é também uma rede de Bravais. Sendo assim, para todo vetor $\vec{R}$ da rede de direta, a definição da equação (3.5) leva a seguinte condição:

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r} + \vec{R})}. \quad (3.6)$$

Desta forma, a equação (3.6) só será verdadeira se a equação (3.5) for satisfeita.

Como vimos acima, a rede recíproca também é uma rede de Bravais com vetores primitivos $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$, onde estes podem ser encontrados a partir dos vetores primitivos da rede direta $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ (ASHCROFT, 1976). Observe:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (3.7)$$

implicando em:

$$b_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, b_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, b_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.8)$$

A periodicidade contida na rede recíproca é de extrema importância para a análise de problemas que envolve sólidos cristalinos. Por exemplo, considere duas funções de onda:

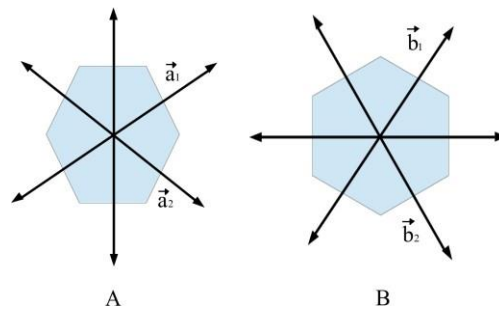
$$T_{\vec{K}}(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} T_{\vec{k} + \vec{K}}(\vec{r}), \quad (3.9)$$

onde $\vec{K}$ é um vetor de rede recíproca, e como vimos rede recíproca também é uma rede de Bravais, dessa forma, essas duas funções de onda podem diferir no máximo por um fator de fase global, assim:

$$|T_{\vec{K}}(\vec{r})|^2 = |T_{\vec{k} + \vec{K}}(\vec{r})|^2 \quad (3.10)$$

A equação (3.10) é o resultado direto do teorema de Bloch. Ele define as funções de ondas que descrevem os estados quânticos dos elétrons, quando estes estão submetidos a um potencial periódico. Como reportado anteriormente, os elétrons são submetidos a um potencial periódico com a simetria translacional dos átomos que constituem o cristal. Significa então que os valores de k que são distinguíveis fisicamente, pertencem a uma única célula unitária de rede recíproca, conhecida como primeira zona de Brillouin. Ela é definida como a célula primitiva de Wigner-Seitz no espaço recíproco, como ilustrado na figura 17.

Figura 17 – (a) Célula de Wigner-Seitz no espaço real e (b) célula de Wigner-Seitz no espaço recíproco, definida como Zona de Brillouin.



Fonte: (VASCONCELOS, 2014)

A figura 17 ilustra as células de Wigner- Seitz para as redes direta (a) e recíproca (b) do grafeno. A célula de Wigner- Seitz na rede direta são definidas pelos pontos médios dos vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, já a célula de Wigner- Seitz na rede recíproca, conhecida como primeira zona de Brillouin, são definidas pelos os pontos médios dos vetores $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$.

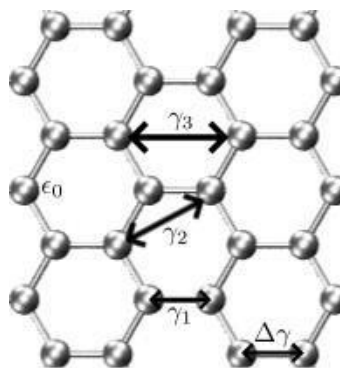
3.3 MÉTODO TIGHT BINDING

A partir deste ponto, diferentes métodos podem ser empreendidos, todos com uma abordagem numérica, haja vista a configuração de várias partículas envolvidas no fenômeno. O método Tight-Binding (TB) considera os termos relacionados ao Hamiltoniano de energia 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:

$$H = \sum |i\rangle \varepsilon_i \langle i| + \sum \sum |i\rangle \gamma_{ij} \langle j|, \quad (3.11)$$

onde os termos ε_i representam as energias de sítio do i-ésimo átomo e γ_{ij} representam as integrais de hopping entre os diferentes sítios. As energias 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 osterceiros 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, proposta nas referências (ZHAO, 2010). Além disso, para um melhor ajuste dos resultados, foram considerados os efeitos de borda no “hopping” de primeiro vizinho de 0,2 eV e 0,35 eV, para os átomos de carbono, boro e nitrogênio, 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 3.4.

