



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

ESTADOS MAGNÉTICOS DE NANOFITAS DE GRAFENO COM DEFEITOS
ESTRUTURAIS

Marcos Araújo Silva

Orientador Prof. Dr. Eduardo Costa Girão

Teresina-Piauí

2016

MARCOS ARAÚJO SILVA

**ESTADOS MAGNÉTICOS DE NANOFITAS DE GRAFENO COM DEFEITOS
ESTRUTURAIS**

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador Prof. Dr. Eduardo Costa Girão

Teresina-Piauí

2016

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

S586e Silva, Marcos Araújo.
Estados magnéticos de nanofitas de grafeno com defeitos
estruturais / Marcos Araújo Silva – 2016.
78 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) –
Universidade Federal do Piauí, 2016.
“Orientação: Prof. Dr. Eduardo Costa Girão.”

1. Tecnologia. 2. Grafeno. 3. Spintrônica. I. Título.

CDD 621.313

MARCOS ARAÚJO SILVA

**“ESTADOS MAGNÉTICOS DE NANOFITAS DE GRAFENO COM DEFEITOS
ESTRUTURAIS”**

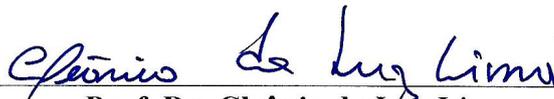
Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 28/07/2016

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Eduardo Costa Girão
Universidade Federal do Piauí
Orientador



Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno ao Programa



Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz
Universidade Federal do Maranhão
Examinador Externo à Instituição



Prof. Dr. José Moreira de Sousa
Universidade Federal do Piauí
Examinador Externo ao Programa

Dedicatória

Dedico este trabalho a meus pais, Antônio e Desterro, meu irmão Marcelo e minha esposa Christiany, pelo amor, carinho, apoio e compreensão nos momentos de minha vida acadêmica e profissional, e principalmente ao meu filho Marcos Felipe, pelo sentido que dar a minha vida. E ao meu Orientador, Professor Dr. Eduardo Costa Girão pelos seus ensinamentos.

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus pelo o dom da vida, por ser à base das minhas conquistas e acima de tudo me fortalecendo para seguir sempre em frente, iluminando meus pensamentos, ideias, reflexões, sabedoria e criatividade que constituíram na produção deste estudo.

Aos meus pais, Antonio Jose de Araújo e Maria do Desterro Silva, pela educação, valores e princípios de uma família, que são essenciais para a minha vida. Pelo apoio incondicional nas minhas escolhas, pelos momentos em que se dedicaram horas e dias ao meu filho cuidando com carinho e amor enquanto estive ausente na dedicação deste estudo e pesquisa. Que Deus os abençoe sempre.

A minha esposa Christiany e meu filho Marcos Felipe, pelo carinho, companheirismo e principalmente compreensão nas horas em que não estávamos juntos, mas entenderam que era por motivos importantes na minha vida profissional.

Agradeço especialmente o meu orientador, Professor Eduardo Girão, por compartilhar a sabedoria, a confiança e a firmeza nas orientações, pela paciência e incentivos. Muito agradecido pela oportunidade cedida de trabalharmos juntos, que resultou-me na aprendizagem no campo de pesquisa teórica e computacional.

Aos meus amigos de turma, Ariane Maria, Avilnete Belém, Carla Adriana, Fernando Reis, Josany Saibrosa, José Pereira, Joyce Araújo, Marcos Guilherme e Thátilla Wanessa, que direta ou indiretamente me apoiaram, pelos estudos e trocas de experiências que tivemos durante o curso.

A todos do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM.

Por fim, a Universidade Federal do Piauí - UFPI pela oportunidade de formação em Licenciatura em Química e de cursar o mestrado em Ciência dos Materiais.

Sumário

Introdução	1
Referências	3
1 Grafeno: Um Material com Perspectiva Revolucionária para a Eletrônica do Futuro	4
1.1 Introdução	8
1.1.1 O Carbono e seus alótropos	8
1.1.2 O Grafeno	12
1.1.3 Nanofitas de Grafeno	19
1.1.4 Técnicas de Produção	24
1.2 Conclusão	28
1.3 Referências	29
2 Estados Magnéticos de Nanofitas de Grafeno com Defeitos Estruturais	33
2.1 Introdução	37
2.2 Metodologia	43
2.2.1 Sistema e Método	43
2.3 Resultados e Discussão	47
2.4 Conclusão	60
2.5 Referências	61
Considerações Finais	64

Lista de Figuras

1.1	(a) Estrutura do diamante. (b) Estrutura CFC do diamante.	9
1.2	(a) Estrutura do grafite. (b) Carbono com hibridização sp^2	10
1.3	Estrutura do <i>buckminsterfullerene</i> (C_{60}).	10
1.4	Estrutura do nanotubo de carbono de (a) paredes simples (SWTN) e (b) paredes múltiplas (MWTN).	11
1.5	Estrutura do grafeno.	12
1.6	Estrutura básica do grafeno para os materiais de carbono de outras dimensionalidades.	13
1.7	Ilustração da rede honeycomb do grafeno sendo (a) estrutura de rede do grafeno com os vetores da rede \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 e (b) a zona de Brillouin com os cones de Dirac nos pontos K e K'	15
1.8	Relação de dispersão eletrônica na rede honeycomb do grafeno, com ênfase nos cones de Dirac localizados nos vértices da zona de Brillouin.	16
1.9	Ilustração de um (a) painel de toque de grafeno e (b) uma tela touch-screen com base em grafeno.	17
1.10	(a) transístor de efeito de campo de nanofita de grafeno (GNRFETs) e (b) dispositivo de grafeno fabricado sobre um substrato de tereftalato de polietileno (PET)	18
1.11	Ilustração da estrutura atômica das bordas de uma nanofita com borda (a) <i>armchair</i> ou (b) <i>zigzag</i>	20
1.12	Estrutura de bandas da nanofita de grafeno (a) <i>armchair</i> e (b) <i>zigzag</i>	20

