

JUNÇÕES MOLECULARES DE NANOFITAS DE GRAFENO E PHAGRAPHENO: UM ESTUDO VIA DFT E EHT/NEGF *

Kazuko Ramos Nisioka¹

Rafaela Farinha Felipe²

Samuel Maciel Côrrea³

Julio César da Silva dos Santos⁴

Jordan Del Nero⁵

Carlos Alberto Brito da Silva Jr⁶

Resumo

Nesse trabalho é proposto uma investigação das propriedades eletrônicas de junções moleculares de Nanofitas ZigueZague de Grafeno (NZZG) e Phagrafeno (NZZPG) por meio da Teoria: **1-** DFT/B3LYP/6-311G(d,p) para otimizar a geometria das moléculas; **2-** DFT/LDA.PZ/DZP sobre a célula unitária da rede cristalina para obter as propriedades eletrônicas; **3-** Teoria de Hückel Estendido/Função de Green de Não Equilíbrio (THE/FGNE) através da fórmula de Landauer-Buttiker para a região central acoplada entre 2 eletrodos. Nossos resultados exibem: (i) comportamento condutor e singularidades de Van-Hove; (ii) uma região não linear com característica de um dispositivo *usual* TEC para NZZG; (iii) duas regiões não lineares (RDNs) mostrando característica de um diodo *túnel* com 2 janelas de operação para NZZPG. Essas regiões não lineares de voltagem coincidem com os V_{\min} nas curvas Fowler-Nordheim (FN) e Lauritsen-Millikan (LM).

Palavras-chave: Nanofitas; Grafeno; Phagrapheno; THE/FGNE; Transistor de Efeito de Campo (TEC); Resistências Diferencial Negativa (RDNs).

MOLECULAR JUNCTIONS OF GRAPHENE AND PHAGRAPHENE NANORIBBON: A STUDY BY DFT AND EHT/NEGF

Abstract

In this work it's propose an investigation of the electronic properties of molecular junctions of ZigZag Graphene (ZZGNR) and Phagraphene (ZZPGNR) NanoRibbons by: **1-** DFT/B3LYP/6-311G(d,p) for optimize the molecules; **2-** DFT/LDA.PZ/DZP on the unit cell of the crystalline lattice for obtain the electronic properties; **3 -** Extended Hückel Theory /Non-Equilibrium Green Function (EHT/NEGF) using the Landauer-Buttiker formula for the central region coupled between 2 electrodes. Our results show: (i) conductor behavior and Van-Hove singularities; (ii) a non-linear region with characteristic of a usual device FET for NZZG; (iii) two nonlinear regions (NDRs) showing behavior of a tunnel diode with 2 operation windows for ZZGNR. These non-linear voltage regions coincide with the V_{\min} in the Fowler-Nordheim (FN) and Lauritsen-Millikan (LM) plots.

Keywords: Nanoribbon; Graphene; Phagraphene; EHT/NEGF; Field Effect Transistor (FET); Negative Differential Resistances (NDRs) .

¹ *Graduanda, Faculdade de Engenharia de Materiais, UFPa, Ananindeua, Pará-Brasil.*

² *Graduanda, Faculdade de Engenharia de Materiais, UFPa, Ananindeua, Pará-Brasil.*

³ *Doutorando, PPGF, Mestre, Professor, Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, UFPa, Abaetetuba, Pará-Brasil.*

⁴ *Mestrando, PPGEE, UFPa, Belém, Pará-Brasil.*

⁵ *Doutor, Professor-Pesquisador, Faculdade de Física, UFPa, Belém, Pará-Brasil.*

⁶ *Doutor, Professor-Pesquisador, Faculdade de Física, UFPa, Ananindeua, Pará-Brasil..*

1 INTRODUÇÃO

Nas duas décadas passadas, os pesquisadores tem atraído suas atenções para a investigação das propriedades eletrônica e de transporte de materiais bidimensionais (2D) de Carbono (C) feitos de apenas um átomo de espessura na camada com objetivo para aplicações eletrônicas no futuro [1]. O primeiro desses materiais, o grafeno, que foi redescoberto, isolado e caracterizado, em 2004, por A. Geim e K. Novoselov, que foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física, em 2010, por essa conquista [2].

Devido à sua estrutura planar 2D formada por uma monocamada de átomos de C dispostos em uma estrutura de favo de mel hexagonal (ou colméia) onde a célula unitária da rede tem uma base de dois átomos de C, dessa forma, o grafeno apresenta propriedades únicas, tais como condutividades elétrica e térmica extremamente elevadas, velocidade alta dos elétrons e alta qualidade do cristal [3-5]. A maioria dos materiais pode transmitir corrente elétrica quando os elétrons não ligados (π) têm uma energia que corresponde à banda de condução do material.

No grafeno, cada átomo de C tem três elétrons que estão ligados a elétrons dos átomos vizinhos, formando ligações químicas σ com hibridação sp^2 e comprimento de ligação de 1,42 Å. O quarto elétron de cada átomo é "deslocalizado" ou livremente disponível na terceira dimensão (fora do plano) ao longo de toda a folha de grafeno, o que lhe permite conduzir a corrente elétrica. Esses elétrons altamente móveis não possuem inércia, parecem não ter massa (massa efetiva zero) e a velocidade dos elétrons no grafeno (sem dispersão, um fenômeno conhecido como transporte balístico) é de cerca de 10.000 km/s (velocidades dos elétrons em um condutor típico variam de centímetros até centenas de metros por segundo) são chamados elétrons π e estão localizados acima e abaixo da folha de grafeno. Esses orbitais π se sobrepõem ajudando a realçar a ligação C-C no grafeno. Fundamentalmente, as propriedades eletrônicas de grafeno são ditadas pelos orbitais π ligante e antiligante (as bandas de valência e condução). Entretanto, a qualidade do grafeno e do substrato usado serão os fatores limitantes. Ao mesmo tempo, a zona proibida no grafeno tem largura zero de energia formando dois cones de Dirac conectados nos vértices dos hexágonos onde se localiza os átomos de C [2, 4, 5]. Isso ocorre porque a relação energia-momentum é linear para baixas energias próximas aos seis vértices da Zona de Brillouin [5, 6].