Figura 18 - Representação esquemática dos primeiro, segundo e terceiro vizinhos na estrutura gráfica de borda armchair, assim como as interações correspondentes.



Fontes: Autores.

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

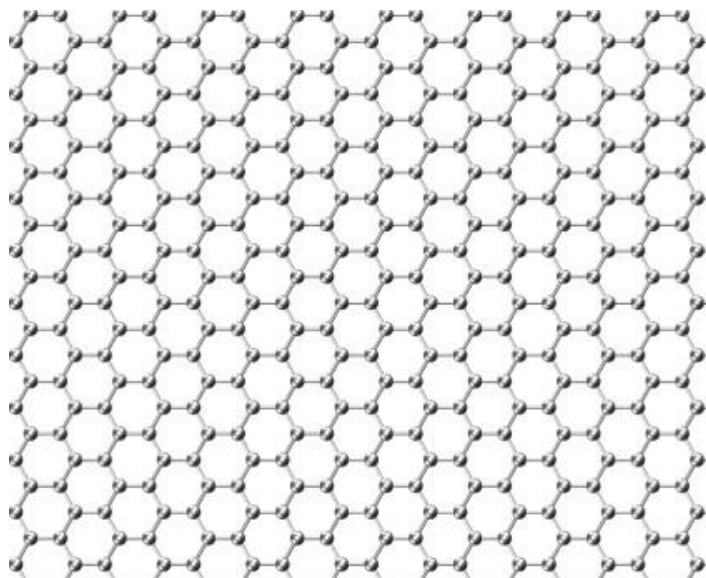
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo iremos apresentar e analisar os resultados obtidos na nossa pesquisa. No início serão descritas as estruturas estudadas. Logo após, serão apresentadas as propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno *zigzag* puras e híbridas e, por fim, serão demonstrados os comportamentos dos gaps como função da largura.

4.1 ESTRUTURAS ESTUDADAS

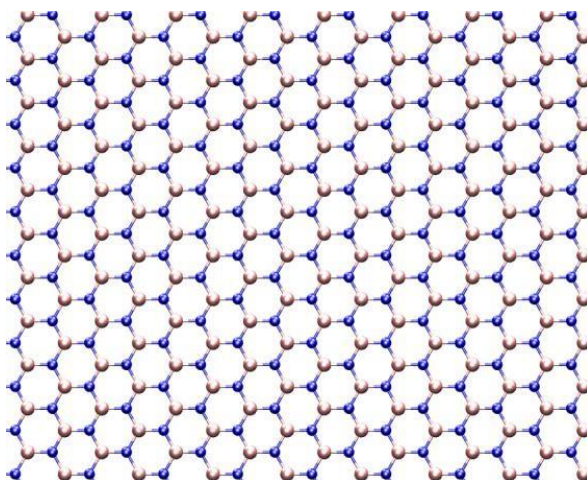
O grafeno é o elemento químico base dos nossos estudos, como reportado anteriormente, ele é um semicondutor de *gap* nulo, a ausência de *gap* no grafeno pode ser um dificultador para a sua aplicação em dispositivos eletrônicos. Para contornar tal obstáculo, algumas propostas são sugeridas. Neste trabalho, foram feitas modificações químicas na rede do grafeno, substituindo os átomos de carbono (ver figura 19), por átomos de boro e nitrogênio (ver figura 20). Além disso, a redução da dimensionalidade dos sistemas bidimensionais traz novas condições de contorno que reflete nas propriedades eletrônicas dos sistemas. Neste sentido, nos propomos estudar as nanofitas de grafeno formada apenas por átomos de carbono (sistema puro) ou por átomos de boro e nitrogênio (sistema híbrido).

Figura 19 – Folha de grafeno do tipo pura: formada por átomos de carbono.