1.13	Imagem STM (Microscopia de Tunelamento com varredura) da superfície de grafeno com bordas hidrogenadas.	21
1.14	(a) Diagrama da nanofita de grafeno zigzag (ZGNR) com o campo elétrico externo aplicado na direção de X. (b) Diagrama esquemático da densidade de estado dos estados eletrônicos na ausência de um campo elétrico externo e (c) na presença de campo elétrico externo.	23
1.15	Ilustração da (a) síntese da GNR a partir do monômero 10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl para formar nanofitas de grafeno e (b) sua imagem por STM. (c) Esquema de reação do monômero 6,11-dibromo-1,2,3,4-tetraphenyltriphenylene na produção de GNRs do tipo Chevron e (d) sua imagens por STM.	27
2.1	Observação <i>in situ</i> de defeito topológico induzido em camada de grafeno pela técnica de HR-TEM antes (a) e depois (b) da irradiação por elétrons.	37
2.2	(a) Ilustração de uma estrutura Antidot. (b) Célula unitária da antidot com a perfuração circular e (c) com perfuração triangular.	39
2.3	Estrutura honeycomb com (a) poro padrão e (b) poro triangular.	40
2.4	(a) Rearranjo estrutural relativa ao isômero de C_{60} . O fragmento mostrado inclui pentágonos 1 e 2 dos doze pentágonos na molécula de C_{60} . (b) Estrutura do defeito Stone-Wales.	41
2.5	Imagem de microscópio de tunelamento com varredura (STM) de uma borda da rede do polímero formado após a polimerização do precursor CHP.	42
2.6	Representação de uma nanofita de grafeno pristine (N-ZGNR). Comprimento e largura da fita são denotados por C e L , enquanto que N representa o número de cadeias zigzag ao longo da largura da nanofita.	43
2.7	Estrutura de uma fita com defeitos no centro (10-ZGNR-3). O retângulo em vermelho representa a célula unitária e as ligações C-C circuladas representam a distancia entre as vacâncias. Hidrogênios omitidos por simplicidade.	44

2.8	Ilustração da polarização das bordas e estruturas de bandas da 6-ZGNR- <i>pristine</i> nos estados (a) PM (b) AFM e (c) FM. A linha verde denota a energia de Fermi ($E = 0$) e as linhas sólida azul e pontilhada vermelha são, respectivamente, os estados de $spin(\uparrow)$ e $spin(\downarrow)$	48
2.9	Gap de energia de uma N-ZGNR- <i>pristine</i> no estado AFM em função da largura (número N de cadeias zigzag).	49
2.10	Gap de energia de uma N-ZGNR- <i>pristine</i> e dos sistemas tipo N-ZGNR-D (para D variando de 1 a 10) no estado AFM em função da largura do sistema (em termos do número N de cadeias zigzag ao longo da largura da fita).	50
2.11	Gap de energia dos sistemas N-ZGNR-D em função da distância D de separação entre os defeitos para os casos $N = 6, 8, 10, 12$. Linhas verde, vermelha e azul representam os estados PM, AFM e FM, respectivamente. O gap da fita <i>pristine</i> N-ZGNR correspondente é representado em cada gráfico pela linha lilás pontilhada.	51
2.12	Estruturas de bandas da 6-ZGNR-6 nos estados (a) Paramagnético (PM) (b) Antiferromagnético (AFM) e (c) Ferromagnético (FM). A linha verde denota a energia de Fermi ($E = 0$) e as linhas sólida azul e pontilhada vermelha são, respectivamente, os estados de $spin(\uparrow)$ e $spin(\downarrow)$	53
2.13	Ilustração da nanofita com o parâmetro D (distância) entre os defeitos.	54
2.14	Estrutura de bandas de uma ZGNR ilustrando o parâmetro vetor k	55
2.15	(a)-(d) Ilustra a variação da intensidade (I) e do gap de energia em função de D das fitas com $N = 6, 8, 10$ e 12	57
2.16	Diferença de energia entre os estados FM e AFM dos sistemas N-ZGNR-D em função da distância D de separação entre os defeitos para os casos $N = 6, 8, 10, 12$. Linhas azuis representam as $E_{FM} - E_{AFM}$ e linha lilás pontilhada a $E_{FM} - E_{AFM}$ das fitas <i>pristine</i> N-ZGNR.	58

Lista de Tabelas

1.1	Vantagens e desvantagens de técnicas atualmente utilizadas para produzir grafeno.	25
2.1	Gap de energia (em eV) dos sistemas N -ZGNR- D com $D = 40, \dots, 60$ no estado AFM.	52
2.2	Valores de α correspondente a largura das N-ZGNRs.	55

Lista de Abreviaturas e Símbolos

AA-CVD	Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition
AFM	Antiferromagnético
AGNR	Armchair Graphene Nanoribbon
CFC	Cúbica de Face Centrada
CHP	Ciclohexa-m-Fenileno
CVD	Chemical Vapour Deposition
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density of States
EDX	Energy-Dispersive X-ray
FM	Ferromagnético
GNR/FETs	Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors
GNRs	Graphene Nanoribbons
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
HR-TEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
ITO	Indium Tin Oxide
MET	Transmission Electron Microscopy
MWNT	Multi-Walled Carbon Nanotube
PET	Tereftalato de Polietileno
STM	Scanning Tunneling Microscopy
SWNT	Single-Walled Carbon Nanotube
TBfor	Tight-Binding Fortran Operational Resource
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
ZGNR	Zigzag Graphene Nanoribbon

Resumo

Com o progresso científico e tecnológico no campo da nanociência e nanotecnologia de materiais, grandes esforços são exercidos pela comunidade científica em estudos teóricos e experimentais na busca de estruturas que possam ser utilizadas na produção de dispositivos nanométricos. Nesse sentido, alternativas em estado sólido apontam materiais grafiticos com propriedades surpreendentes, com ênfase ao grafeno, o alótropo do carbono que ao longo dos últimos dez anos tem sido destaque em várias publicações, em virtude de ser um material com possibilidades de aplicações em área de impacto industrial como aeronáutica, biomédica, comunicações, energia, eletrônica, optoeletrônica, entre outras. Nesse sentido, a partir de uma abordagem teórica e sistemática por meio de cálculos computacionais pelo método *tight binding*, exploramos detalhadamente as propriedades eletrônicas e magnéticas das nanofitas de grafeno em função da inserção de vacâncias, e concentramos na estratégia de verificar o comportamento físico decorrentes do afastamento dos defeitos entre si e de nanofitas com diferentes larguras. Neste trabalho, discorremos no capítulo 1, uma breve revisão da literatura dos materiais nanoestruturados de carbono ressaltando a importância em futuras aplicações no ramo da eletrônica e principalmente a spintrônica, uma tecnologia que oferece oportunidades de uma nova classe de dispositivos que são baseadas na carga e spin do elétron, que permitirão a produção de dispositivos mais rápidos e de baixo consumo. No capítulo 2 ressaltamos nossos resultados e discussões, no qual os sistemas estudados em diferentes estados magnéticos apresentaram comportamento semicondutor na configuração antiferromagnético e destacamos o caso ferromagnético, que se mostrou semicondutor em algumas estruturas específicas, o que faz ser uma alternativa a mais de estrutura polarizada com variados valores de gap de energia.

Palavras-chaves: Tecnologia. Grafeno. Spintrônica.