Em 2015, Oganov *et al.* usando o algoritmo evolucionário ab initio *USPEX* (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) descobriu um novo alotropo do grafeno feito de anéis 5-6-7 de C com baixa energia denominado de phagrapheno que é um material 2D em que os cones de Dirac aparecem na 1ª Zona de Brillouin (ZB), porém distorcidos devido ao número de átomos de C diferente nos anéis e os elétrons se comportam similarmente a partículas sem massa viajando com velocidade que depende da direção [7]. Esse não é o caso do grafeno. Esse alotropo de grafeno planar é energeticamente comparável ao grafeno e mais favorável do que outros alotropos do C propostos em trabalhos anteriores [8-13], devido a sua hibridização sp^2 e empacotamento atômico denso. O phagrapheno

possui todas as outras propriedades do grafeno que lhe permite ser considerado um material avançado para dispositivos eletrônicos flexíveis, transistores, baterias solares, unidades de displays, etc. [7].

Nesse sentido, baseado nos trabalhos pioneiros sobre transporte eletrônico em junções moleculares simples de Aviram-Ratner [14, 15], Reed *et al.* [16], Metzger *et al.* [17-19] e Nitzan-Ratner [20], assim bem como nos artigos publicados por nosso grupo de pesquisa [21-30] nessa área, decidimos investigar as propriedades de transporte eletrônico e *Transition-Voltage Spectroscopy* (TVS) de junções moleculares compostas por Nanofitas ZigueZague de Grafeno (NZZG) e Phagrapheno (NZZPG), ver **Fig.1a-b**, usando Teoria do Funcional Densidade (DFT) para otimizar a geometria das moléculas e Teoria de Hückel Estendido/Função de Green de Não Equilíbrio (EHT/NEGF) para o cálculo do transporte eletrônico da junção [31, 32]. A TVS é interpretada baseada em Huisman *et al.* [33], por meio do modelo de transporte molecular coerente pois o transporte eletrônico ocorre por níveis moleculares ocupados discretos que é descrito pela Transmitância em função da Energia em regiões onde é localizada a V_{\min} [24-26]. O principal objetivo é verificar a conexão entre o transporte eletrônico e a TVS dessa classe de materiais de Dirac quase 2D por causa da hidrogenização nas bordas das junções a base de NZZG e NZZPG através da Densidade de Estados (DOS), Curva I-V, Transmitância [$T(E,V)$], curvas Fowler-Nordheim [FN ou $\ln(I/V^2)$] e Lauritsen-Millikan [LM ou $\ln(I)$] [33-35], assim bem como a possibilidade para aplicações em nanoeletrônica.

2 METODOLOGIA

O formalismo DFT é altamente confiável para otimizar geometria e descrever propriedades eletrônicas de moléculas simples [36-38]. Para otimizar a geometria de NZZG e NZZPG, utilizamos cálculos de primeiros princípios baseado em DFT com funcional B3LYP e conjunto de base polarizada 6-311G(d,p). Depois, escolhemos a célula unitária para a estrutura cristalina de NZZG e NZZPG que tratamos como bulk e aplicamos cálculos baseados em DFT com funcional de Troca-Correlação (XC) da Aproximação de Densidade Local (LDA) com a parametrização Perdew-Zunger (PZ) [39], isto é, LDA.PZ. O conjunto de base para a Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) escolhido foi DoubleZetaPolarized (DZP) para o Carbono e Hidrogênio assim bem como os parâmetros da iteração (density mesh cut-off = 200 Rydberg, tolerância = $4 \cdot 10^{-5}$ e passo máximo = 200) enquanto que a Zona de Brillouin foi definida com pontos k (1 x 1 x 100) e condições de contorno periódico foram aplicadas para determinar as propriedades eletrônicas (estrutura de banda, DOS e Transmitância). Por outro lado, cálculos DFT são computacionalmente não viáveis para sistemas com mais de 200 átomos.

Por essa razão, tomamos a geometria otimizada (isto é, as coordenadas de todos os átomos e a célula unitária definida) que será usada para calcular o transporte eletrônico ($T(E,V)$) e TVS das junções moleculares atacadas a eletrodos (reservatórios) muito largos por meio da aproximação empírica da Teoria de Hückel Estendido (EHT) que tem sido aplicada a condução molecular [37], onde a estrutura eletrônica é calculada usando um modelo com parâmetros ajustáveis a experimentos e que combinado com a técnica da Função de Green de Não

Equilíbrio (NEGF) para determinar o transporte quântico [38, 40, 41] sob efeito de voltagem externa e que quando usados dentro das suas limitações geram resultados bem precisos. Entretanto, a principal vantagem desse método é o baixo custo computacional, mas ele captura a maioria dos efeitos eletrônicos e de estrutura atômica. Usando a aproximação EHT, sistemas com até 1000 átomos podem ser simulados facilmente [32].