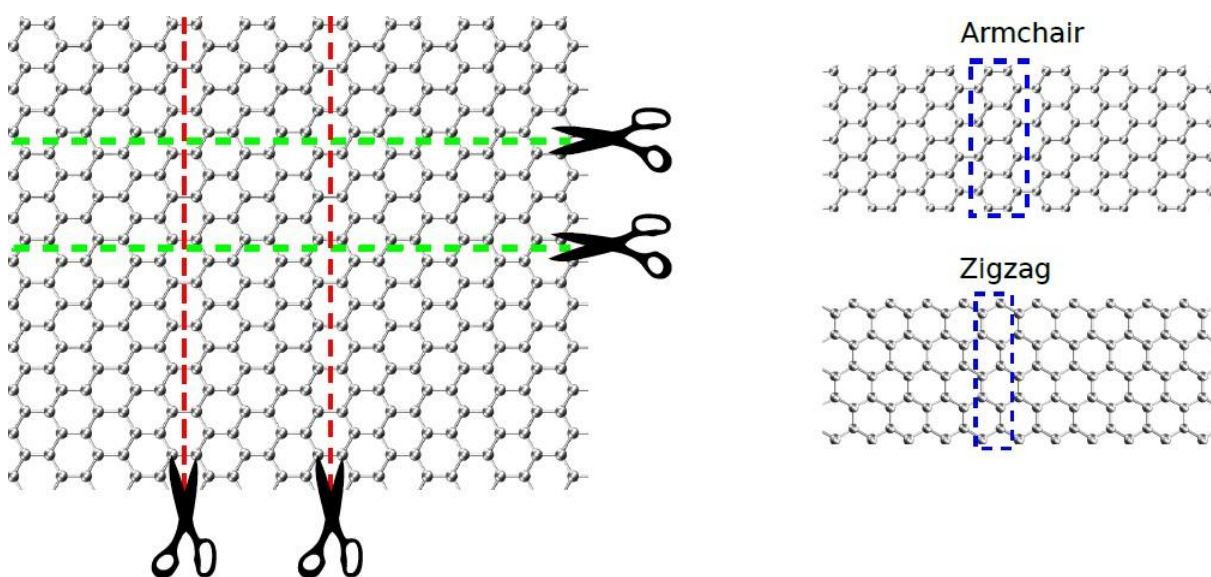
Fontes: Autores.

Figura 20 – Folha de grafeno do tipo híbrida: formado por átomos de boro(vermelho) e nitrogênio (azul)



A nanofita de grafeno podem ser obtida fazendo um “corte” no grafeno, o corte pode ser feito em diferentes direções, dando origem a uma variedade de nanofitas que são classificadas de acordo com o tipo de borda. A borda é definida pelos átomos mais externos que estão localizados aos longo do comprimento da fita. As nanofitas mais estudadas são a de borda *armchair* (AGNR) e *zigzag* (ZGNR). O foco do nosso trabalho é analisar as propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno de borda *armchair* puras e híbridas. A figura 21 ilustra os cortes na folha de grafeno para se obter as nanofitas de grafeno pura, o corte para obter a nanofita de borda *armchair* é feito ao longo das linhas tracejadas em verde, já para se obter as nanofitas de borda *zigzag*, o corte é feito ao longo das linhas tracejadas em vermelho.

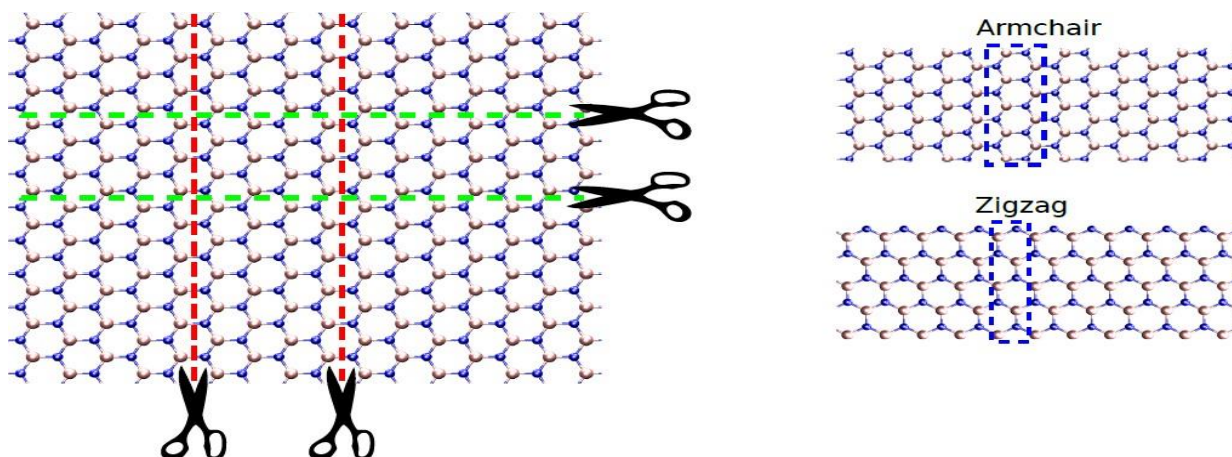
Figura 21 – Corte da folha de grafeno pura.