Abstract

With scientific and technological progress in the field of nanoscience and nanotechnology materials, great efforts are exerted by the scientific community in theoretical and experimental studies in the search for structures that can be used in the production of nanoscale devices. Accordingly, alternatives in solid-state physics point graphitic materials with surprising properties with emphasis on the graphene, carbon allotrope that over the last ten years has been featured in various publications, by being a material with application possibilities in an area of industrial impact as aerospace, biomedical, communications, energy, electronics, optoelectronics, among others. From a theoretical and systematic approach by computer calculations with the *tight binding* method, thoroughly explored the electronic and magnetic properties of graphene nanoribbons depending on vacancy insertion and focus of the strategy to check the physical behavior resulting from removal of defects far from each other and nanoribbons with different widths. In this work, we discuss in Chapter 1, a brief review of the literature of carbon nanostructured materials highlighting the importance in future applications in the electronics industry and especially spintronics, a technology that offers opportunities for a new class of devices that are based on the load and spin of the electron, which will allow the production of faster devices and low-power consumption. In Chapter 2 we highlight our results and discussions, in which the systems studied in different magnetic states showed semiconducting behavior in antiferromagnetic configuration and highlight the ferromagnetic case, which proved semiconductor in specific structures, which makes it an alternative to polarized structure with varying energy gap values.

Keywords: Technology. Graphene. Spintronics.

Introdução

Os materiais configuraram-se de maneira histórica com grande relevância para as civilizações no qual os períodos foram até batizadas de Idade da Pedra, Idade do Bronze e Idade do Ferro, devido à importância do material para a época e pelas ampliações de suas aplicações. Nessa perspectiva histórica, a Era dos Metais caracterizou-se pela utilização intensa dos metais, através do desenvolvimento da técnica de fundição, produzindo o aprimoramento de utensílios e de outros instrumentos, em virtude das propriedades que os metais possuem sobre outras, como a madeira e a pedra. Com o progresso e o desenvolvimento tecnológico, cada vez mais os materiais são inseridos em nossas vidas atendendo às necessidades em diversos seguimentos, como nas construções, nos transportes, na comunicação, entre outras (Navarro, 2006; Callister Jr. & Rethwish, 2013).

A criatividade humana é surpreendente com capacidades incríveis de transformar e criar ferramentas que tanto modificaram a forma de interação do homem, principalmente a que estão relacionadas ao ato de se comunicar, proporcionando diversas ferramentas tecnológicas como celulares, tablets, entre outros, trazendo-nos para a era da informação com inovações tecnológicas que crescem a uma velocidade exponencial.

Consequentemente, os materiais metálicos são focos de estudos por exibirem estruturas e propriedades interessantes para o desenvolvimento de diversas tecnologias, ganhando destaque o segmento da eletrônica, com seus dispositivos operacionais baseados nesses materiais. Em particular, o “coração” dos dispositivos eletrônicos em estado sólido é fundamentado em materiais semimetálicos, responsáveis pela eficiência no processamento, como os circuitos integrados, possuindo grande quantidade de transístores inserida no sistema que respondem pelo alto desempenho. Assim, é incessante o crescimento da microeletrônica, uma vez que os objetivos tecnológicos visam a miniaturização de equipamentos eletrônicos para incluir funções cada vez mais complexas em espaço limitado (Moore, 1998).

Além disso, as pesquisas avançam no campo da nanotecnologia e uma nova classe de dispositivos baseadas na carga e no spin do elétron (spintrônica ou magnetoeletrônica) oferecem oportunidades para aplicação em microeletrônica na produção de dispositivos, combinando eficiência na velocidade de processamento e armazenamento de dados, diminuindo o poder de

consumo de energia e com maior densidade de integração quando comparado aos convencionais semicondutores, mas também para apresentarem resultados práticos em aplicações futuras em computadores quânticos com o propósito de implementar processamento de informações quânticas revelando novas funcionalidades (Sarma, 2001; Wolf *et al.*, 2001; Ohno, Matsukura & Ohno, 2002; Chappert, Fert & Van Dau, 2007; Hirohata & Takanashi, 2014).

Nesta perspectiva, a miniaturização dos componentes a uma escala molecular e atômica é de interesse da nanoeletrônica, e vários estudos são realizados com o propósito de buscarem novos materiais com propriedades diferenciadas abrindo novos horizontes para a nanociência e nanotecnologia.

Dentre esses novos materiais, as nanoestruturas de carbono, são de interesse em pesquisas científicas desde a descoberta de novos alótropos de carbono, como os fulerenos (Kroto *et al.*, 1985) e os nanotubos de carbono (Iijima, 1991), devida à versatilidade em suas propriedades. E o mais recente promissor dos alótropos do carbono para o futuro dos dispositivos eletrônicos é o grafeno, isolado e caracterizado pela primeira vez pelos físicos Andre Geim e Konstantin Novoselov em 2004 (Novoselov *et al.*, 2004).

Nesse sentido, o presente estudo está organizado em dois capítulos: o primeiro apresenta uma revisão da literatura básica acerca das nanoestruturas de carbono e no segundo capítulo reportamos nosso estudo sistemático e teórico das propriedades físicas de nanofitas de grafeno com borda *zigzag* e vacâncias no centro da estrutura, baseado em simulações computacionais utilizando o método semi empírico *tight binding*. Os encaminhamentos conclusivos registram as considerações finais delineando breves discussões sobre o objeto de estudo bem como apresentamos as perspectivas futuras.

Referências

- Callister Jr., D. W., e Rethwisch, D. G. (2013). *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. (8 ed.). Rio de Janeiro: LTC.
- Chappert, C., Fert, A., e Van Dau, F. N. (2007). The emergence of spin electronics in data storage. *Nature Materials*. 6, 813-823.
- Hirohata, A., e Takanashi, K. (2014). Future perspectives for spintronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 47, 1-40.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 354, 56-58.
- Kroto, H. W. *et al.* (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. 318, 162-163.
- Moore, G. E. (1965). Cramming More Components onto Integrated Circuits. *Electronics*. 38, 1-4.
- Navarro, R. F. (2006). A evolução dos materiais: da pré-história ao início da era moderna. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. 1, 1-11.
- Novoselov, K. S. *et al.* (2004). Electric Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 306, 666-669.
- Ohno, H., Matsukura, F. e Ohno, Y. (2002). Semiconductor Spin Electronics. *Japan Society of Applied Physics*. 5, 4-13.
- Sarma, S. D. (2001). Spintronics. *American Scientist*. 89, 516-523.
- Wolf, S. A. *et al.* (2001). Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science*. 294, 1488-1495.