A EHT é formulada em termos do conjunto de base pequenos de orbitais atômicos de Slater $\{|\phi_i\rangle\}$, seus overlaps $\{S_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle\}$ e uma matriz Hamiltoniana $\{H_{ij} = \langle\phi_i|H|\phi_j\rangle\}$, onde os elementos da matriz diagonal $H_{ij} = \varepsilon_i$ são as energias de ionização dos orbitais atômicos determinados experimentalmente e os outros elementos dessa matriz tem a forma definida por Ammeter *et al.* por consistência com os dados da estrutura eletrônica molecular experimental. Entretanto, os overlaps e os elementos da matriz Hamiltoniana usados nos cálculos tem a forma de onda plane no espaço-k recíproco. Logo, a equação de Schrödinger EHT pode ser resolvida [42].

Para os cálculos de transporte eletrônico, devemos especificar os eletrodos (esquerda e direita) e a região central/espalhamento, onde os eletrodos devem ser periódicos e correspondem a repetição da região de espalhamento da célula unitária da NZZG e NZZPG na direção z que é a direção do transporte eletrônico. As matrizes Hamiltoniana são construídas para os dois eletrodos dos cálculos EHT padrão sobre o dispositivo periódico bulk para a região semi-infinita. A temperatura dos elétrons é 300K. No início dos cálculos, a molécula relaxa livremente com a aplicação da voltagem externa e um rearranjo estrutural da junção completa ocorre como um resultado do processo de otimização do cálculo EHT. Assim, a estrutura básica para o dispositivo é baseada sobre NZZG e NZZPG que podem ser vistas nas Figuras 1a e 1b, onde o transporte eletrônico será calculado. Nessa etapa, os cálculos são feitos com EHT e os parâmetros de entrada são definidos configurando o EHT com os parâmetros de Hoffmann e realizamos um cálculo auto-consistente para obter o espectro de transmissão, pois a transmitância é dependente de k para uma dada energia.

Agora, podemos calcular a corrente elétrica (curva I-V) ao aplicarmos uma voltagem externa (V_e) finita entre os eletrodos para os dispositivos de NZZG e NZZPG. Para isso, aplicamos a técnica NEGF, pois a transmitância para cada voltagem, $T(E, V_e)$, é calculada após o relaxamento molecular ao aplicar V_e variando de 0V até 3V para as polarizações direta e reversa entre os eletrodos. Assim, é então possível calcular a corrente (I) da região central/espalhamento de um sistema com dois eletrodos para cada voltagem aplicada por meio da fórmula de Landauer-Büttiker (see Eq.1 below) [43, 44]

$$I = \frac{2e}{h} \int_{u_E(V_e)}^{u_D(V_e)} T(E, V_e) dE \quad (1)$$

onde $u_D(V_e)$ e $u_E(V_e)$ são as regiões de polarização de energia dos eletrodos da Esquerda (E) e da Direita (R). $T(E, V_e)$ é o coeficiente de transmissão como função da energia eletrônica E sob voltagem externa V_e e é dada pela Eq.(2) abaixo

$$T(E, V_e) = \text{Traço}[\Gamma_1^E G_C \Gamma_2^D G_C^*] = \text{Traço}[\Gamma_1^E A_2^D] = \text{Traço}[\Gamma_2^D A_1^E] \quad (2)$$

onde G_C e G_C^+ são as funções de Green retardada e avançada da região central (canal), $\Gamma_{1/2}^{E/D} = i[\sum_{E/D}^+ - \sum_{E/D}^-]$ é a taxa de tunelamento entre o i -ésimo nível molecular (E_i) e os eletrodos (D e E) ou funções de “alargamento” que são responsáveis pelo transporte dos elétrons no sistema e pelo alargamento dos níveis pois levam em conta o acoplamento do canal (molécula ou região central/espalhamento) com os eletrodos, $\sum_i^{E/D} = \tau_{E/D} g_{E/D} \tau_{E/D}^*$ é a função ou matriz de auto-energia dos eletrodos, $g_{E/D} = (E - H_{E/D})^{-1}$ é a função de Green dos eletrodos e $\tau_{E/D}$ é o acoplamento Hamiltoniano dos eletrodos na molécula e $A_{1/2}^{E/D}$ são as funções espectrais parcial dos eletrodos da esquerda e da direita.

3 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO E DISCUSSÃO

A configuração hexagonal do grafeno planar é obtida pelos Índices de *Hamada* especificado pelos inteiros (M,N) e usado para obter a estrutura do phagrapheno introduzindo defeitos topológicos como pentágonos e heptágonos na sua estrutura hexagonal, assim bem como as bordas inferior e superior do grafeno e phagrapheno são hidrogenados para formar as Nanofitas ZigueZague de Grafene (NZZG) e phagrapheno (NZZPG). A célula unitária da NZZG é composta por 12C e 2H, enquanto a NZZPG é composta por 46C e 6H. A região central/espalhamento da junção molecular da NZZG e NZZPG é composta por 10 e 3 repetições da célula unitária, respectivamente. Ao acoplar a região central/espalhamento aos eletrodos da esquerda e direita que também são compostos por 3 e 1 repetições da célula unitária, temos a junção molecular da NZZG e NZZPG efetivamente. Logo, consideramos como ponto de partida na construção separadamente da região central das junções moleculares de NZZG e NZZPG (isto é, com átomos de H nas bordas da configuração ziguezague) retangular com largura = W (na direção armchair) e comprimento = L (na direção ziguezague). Dessa forma, definimos os índices de Hamada para as 2 estruturas como M = N, logo, M = 3 e 2 como o número de cadeias armchair na direção armchair através das nanofitas e especificamos o parâmetro largura (W) para NZZG e NZZPG [45]. Os Índices de *Hamada* definem a natureza ziguezague e o comportamento metálico desses materiais de Dirac quase 2D. Quando acoplamos os eletrodos (esquerda e direita) que correspondem a repetição da região central/espalhamento da célula unitária da NZZG e NZZPG na direção z que é a direção do transporte eletrônico para formar as junções moleculares ou uma configuração de dispositivo com as dimensões determinadas na Figure 1 (a e b).