Fontes: Autores.

Na figura 22, são ilustrados os cortes na folha de grafeno para obter as nanofitas de grafeno híbrida, também as linhas tracejadas em verde define o corte feito para se obter a nanofita de borda *armchair*, da mesma forma que o corte ao longo das linhas tracejadas em vermelho representa o corte para se obter as nanofitas de borda *zigzag*. Nas duas figuras 21 e 22, nas nanofitas ao lado das folhas, os representados com linhas tracejadas em azul representam as células unitárias de cada nanofita.

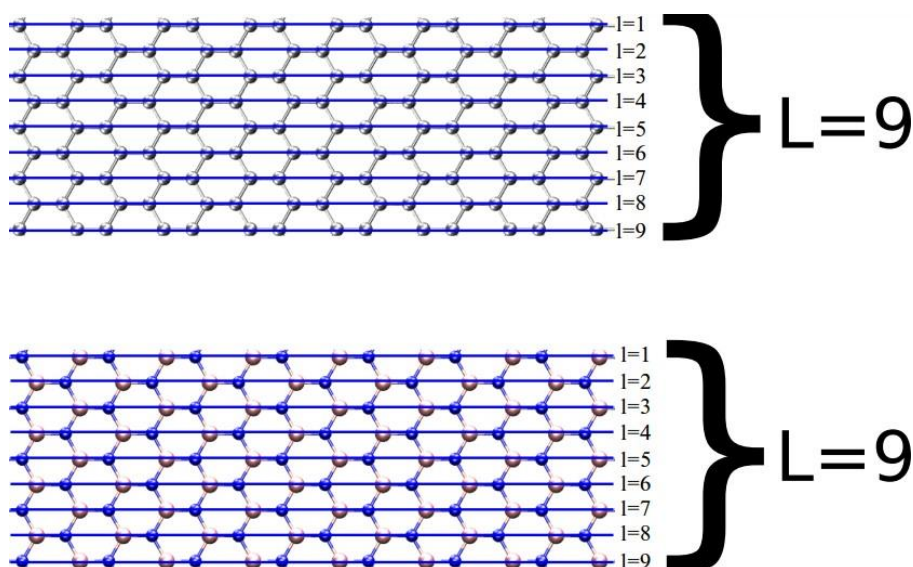
Figura 22 - Corte da folha de grafeno híbrida.



Fontes: Autores.

Com o objetivo de obter as mudanças nas propriedades eletrônicas como função de um parâmetro geométrico, nós, sistematicamente, variamos a largura das nanofitas de $L=3$ até $L=15$, onde L que representa o número de linhas *armchair*, isto é, dímeros ao longo da direção finita das nanofitas, como ilustrado na figura 23.

Figura 23 – Nanofita de grafeno de bora *armchair* (superior pura, inferior híbrida).