1

**Grafeno: Um Material com Perspectiva
Revolucionária para a Eletrônica do Futuro**

GRAFENO: UMA MATERIAL COM PERSPECTIVA REVOLUCIONÁRIA PARA A ELETRÔNICA DO FUTURO

*Marcos Araújo Silva*¹, Eduardo Costa Girão²*

*^{1,2}Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Tecnologia-CT,
Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, Brasil, CEP 64049-550.*

*²Curso de Graduação e Pós-Graduação em Física, Centro de Ciência da Natureza-CCN,
Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, Brasil, CEP 64049-550.*

¹**masilva86@hotmail.com*

Resumo

Neste capítulo, apresentamos a revisão da literatura acerca do carbono e seus alótropos resultantes das possibilidades de hibridizações do tipo sp^3 , sp^2 e sp associados aos elétrons de valência responsáveis pelas ligações químicas, dando origem a configurações interatômicas energeticamente favoráveis em materiais com estruturas cristalinas distintas, como o diamante, grafite, fulerenos, nanotubos de carbono e o grafeno. Neste capítulo, damos ênfase a abordagens sobre o grafeno e sua variação estrutural que são as nanofitas de grafeno, foco do estudo, uma vez que estes materiais de carbono são sistemas de grande interesse da ciência e engenharia de materiais como candidato na aplicações de produtos comercializáveis com inúmeras possibilidades de inovações tecnológicas.

Palavras-chaves: Carbono. Grafeno. Nanofitas de Grafeno.

Abstract

In this chapter, we present a review of literature on the carbon and its allotropes resulting from hybridizations possibilities type sp^3 , sp^2 e sp associated with valence electrons responsible for chemical bonds, giving rise to energetically favorable interatomic settings in materials with different crystalline structures, as diamond, graphite, fullerenes, carbon nanotubes and graphene. In this chapter, we emphasize the approaches to the graphene and structural changes that are nanoribbons of graphene, the study's focus, since this carbon material are of great interest in science and engineering material systems as a candidate in marketable products applications with numerous opportunities for technological innovation.

Keywords: Carbon. Graphene. Graphene nanoribbons.

1.1 Introdução

1.1.1 O Carbono e seus alótropos

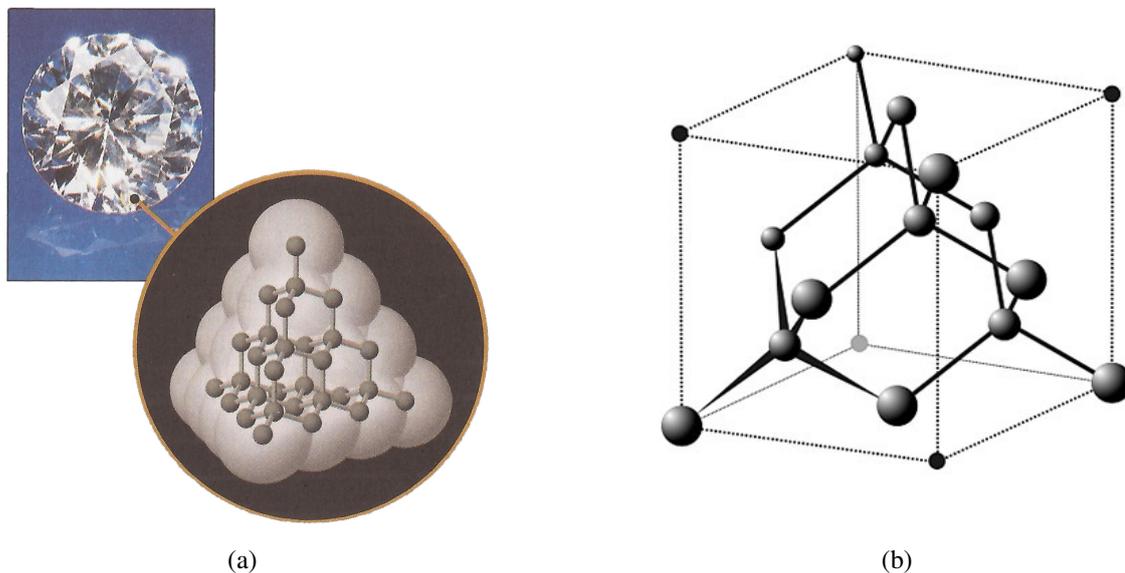
O carbono é um dos elementos químicos mais abundantes da natureza e de extrema importância na constituição da vida, estando presente nos compostos inorgânicos como o dióxido de carbono, essencial na fotossíntese e na formação de vários compostos orgânicos naturais como os carboidratos e proteínas, que são fontes alimentares, de compostos como a gasolina, poliésteres, plásticos, entre outras que contribuem com nossas necessidades humanas. Um elemento com capacidade de formar tantos compostos, que a *Química Orgânica*, uma área da Química, é voltada para seu estudo (Kotz, Treichel & Weaver, 2012; Lee, 1999; Solomons & Fryhle, 2009; Atkins & Jones, 2006).

Um aspecto interessante do carbono é a disposição dos átomos de se organizarem para formar diferentes estruturas estáveis e com propriedades específicas completamente distintas, as chamadas formas alotrópicas. Isso acontece devido às possibilidades de hibridizações do carbono que resultam da combinação linear de funções de onda correspondente aos orbitais atômicos, formando os orbitais híbridos do tipo sp^3 , sp^2 e sp . Isso ocorre devido à indução de um estado com mais estabilidade (baixa energia). No estado fundamental, o carbono possui a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$, sendo os elétrons da camada de valência dos orbitais $2s$ e $2p$ responsáveis pelas ligações com outros átomos. Para o carbono fazer quatro ligações, uma pequena energia permite a transferência de um elétron do orbital $2s$ para um orbital $2p$ vazio, obtendo quatro elétrons não compartilhados induzindo ao estado excitado $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ justificando assim a sua tetravalência (Barros, 1992; Pauling, 1931; Kotz, Treichel & Weaver, 2012; Ramos *et al.*, 2008).

Dessa forma, o fenômeno da alotropia permite ao carbono formar materiais com estruturas e propriedades diferentes. Como exemplo temos o caso do diamante, um material rígido, transparente, isolante e com excelentes propriedades de condução de calor, tendo aplicação principalmente em ferramentas de corte. Possui geometria tetraédrica (Figura 1.1a) apresentando estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), como mostra a Figura 1.1b, no qual os átomos de carbonos se encontram nos vértices e no centro das faces do cubo formando ângu-

los de $109,5^\circ$, com hibridização sp^3 resultantes da combinação linear dos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ (Callister Jr. & Rethwisch, 2013; Kotz, Treichel & Weaver, 2012).