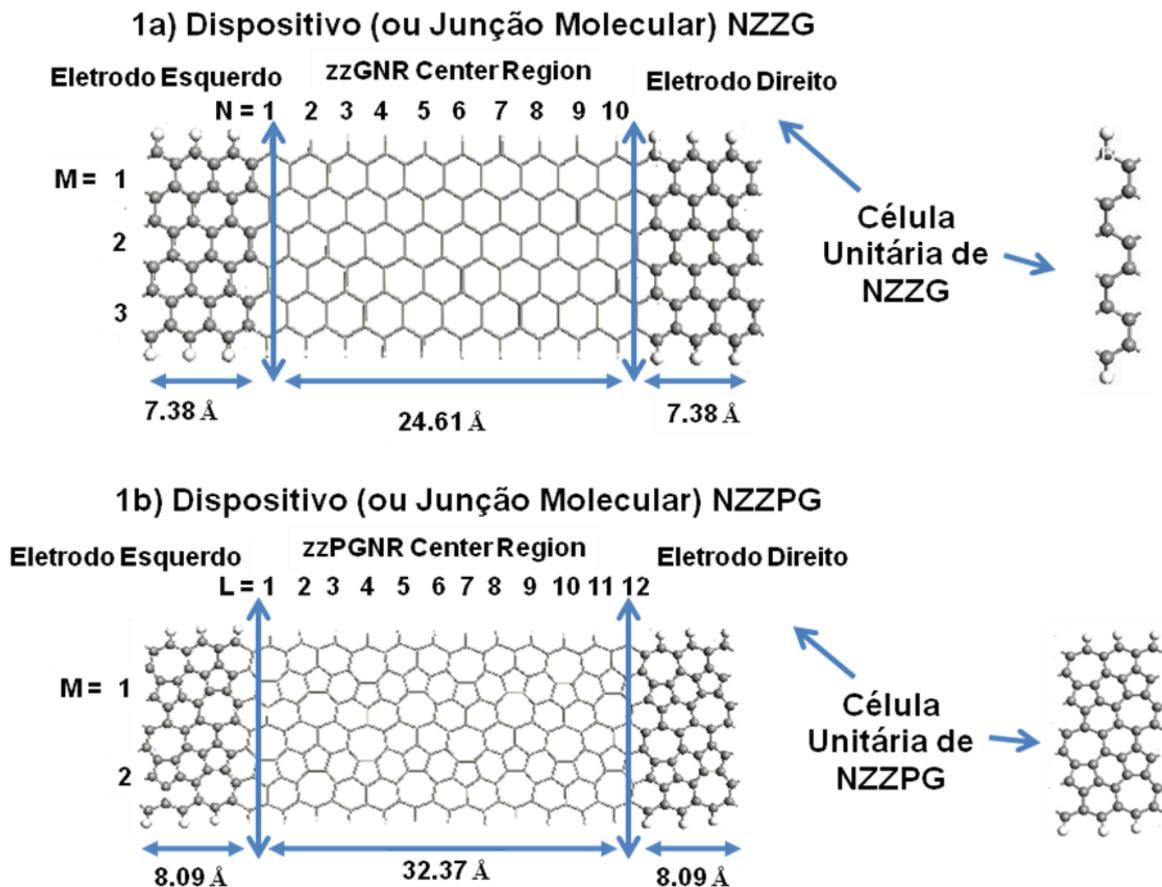


Figura 1. Estrutura de (a) NZZG e (b) NZZPG. Os índices de Hamada (M,N) para NZZG e NZZPG são (3,3) e (2,2). O comprimento médio das ligações são para: (a) NZZG: hexágonos (C-C \cong 1,42Å e C-H \cong 1,09Å). (b) NZZPG: heptágonos (C-C \cong 1,47Å e C-H \cong 1,1Å); hexágonos (C-C \cong 1,42Å e C-H \cong 1,09Å); pentágonos (C-C \cong 1,40Å entre os anéis). A região central das NZZG e NZZPG são otimizadas por DFT/B3LYP/6-311G e tem dimensões de \cong 24,6Å e 32,4Å. As junções moleculares são compostas pela região central acoplada aos eletrodos (E e D) onde o transporte eletrônico foi calculado por EHT/NEGF. Os eletrodos correspondem a repetição da célula unitária na região central/espalhamento para NZZG e NZZPG que foram determinadas por DFT/LDA.PZ/DPZ. Os eletrodos tem dimensões de \cong 7,4Å e 8,1Å.

Na Tabela 1, exibimos os resultados dos valores das energias dos Orbitais Moleculares de Fronteira (HOMO-3 até LUMO+3) para as regiões centrais das NZZG e NZZPG como moléculas de tamanho finito por cálculos DFT/B3LYP/6-311G(d,p), assim esses cálculos vão fazer surgir um pequeno gap na molécula que vai ser dado pelo cálculo da energia de gap ($E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$). O gap muito pequeno (0,035eV e 0,096eV) e, portanto, um comportamento condutor (ou metálico) para as duas moléculas (NZZG e NZZPG), respectivamente.