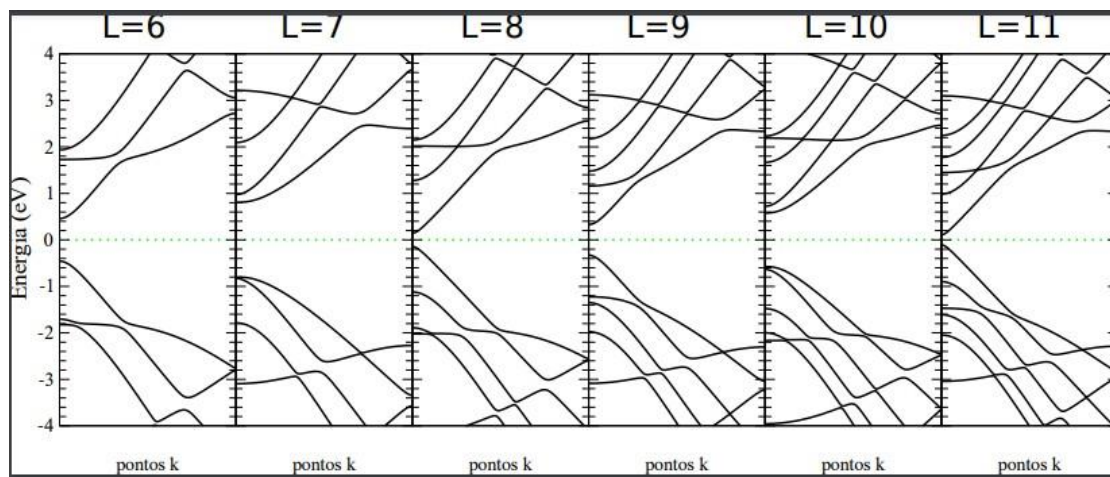
Fontes: Autores.

Na figura 23, temos a nanofita de grafeno de borda *armchair* (aGNR) de carbono, acima, e de boro e nitrogênio, abaixo. As duas nanofitas possuem a largura de $L=9$ (representadas pelas as linhas horizontais em azul), que é definida pelo número de linhas de dímeros, que são átomos de carbono ou de boro e nitrogênio próximos.

4.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Passando agora para o estudo das propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno, na figura 24, são representadas seis bandas de energia para diferentes larguras de nanofitas. A largura de cada nanofita é destacada sobre os gráficos.

Figura 24 – Bandas de energia da nanofita de grafeno pura – Método TB.

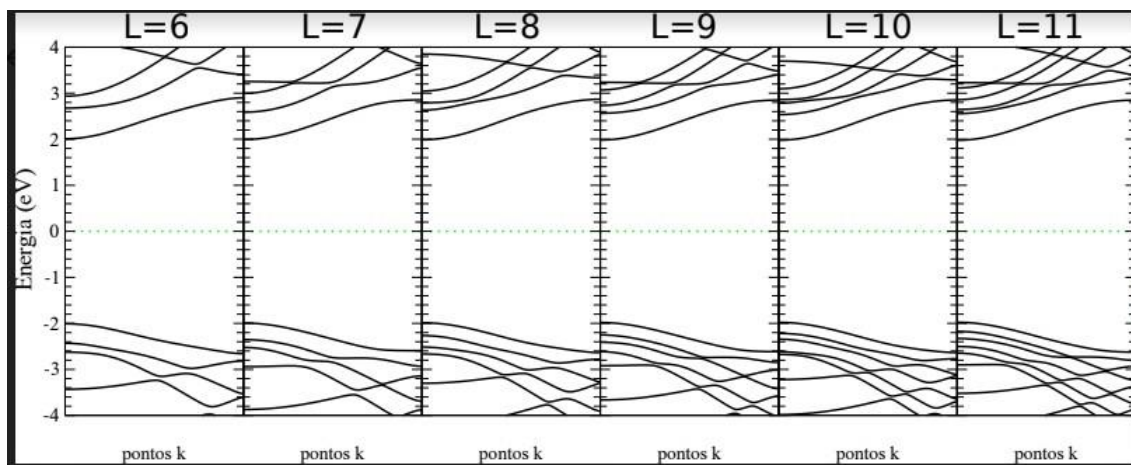


Fontes: Autores.

Na figura 24, podemos observar que no intervalo de 6 a 11, nenhuma banda de energia cruza a linha verde, que representa o nível de Fermi. Logo, esse sistema tem característica semicondutora. Além disso, é observado que o *gap* de energia ocorre no ponto Gamma, e que varia a medida que aumenta a largura das nanofitas.