Figura 1.1: (a) Estrutura do diamante. (b) Estrutura CFC do diamante.

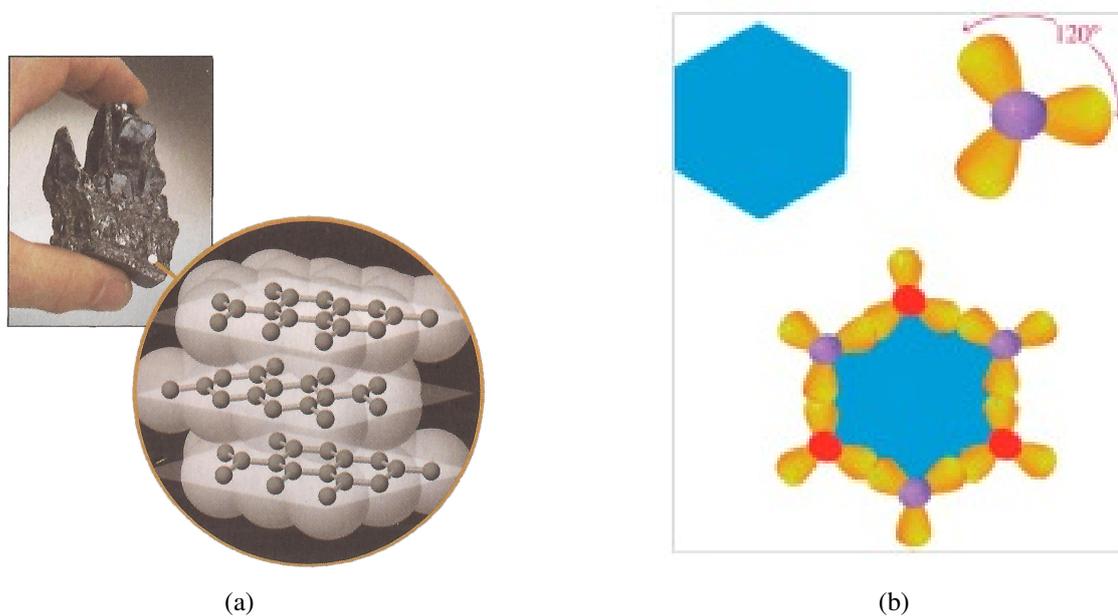


Fonte: Adaptado das referências (a) Kotz, Treichel & Weaver, 2012, v. 1, p. 72. (b) <http://www.mineralexpert.org/diamond-king-of-gems.php>.

O grafite (Figura 1.2a), porém, possui propriedades físicas bem diferentes do diamante, sendo um sólido de cor preta, frágil, bom condutor de eletricidade e um excelente lubrificante. É formado por camadas planas de átomos de carbono ligados covalentemente em um arranjo hexagonal e intercaladas por ligações de Van der Waals. A sua configuração interatômica é formada pela combinação linear do orbital $2s$ e de dois orbitais $2p$ formando três orbitais híbridos do tipo sp^2 exibindo uma configuração trigonal plana com ângulo de ligação de 120° entre os átomos de carbono como mostra a Figura 1.2b (Callister Jr. & Rethwisch, 2013; Atkins & Jones, 2006; Biró, Nemes-Incze & Lambin, 2012).

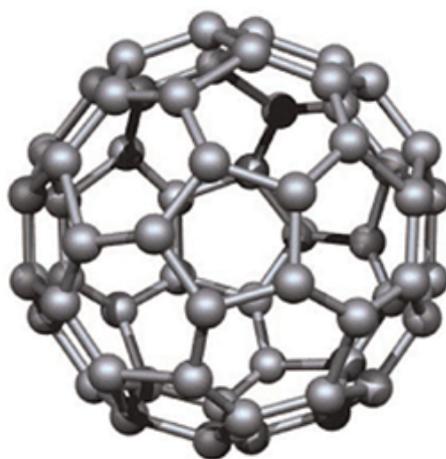
O desenvolvimento tecnológico da espectroscopia e microscopia contribuíram de forma significativa nas pesquisas de materiais com dimensões nanométricas e que favoreceram a descoberta de novas formas alotrópicas do carbono como o *buckminsterfullerene* (Figura 1.3), uma molécula consistindo de 60 átomos de carbono com 32 faces sendo 12 com arranjos na forma pentagonal e 20 na forma hexagonal, similar a uma “bola de futebol”, rendendo dessa forma o Prêmio Nobel em 1996 aos cientistas Kroto e colaboradores (Kroto *et al*, 1985).

Figura 1.2: (a) Estrutura do grafite. (b) Carbono com hibridização sp^2 .



Fonte: Adaptado das referências (a) Kotz, Treichel & Weaver, 2012, v. 1, p. 72; (b) Biró, Nemes-Incze & Lambin, 2012, p. 1825.

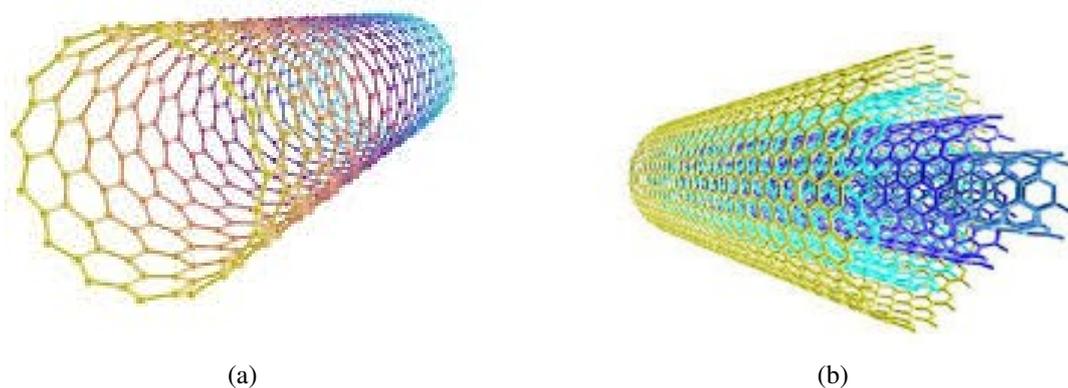
Figura 1.3: Estrutura do *buckminsterfullerene* (C_{60}).



Fonte: Retirada da referência Astefanei, Núñez & Galceran, 2015.