Tabela 1. As Energias dos OMFs via cálculo DFT/B3LYP/6-311G(d,p), a $E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$

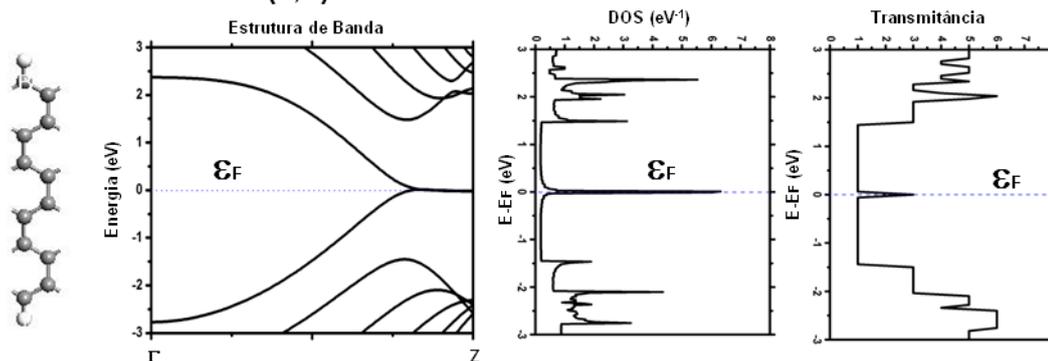
OMFs	Energias p/ NZZG	Energias p/ NZZPG
HOMO-3	-0,31415 eV	-0,2856 eV
HOMO-2	-0,28992 eV	-0,26617 eV
HOMO-1	-0,26439 eV	-0,25972 eV
HOMO	-0,24266 eV	-0,24477 eV

LUMO	-0,20785 eV	-0,14917 eV
LUMO+1	-0,11932 eV	-0,14798 eV
LUMO+2	-0,09803 eV	-0,11273 eV
LUMO +3	-0,07474 eV	-0,11241 eV

$$A E_{\text{gap}} = -0,20785 + 0,24266 = \mathbf{0,035eV (NZZG)} \text{ e } E_{\text{gap}} = -0,14917 + 0,24477 = \mathbf{0,096eV (NZZPG)}.$$

Quando o grafeno é modelado em uma nanofita reduzindo a uma dimensão (1D), existe efeitos de quantização ditados pelas condições de contorno fixadas, que podem resultar em: (1) Singularidades de Van Hove nos pontos-k de Dirac (nos vértices dos hexágonos do NZZG e nos vértices 5-6-7 dos anéis do NZZPG) para a Density de Estados (DOS) que só depende da energia e (2) um bandgap dependendo da quiralidade e da largura. Além disso, ao restringir a 1D, a dispersão da NZZG não é mais linear e, portanto perde a vantagem inerente da dispersão linear do grafeno. Na Figura 2 (a e b), exibimos as propriedades eletrônicas de NZZG e NZZP como bulk baseado na investigação da sua célula unitária no qual determinamos a estrutura de banda, DOS e transmitância em $V = 0V$ via DFT com funcional LDA.PZ e conjunto de base DZP. Esses cálculos mostraram comportamento condutor que é diferente dos resultados experimentais que mostraram comportamento semiconductor para esses materiais, pois nestes cálculos o funcional LDA não leva em consideração os spins por isso o resultado é diferente.

2a) Célula Unitária NZZG (3,3)



2b) Célula Unitária NZZPG (2,2)

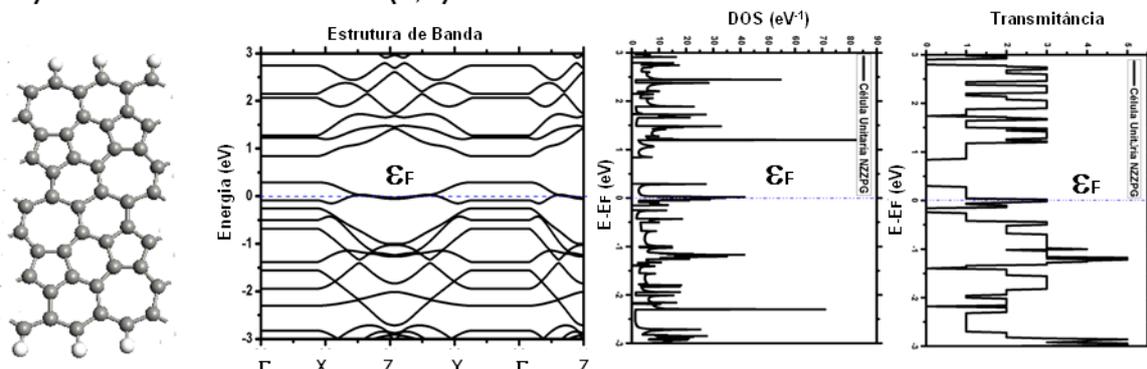


Figura 2. Propriedades Eletrônicas determinadas sobre a célula unitária de (a) NZZG (3,3) e (b) NZZPG (2,2) via DFT/LDA.PZ/DZP. A estrutura de banda e a DOS mostram que esses materiais são metálicos pois eles quase não apresentam band gap (gap muito pequeno) que é visto quando as bandas de condução (LUMOs) e valência (HOMOs) se cruzam no nível de Fermi (E_F) como ocorre na NZZG ou quando ocorre uma junção das bandas na NZZPG. A DOS exib singularidades de Van Hove que é característico de materiais quase 1D onde os átomos na NZZG e NZZPG estão localizados. A $E_F \approx -3,95$ eV (NZZG) e $-4,36$ eV (NZZPG), respectivamente. A transmitância exib

picos de transmissão no E_F e nas regiões permitidas das bandas de valência e condução. Os cálculos convergiram no passo 14 e 18, respectivamente, onde a tolerância foi de $\approx 1,03 \cdot 10^{-5}$ e $2,17 \cdot 10^{-5}$.