Passaremos agora para o caso em que as nanofitas possuem em sua estrutura átomos de boro e nitrogênio. Na figura 25, os sistemas apresentaram uma largo *gap* de energia, no entorno do nível de Fermi de -2 a 2 eV. Esses sistemas apresentam características semicondutoras, podendo ser consideradas um material isolante. Também, percebe-se que a medida que aumentamos a largura das nanofitas, os perfis das bandas não muda expressivamente, demonstrando uma propriedade eletrônica robusta.

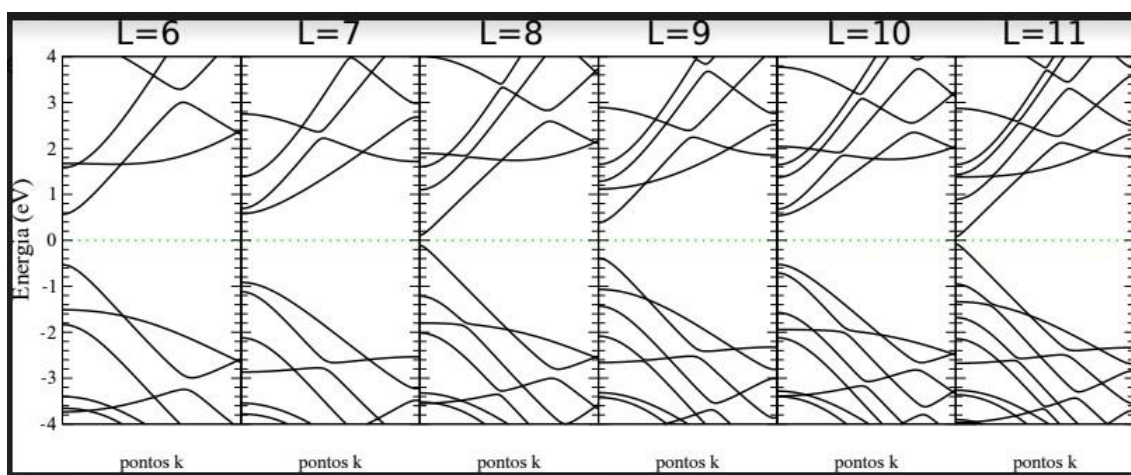
Figura 25 - Bandas de energia da nanofita de grafeno híbrida – Método TB.



Fontes: Autores.

Com o objetivo de demonstrar a validade do método usado, foram calculadas as propriedades eletrônicas das mesmas nanofitas usando o método DFT, implementado no programa SIESTA. Na figura 26, são ilustradas as bandas de energia das nanofitas de grafeno puras utilizando a mesma variação para o número de linhas. Como podemos observar, os sistemas mantiveram as mesmas características semicondutoras, com as bandas semelhantes aos resultados obtidos por meio do método TB.

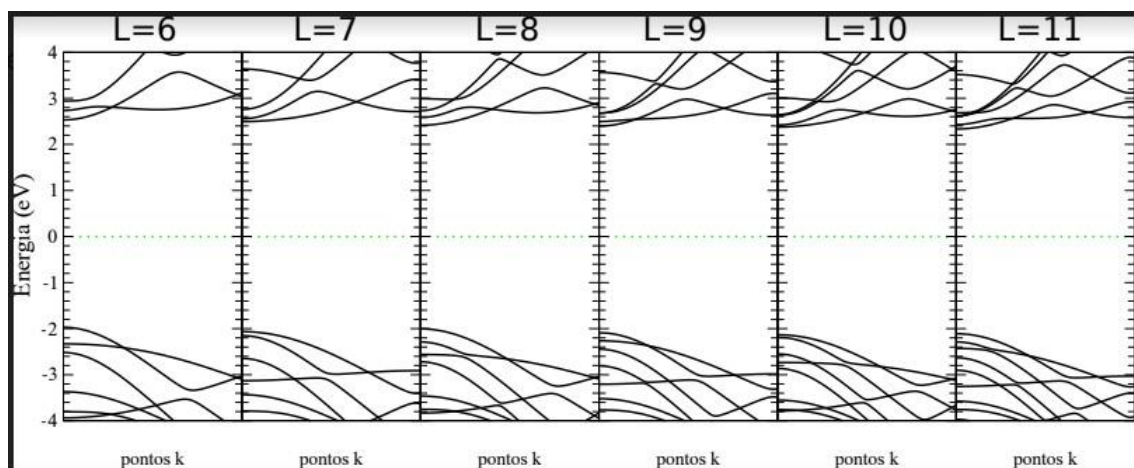
Figura 26 - Bandas de energia da nanofita de grafeno pura – Método DFT.