Em seguida foi a vez dos nanotubos de carbono (Figura 1.4) serem descobertos perante a análise de um material de carbono grafítico submetido à técnica de descarga por arco. Revelada pelo método da microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a forma dos nanotubos possui estrutura tubular de folhas grafíticas enroladas de paredes múltiplas (MWCTN – multi-walled carbon nanotube). Logo após, os nanotubos de carbono de paredes simples (SWCTN – single-walled carbon nanotube) foram sintetizados, apresentando propriedades eletrônicas dependentes do diâmetro e da helicidade com comportamento metálico ou semicondutor bem mais definido do que o MWCTN que apresenta condutividade metálica (Iijima, 1991; Bethune *et al.*, 1993; Iijima & Ichihashi, 1993; Ajayan, 1999).

Figura 1.4: Estrutura do nanotubo de carbono de (a) paredes simples (SWTN) e (b) paredes múltiplas (MWTN).



Fonte: Adaptado da referência Fernandes, 2008. p.2

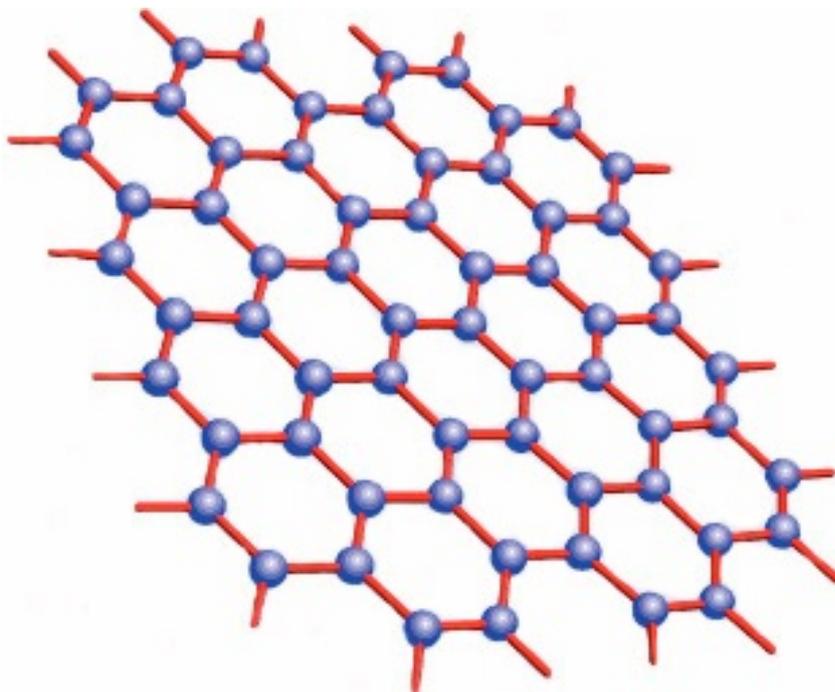
Esses novos materiais ganham representação para o campo da nanociência e nanotecnologia, não sendo diferente para o mais recente alótropo do carbono, o **grafeno**, que se destaca nesta área de pesquisa tendo se expandido rapidamente em pouco mais de dez anos desde quando foi isolado pela primeira vez em 2004, devido ser um material com potencialidades e propriedades superlativas em relação a outros materiais com aplicações específicas (Castro Neto, 2010).

1.1.2 O Grafeno

O grafeno (Figura 1.5) é uma camada simples de grafite possuindo os átomos de carbono com hibridização sp^2 , resultantes da combinação entre os orbitais s e p , formando uma rede hexagonal chamadas de *honeycomb* (favo de mel), um cristal bidimensional na espessura de um átomo de carbono. Em 1947 a literatura reporta um estudo teórico realizado por P. R. Wallace da estrutura de bandas eletrônica do grafite a partir de uma camada de grafeno, afirmando que a condução do material ocorre apenas nas camadas, uma vez que, a distância entre os planos da rede de grafite de $3,37 \text{ \AA}$ é maior em comparação à distância entre os átomos do mesmo plano de $1,42 \text{ \AA}$.

Tempos depois, o grafeno que era tido como impossível de ser obtido, foi isolado experimentalmente em 2004 pelos físicos André Geim e Konstantin Novoselov pela técnica de esfoliação do grafite por meio de uma fita adesiva, produzindo filmes de grafeno que foram depositados sobre um substrato de óxido de silício (SiO_2) com o objetivo de verificar suas propriedades eletrônicas (Novoselov *et al.*, 2004).

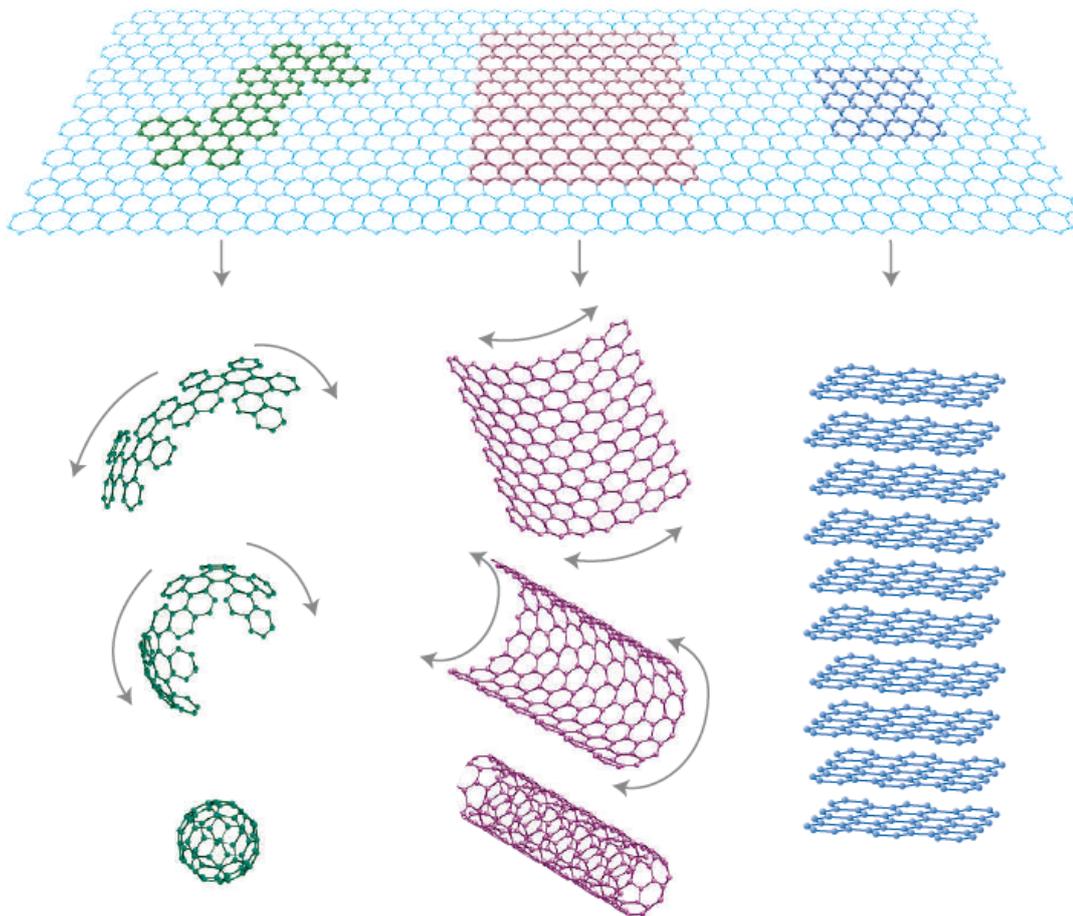
Figura 1.5: Estrutura do grafeno.