Posteriormente, acoplamos os eletrodos (E e D) nas NZZG e NZZPG para construir efetivamente os dispositivos NZZG e NZZPG (ou junções moleculares) usando a EHT e o conjunto de base de Hückel (Cerda.Carbon [graphite] e Hoffmann.Hydrogen) para o cálculo da DOS e da Transmitância em $V = 0V$, obtendo os mesmos valores da célula unitária. Mas, a E_F é aproximadamente $-6,26eV$ e $-6,41eV$, enquanto que os potenciais químicos dos eletrodos (E e D) é de aproximadamente $-6,24eV$ e $-6,41eV$ para os dispositivos NZZG e NZZPG. A DOS em $V = 0V$ mostra que eles são metálicos pois apresentam pico no nível de Fermi ($E - E_F = 0$) devido os níveis de energia de condução (LUMOs) e valência (HOMOs) se cruzarem nesse ponto. A Transmitância exibem picos de transmissão no nível de Fermi e nas regiões permitidas (valência e condução). Os Cálculos convergiram em 14 e 18 passos, respectivamente, assim como a tolerância era de aproximadamente $1,03 \cdot 10^{-5}$ e $2,17 \cdot 10^{-5}$.

Agora, exibimos na Figura 3 (a e b) as propriedades de transporte eletrônico das junções moleculares por meio de cálculos EHT/NEGF através das Curvas corrente-voltagem (I-V) e condutância-voltagem (G-V), e das curvas Fowler-Nordheim (FN) and Lauritsen-Millikan (LM) para a escala de voltagem de $-3V$ a $+3V$.

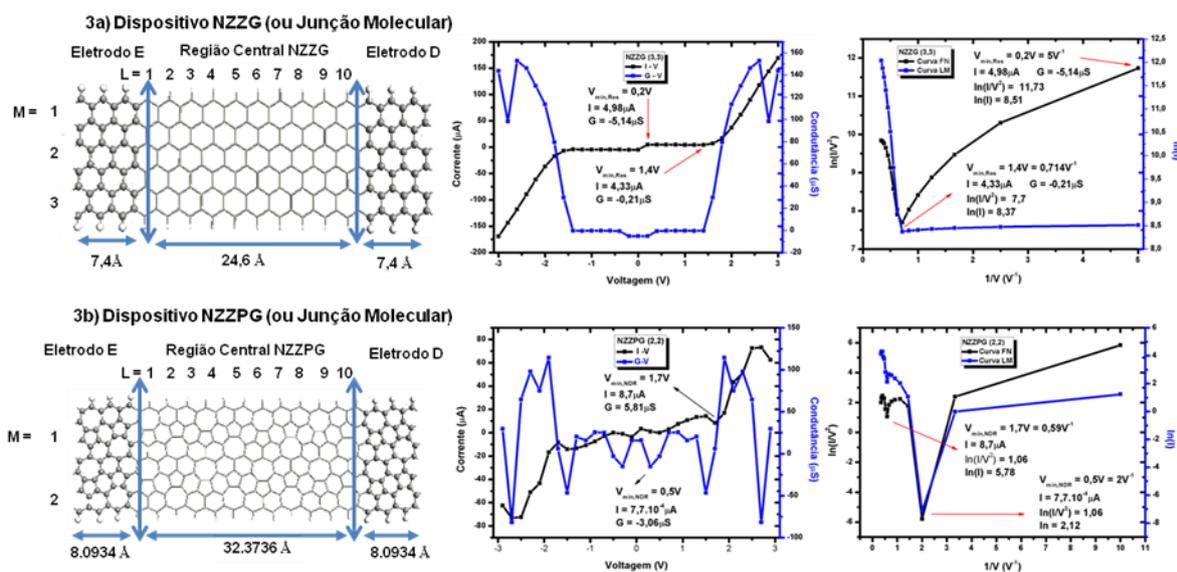


Figura 3- Transporte Eletrônico das junções determinadas por meio de cálculos EHT/NEGF. Exibimos as curvas I-V e G-V e os Plots FN e LM. As curvas I-V e G-V mostram pontos onde ocorre ressonância e NDR na escala da voltagem. Esses pontos coincidem com os pontos de inflexão nos Curvas FN e LM. (a) Junção NZZG exhibe duas ressonâncias enquanto em (b) Junção NZZPG exhibe duas NDRs. Os cálculos convergiram em 14 e 18 passos, respectivamente, assim como a tolerância foi de aproximadamente $1,03 \cdot 10^{-5}$ e $2,17 \cdot 10^{-5}$.

Logo, identificamos:

1- Junção da NZZG: duas ressonâncias em $0,2V$ ($5V^{-1}$) e $1,4V$ ($0,714V^{-1}$), onde o valor da corrente (condutância) é $4,98\mu A$ ($-5,14\mu S$) e $4,33\mu A$ ($-0,21\mu S$). Em $V = 1,4V$ ocorre ressonância que corresponde ao mínimo de voltagem, V_{min} , nos Plots de FN e

LM. Essa V_{\min} corresponde aos pontos nas curvas FN igual a 7,7 e LM igual a 8,05. O máximo de corrente é $I_{\max} = 169,04\mu\text{A}$ em 3V. Assim, observamos que o comportamento da curva I-V é característica de um *dispositivo usual* (*Transistor de Efeito de Campo, FET*).

2- Junção da NZZPG: duas *resistências diferenciais negativa* (NDRs) em 0,5V (2V^{-1}) e 1,7V ($0,59\text{V}^{-1}$), onde o valor da corrente (condutância) é $7,7 \cdot 10^{-4}\mu\text{A}$ ($-3,06\mu\text{S}$) e $8,37\mu\text{A}$ ($5,81\mu\text{S}$). Esses pontos de voltagem onde ocorrem NDRs correspondem aos mínimos de voltagem, V_{\min} , nas curvas FN e LM. Os V_{\min} correspondem aos pontos nos plots FN igual a -5,78 e 1,06 e LM igual a -7,17 e 2,12. As voltagens 0,5V e 1,5V, correspondem aos mínimos global e local. O máximo de corrente é $I_{\max} = 73,11\mu\text{A}$ em 2,7V. Assim, observamos que o comportamento das curvas I-V é característico de um dispositivo: (i) *diodo túnel com 2 janelas de operação*. A origem da NDR é devido ao alinhamento do nível de Fermi do eletrodo (E_F) com a energia do LUMO, isto é, $E_F = E_{\text{LUMO}}$.