Fontes: Autores.

Já para a figura 27, os gráficos foram obtidos para as nanofitas de grafeno híbridas por meio do método DFT. Ele demonstraram que os sistemas mantiveram a característica semicondutora, com um largo gap de energia no entorno do nível de Fermi, semelhante aos resultados no método TB.

Figura 27 - Bandas de energia da nanofita de grafeno híbrida – Método DFT.

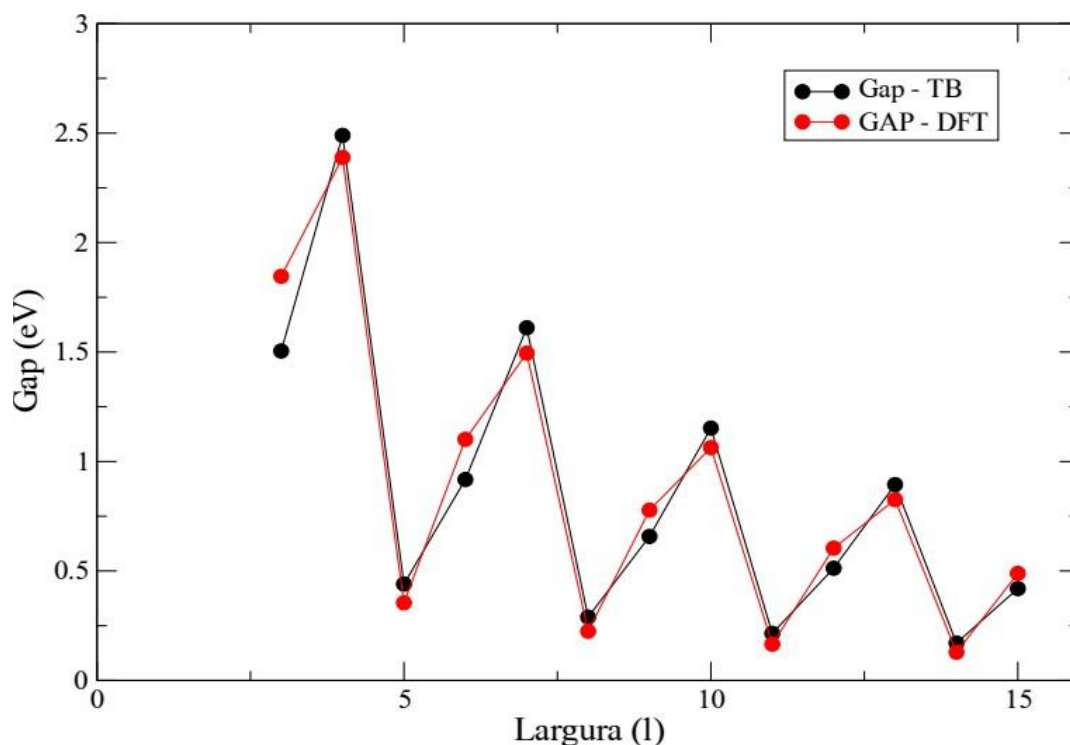


Fontes: Autores.

4.3 GAP COM FUNÇÃO DA LARGURA

Por fim, nós demonstramos o comportamento oscilante do gap de energia para as nanofitas de grafeno pura (ver figura 28), em dois métodos distintos (TB e DFT). A medida que aumentamos a largura das nanofitas é observado um decrescimento no valor do gap, no entanto, esse decrescimento não ocorre de forma linear, mas sim de forma oscilante, podendo ser descrito em famílias de largura dessa nanofita. Dessa forma, essas famílias de gap convergem monotonicamente para a zero no limite que L tende ao infinito, isto é, recupera a característica do grafeno.

Figura 28 – Gap de energia como função da largura para as nanofitas de grafeno pura, utilizando os Métodos TB e DFT.