Fonte: Adaptado da referência Castro Neto, Guinea & Peres, 2006.

O grafeno é considerado a estrutura básica de todas as outras formas alotrópicas do carbono, cujo empilhamento origina a estrutura tridimensional (3D) do grafite, pode ser enrolada formando tubos adquirindo estrutura 1D que são os nanotubos de carbono, e finalmente se ela for enrolada no formato de uma esfera terá a forma do fulereno um material 0D (Geim & Novoselov, 2007).

Figura 1.6: Estrutura básica do grafeno para os materiais de carbono de outras dimensionalidades.



Fonte: Retirada da referência Geim & Novoselov, 2007.

A estrutura do grafeno com os átomos de carbono arranjados na forma hexagonal constituem uma rede triangular com base de dois átomos (rede bipartida) como podemos acompanhar na Figura 1.7a. Os dois átomos de carbono inequivalentes **A** e **B**, representados em azul e amarelo, respectivamente, formam a célula unitária, definida pelos vetores primitivos da rede (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2) que podem ser definidos como:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}); \quad (1.1)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad (1.2)$$

onde $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ corresponde ao comprimento das ligações entre os carbonos de primeiros vizinhos. Os vetores da rede recíproca podem ser obtidos a partir das relações $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ e são dados por:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}); \quad (1.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (1.4)$$

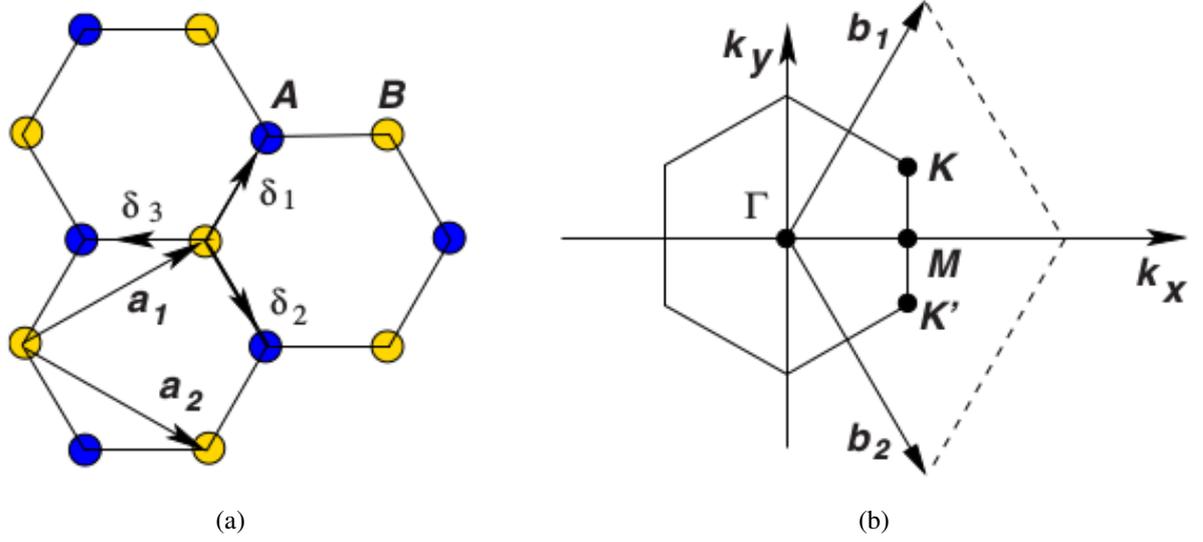
A zona de Brillouin é formada por um hexágono com pontos de alta simetria definidos por Γ , situado no centro, K e K' , nos vértices, e M no centro da aresta do hexágono, como podemos observar na Figura 1.7(b). Os pontos K e K' são nomeados como pontos de Dirac, importantes para a maioria dos comportamentos físicos do grafeno que são observados experimentalmente e são dados por:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right); \quad (1.5)$$

$$K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right). \quad (1.6)$$

A hibridização sp^2 do grafeno caracteriza três elétrons da camada de valência responsáveis pelas ligações σ que são ligações covalentes, favorecendo a estabilidade da rede e a propriedade elástica do grafeno. Os orbitais não hibridizados p_z , perpendiculares às folhas de grafeno, possuem elétrons deslocalizados π (ligante) e π^* (antiligante) que são responsáveis pelas propriedades eletrônicas próximo ao nível de Fermi (energia que separa os estados eletrônicos ocupados dos desocupados), o que leva a formação das bandas de valência e bandas de condução que se tocam nos pontos K , apresentando dispersão linear próximas ao nível de Fermi, que foi previsto primeiro por Wallace (1947) pelo uso do modelo *tight-binding* para a interação de vizinhos próximos, e considerando que os elétrons podem saltar para os átomos

Figura 1.7: Ilustração da rede honeycomb do grafeno sendo (a) estrutura de rede do grafeno com os vetores da rede \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 e (b) a zona de Brillouin com os cones de Dirac nos pontos K e K' .



Fonte: Retirada da referência Castro Neto *et al.*, 2009.

vizinhos. O Hamiltoniano *tight-binding* tem a forma (Castro Neto, *et al.*, 2009):

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + H.c.) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + H.c.) \quad (1.7)$$

em que $a_{i,\sigma}$ ($a_{i,\sigma}^\dagger$) aniquila (cria) um elétron com spin σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) no sítio R_i na subrede A tendo a mesma definição para a subrede B , e a integral de *hopping* t de primeiros vizinhos definida com o valor de $\approx 2,8$ eV, e t' é a energia do salto dos segundos vizinhos mais próximos. Dessa forma, a energia de bandas com base neste Hamiltoniano tem a forma,