4 CONCLUSÃO

Nesse trabalho, investigamos as propriedades eletrônicas e de transporte eletrônico de junções moleculares baseadas em NZZG e NZZPG. Os resultados exibem para a:

(a) Junção NZZG: (1) comportamento metálico através da análise da estrutura de banda (E_{gap} próximo de 0 eV ($0,035\text{eV}$) cruzando as bandas de valência e condução no nível de Fermi), DOS and Transmission com picos no nível de Fermi. (2) duas ressonâncias em 0,2V (5V^{-1}) e 1,4V ($0,714\text{V}^{-1}$). Em $V = 1,4\text{V}$, o valor da corrente é $4,33\mu\text{A}$, que corresponde ao mínimo de voltagem, V_{\min} , nos Plots FN e LM. O V_{\min} corresponde ao ponto nas curvas FN igual to 7,7 e LM igual a 8,05. A corrente máxima é $169,04\mu\text{A}$ em 3V. Observamos que o comportamento da curva I-V é característico de *um dispositivo usual* (*FET*). (3) como a voltagem aumenta há um decréscimo no pico naquela região e um alargamento na E_{gap} caracterizando uma transição metal-isolante que pode ser visto no LUMO que é localizado em um dos dois lados dessa junção.

(b) Junção NZZPG: (1) exibe comportamento metálico através da análise da estrutura de banda (E_{gap} , ocorre uma junção das bandas de valência e condução no nível de Fermi), DOS e Transmissão com picos no nível de Fermi. (2) duas NDRs em $V_{\min_global} = 0,5\text{V}$ (2V^{-1}) com $7,7 \cdot 10^{-4}\mu\text{A}$ e em $V_{\min_local} = 1,7\text{V}$ ($0,59\text{V}^{-1}$) com $8,37\mu\text{A}$ que caracteriza um *diodo túnel com 2 janelas de operação*. O V_{\min} corresponde aos pontos nas curvas FN igual a -5,78 e 1,06 e LM igual a -7,17 e 2,12. A corrente máxima é $73,11\mu\text{A}$ em 2,7V. A origem da NDR é devido ao alinhamento do $E_F = E_{\text{LUMO}}$. (3) exibe um comportamento mais rico característico de isolante topológico que pode ser vista no HOMO e LUMO ao qual são bem delocalizado cuja superfície contém estados condutor, o que significa que os elétrons podem somente se mover ao longo da superfície da junção NZZPG, mas é um isolante no interior dessa mesma junção.

Agradecimentos

Esse trabalho foi suportado parcialmente pelas Agências Brasileiras PIBIC/UFPa/Interior, CNPq, CAPES, FAPERJ, VALE/FAPESPA, Rede Nanotubos de Carbono/CNPq, INCT Nanomateriais de Carbono/CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 Dresselhaus M S. Fifty years in studying carbon-based Materials, Phys. Scr. 2012; T146: 014002 (1-10).
- 2 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science 2004; 306: 666-669.
- 3 Dresselhaus MS e Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite, Adv. Phys. 2002; 51: 1-186.
- 4 Novoselov KS, Jiang D, Booth T, Khotkevich VV, Morozov SM e Geim AK. Two-dimensional atomic crystals. Proc. Natl Acad. Sci. USA 2005; 102: 10451–10453.
- 5 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. Nature 2005; 438: 197-200.
- 6 Wallace PR. The Band Theory of Graphite, Phys. Rev., 1947; 71: 622-634.
- 7 Wang Z, Zhou X.-F, Zhang X, Zhu Q, Dong H, Zhao M, et al. Phagraphene: A Low-energy Graphene Allotrope composed of 5-6-7 Carbon Rings with Distorted Dirac Cones, NanoLetters 2015; 15: 6182-6186.
- 8 Malko D, Neiss C, Vines F e Görling A. Competition for Graphene: Graphynes with Direction-Dependent Dirac Cones, Phys. Rev. Lett. 2012; 108: 086804 (1-4).
- 9 Zhao M, Dong W e Wang A. Two-dimensional carbon topological insulators superior to graphene, Sci. Rep. 2013; 3: 3532-3537.
- 10 Baughman RH, Eckhardt H e Kertesz M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms, J. Chem. Phys. 1987; 87: 6687-6699.
- 11 Enyashin AN e Ivanovskii AL. Graphene Allotropes, Phys. Status Solidi B 2011; 248: 1879-1883.
- 12 Narita N, Nagai S, Suzuki S e Nakao K. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family, Phys. Rev. B. 1998; 58: 11009-11014.
- 13 Huang, H.; Duan, W. e Liu, Z., The existence/absence of Dirac cones in graphynes, New J. Phys. 2013; 15: 023004 (1-13).
- 14 Aviram A e Ratner MA. Molecular Rectifiers, Chem. Phys. Lett. 1974; 29: 277-283.
- 15 Aviram A e Ratner MA. Molecular Electronics: Science and Technology, Annals of the New York Academy of Sciences 1998; 852, New York.
- 16 Reed MA, Zhou C, Muller CJ, Burgin TP e Tour JM. Conductance of a Molecular Junction, Science 1997; 278: 252-254.
- 17 Metzger RM, Chen Bo, Höpfner U, Lakshmikantham MV, Vuillaume D, Kawai T, et al. Unimolecular Electrical Rectification in Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide, J. Amer. Chem.Soc. 1997; 119: 10455-10466.
- 18 Metzger RM. The quest for unimolecular rectification from Oxford to Waltham to Exeter to Tuscaloosa, J. Macromol. Sci. A 2001; 38: 1499-1517.
- 19 Metzger RM. Unimolecular electrical rectifiers, Chem. Rev. 2003; 103: 3803-3834.
- 20 Nitzan A e Ratner A. Electron transport in molecular wire junctions, Science, 2003; 300: 1384-1389.
- 21 Nero JD, de Souza, FM e Capaz RB. Molecular Electronics Devices: Short Review, J. Comput.Theor. Nanosci. 2010; 7: 503-516.
- 22 Pinheiro FA, da Silva SJS, Granhen ER e Nero JD. Probing molecular chirality via electronic transport, Phys. Rev. B 2010; 81: 115456 (1-5).