Fontes: Autores.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram obtidas as propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno de borda *armchair* (aGNR) puras e híbridas, com diferentes larguras. Para tal, usamos o método Tight Binding (TB), utilizando um código computacional, em linguagem FORTRAN.

Analisando os resultados obtidos, podemos concluir que os sistemas analisados 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 obtidas demonstraram uma característica semicondutora de com um gap oscilante. Já no caso das nanofitas compostas por átomos de boro e nitrogênio, as propriedades eletrônicas obtidas demonstraram uma característica semicondutora de gap largo, podendo até ser considerado um sistema isolante.

Por fim, os resultados obtidos por meio do método DFT demonstraram uma total concordância com os resultados obtidos pelo método TB, com isso podemos constatar a validade do método TB, pois a diferença entre os resultados do método TB e o método DFT é pouco perceptível.

REFERÊNCIAS

AMORIM, Bruna Cristina, SOUZA, Leonardo Dias de. **Estudo de semicondutores com “gap” ajustável**. Paraná, 2008.

ASHCROFT, Niel W., MERMIN, N. David. **Solid state Physics**. Thomson Learning, 1976.

FERREIRA, Valdinéia Barreto. **Nanotecnologia e sua importância no contexto brasileiro**. In: E-science e políticas públicas para ciência, tecnologia e inovação no Brasil [online]. Salvador: EDUFBA, 2018, pp. 97- 106. ISBN: 978-85-232-1865-2. Disponível em: <https://doi.org/10.7476/9788523218652.0007>.

GRIFFITHS, David J. **Mecânica Quântica** / David J. Griffiths; tradução Lara Freitas; revisão Marcelo Mulato. - 2.ed. - São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.

HASSAN, Shazia; HUMAIRA; ASGHAR, Mamoon. **Limitation of silicon based computation and future prospects**. Communication Software and Networks, International Conference on 0, 559, 2010.

JESUS, Karla Acemano de; FREIRE, Estevão; Guimarães, Maria José O. C. **Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas**. Rio de Janeiro, 2012.

KITTEL, Charles. **Introdução à física do estado sólido** / Charles Kittel; tradução Ronal Sérgio de Biasi. – [Reimpr.].- Rio de Janeiro: LTC, 2013.

KROTO, H. W.; HEATH, J.R.; OBRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. **C-60 – Buckminster - fullerene**. *Nature*, v. 318, 1985.

LIJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, 1991.

MELO, Bruno Max de Souza. **Estrutura eletrônica de folhas de grafeno onduladas**. 2015. Dissertação (Obtenção do título de mestre em Física) – Universidade Federal do Fluminense, Niterói – São Paulo, 2015.

NAIR, R. R.; BLAKE P.; GRIGORENKO, A. N.; NOVOSELOV, K. S; BOOTH, T. J.;

STAUBER, T.; PERES, N. M. R.; GEIM, A. K. **Science**, v. 320, Issue 5881 p. 1308, 2008.

NETO, A.H. Castro; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, 2009.

NOORDEN, Richard Van. The trials of new carbono. **Nature**, v.469, 2011.

NOVOSELOV, K; GEIM, A; MOROZOV, S; D. Jiang; ZHANG, Y; DUBONOS, S; GRIGORIEVA, I; FIRSOV, A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v.306, 2004.

SCHULZ, Peter A. Há uma história lá embaixo – um convite para rever uma palestra. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.40, n.4, e4210, 2018

VASCONCELOS, Fabrício Moraes de. **Propriedades eletrônicas de nanofitas de grafeno contendo defeitos estruturais**. 2014. Monografia (Trabalho de conclusão de curso – Licenciatura em Física) – Universidade Federal do Piauí, Teresina-Piauí, 2014.

ZARBIN, Aldo J. G. **Coleção de química no cotidiano: ano internacional da tabela periódica dos elementos químicos**. v.11, ed. 1, São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2019.

ZARBIN, Aldo J. G., OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestrutura de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis?. **Química Nova**, v.36, n.10. 1533-1539, 2013

ZHAO, Kun; ZHAO, Mingwen; WANG, Zhenhai; FAN, Yingcai. Tight-binding model for the electronic structures of SiC and BNnanoribbons. **Physica E: Low-dimensional systems & nanostructures**, v.43, p.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 OS CONSTRUIR 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

```