- 23 Silva Jr. CAB, da Silva SJS, Granhen ER, Leal JFP, Pinheiro FA e Nero JD. Electronic transport in biphenyl single-molecule junctions with carbon nanotubes electrodes: The role of molecular conformation and chirality, *Phys. Rev. B* 2010; 82: 085402 (1-5).
- 24 Silva Jr., CAB, da Silva SJS, Leal JFP, Pinheiro FA e Nero JD. Electronic transport in oligo- para-phenylene junctions attached to carbon nanotube electrodes: Transition-voltage spectroscopy and chirality, *Phys. Rev. B* 2011; 83: 245444 (1-6).
- 25 Silva Jr., CAB, Leal JFP, Aleixo VFP, Pinheiro FA e Nero JD. Electronic transport, transition-voltage spectroscopy, and the Fano effect in single molecule junctions composed of a biphenyl molecule attached to metallic and semiconducting carbon nanotube electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014; 16: 19602-19607.
- 26 Silva Jr. CAB, Pinheiro FA e Nero JD. Organic Nano-Devices Composed by Carbon NanoTube/Oligophenylenes/Carbon NanoTube Junctions: Transition-Voltage Spectroscopy, Applications and Chirality versus Geometry, *J. Nanosci. and Nanotech.*, 2016; 16: 9771-9778.
- 27 Tavares SCC, Conde-de-Sousa GT, de Sousa MÊS, Aleixo VFP e Nero JD. Electrical Signature of Graphene and Dendrimer Nanoantennas, *J. Comput.Theor. Nanosci.* 2014; 11: 1899-1902.
- 28 Sampaio-Silva, A, Aleixo VFP, Correa SM e Nero JD. Investigation of electronic transport in Organic Electroluminescent Device composed by AIQ3 molecules, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2014; 11: 1164-1168.
- 29 Aleixo VFP, Silva Jr. CAB e Nero JD. Molecular electronic junction composed by C₆₀ as spacer and four terminals formed by acceptors group: Transition-voltage spectroscopy, *J. Computat. and Theor. Nanosc.* 2014; 11: 637-641.
- 30 Siqueira MRS, Corrêa SM, Gester RM, Nero JD e Neto AMJC. Single-molecular diodes based on opiod derivatives. *J. Mol. Model.* 2015; 21: 317 (1-9).
- 31 Stokbro K, Petersen DE, Smidstrup S, Blom A, Ipsen M e Kaasbjerg K. Semiempirical model for nanoscale device simulations, *Phys. Rev. B* 2010; 82: 075420 (1-7).
- 32 Kienle D, Cerda JI e Ghosh AW. Extended Hückel theory for band structure, chemistry, and transport. I. Carbon Nanotubes, *J. App. Phys.* 2006; 100: 043714 (1-9).
- 33 Huisman EH, Guédon CM, van Wees BJ e van der Molen SJ. Interpretation of transition voltage spectroscopy, *Nano Lett.* 2009; 9: 3909-3013.
- 34 Araidai M e Tsukada M. Theoretical calculations of electron transport in molecular junctions: Inflection behavior in Fowler-Nordheim plot and its origin, *Phys. Rev. B* 2010; 81: 235114 (1-7).
- 35 Forbes RG. Use of Millikan–Lauritsen plots, rather than Fowler–Nordheim plots, to analyze field emission current-voltage data, *J. Appl. Phys.* 2009; 150: 114313 (1-8).
- 36 Xue, Y, Datta S e Ratner MA. First-principles based matrix Green's function approach to molecular electronic devices: general formalism, *Chemical Physics* 2002; 281: 151-170.
- 37 Tian W, Datta S, Hong S, Reifenberger R, Henderson J e Kubiak CP. Conductance spectra of molecular wires *J. Chem. Phys.* 1998; 109: 2874-2882.
- 38 Di Ventra M. *Electrical Transport in Nanoscale System*; Cambridge University Press, 1-476; 2008.
- 39 Perdew JP e Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 1981; 23: 5048-5079.
- 40 Cuevas JC e Scheer E. *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*, World Scientific in Nanoscience and Nanotechnology, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1-703; 2010.
- 41 Zimbovskaya NA. *Transport Properties of Molecular Junctions*, Springer New York, 1-338; 2013.
- 42 Raza H. *Graphene Nanoelectronics: Metrology, Synthesis, Properties and Applications*, Springer Press, 1-587; 2012.
- 43 Landauer R. Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction, *IBM J. Res. Dev.* 1957; 1: 223-231.

- 44 Buttiker M. Four-Terminal Phase-Coherent Conductance, Phys. Rev. Lett. 1986; 57: 1761-1764.
- 45 Wu C-S e Chai J-D. Electronic Properties of Zigzag Graphene Nanoribbons Studied by TAO-DFT, J. Chem. Theor. and Comput. 2015; 11: 2003-2011.