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (1.8)$$

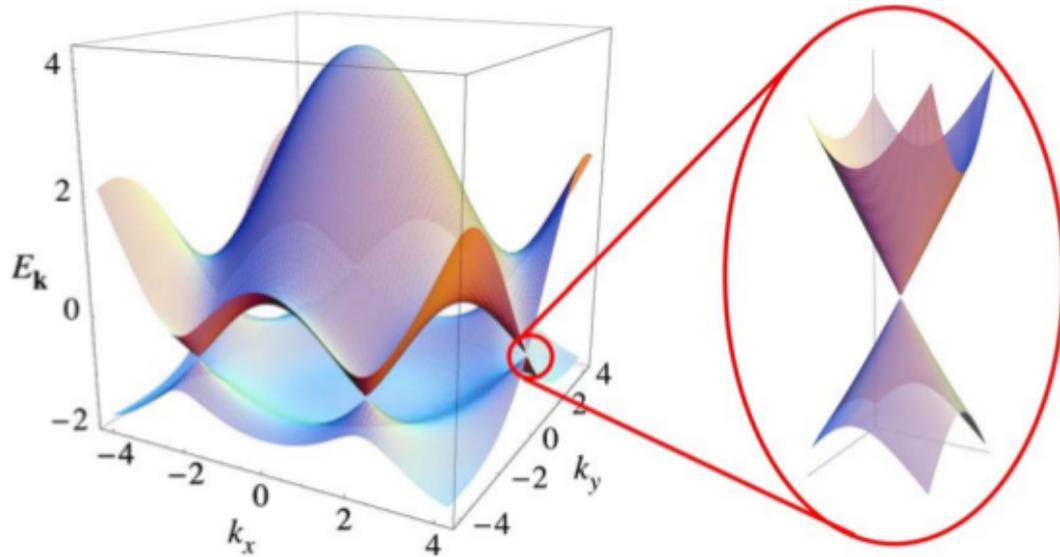
$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3} k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2} k_x a\right), \quad (1.9)$$

em que o sinal de mais (+) se aplica as bandas (π^*) e o sinal de menos (-) está relacionado às bandas (π).

Dessa forma, como a diferença de energia é grande entre as bandas de condução e

de valência nos outros pontos da zona de Brillouin, a maioria dos fenômenos de interesse físico reside nas regiões próximas ao ponto K , como podemos observar na Figura 1.8.

Figura 1.8: Relação de dispersão eletrônica na rede honeycomb do grafeno, com ênfase nos cones de Dirac localizados nos vértices da zona de Brillouin.

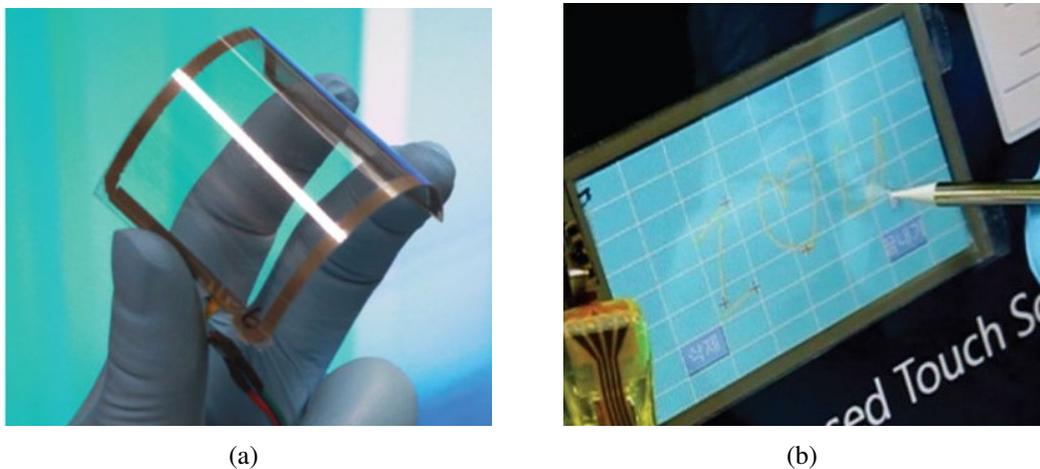


Fonte: Retirada da referência Castro Neto *et al.*, 2009.

Nessa configuração, o grafeno adquire grande importância e é supervalorizado pela comunidade científica por ser um material com possibilidades incríveis de utilização, principalmente em dispositivos eletrônicos, optoeletrônico, sensores químicos, nanocompósitos e de armazenagem de energia, isso porque o grafeno apresenta propriedade térmica, mecânica e estrutural com alta mobilidade de transporte de carga, no qual a massa dos elétrons são considerados quase nula, conhecida como os férmions de Dirac sem massa, previsto no trabalho experimental do Efeito Hall Quântico (Balandin *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2008; Novoselov *et al.*, 2005).

Dessa maneira, a combinação de propriedades peculiares como transparência, condutividade, resistência e flexibilidade, permitem fazer do grafeno um material para a chamada eletrônica flexível, com possível aplicação por exemplo, em telas de celulares e tablets sensíveis ao toque chamada *Display de Touch Screen* (Figura 1.9), podendo vir a substituir o ITO (Óxido de estanho dopado com índio) material transparente que são utilizados atualmente (Bae *et al.*, 2010).

Figura 1.9: Ilustração de um (a) painel de toque de grafeno e (b) uma tela touch-screen com base em grafeno.

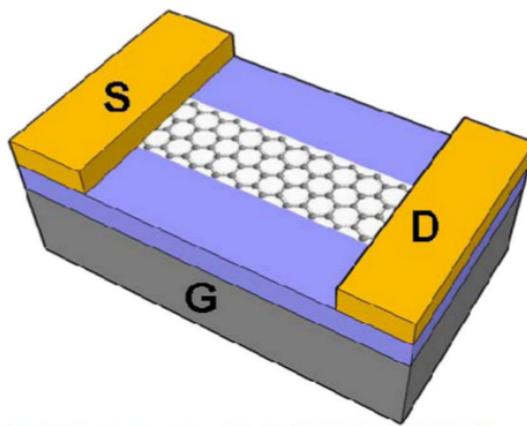


Fonte: Adaptado da referência Bae *et al.*, 2010.

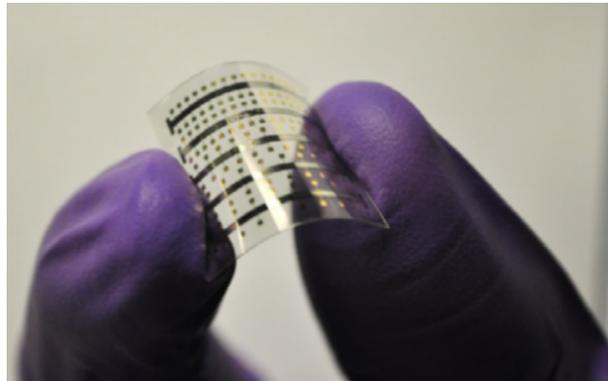
Além disso, por apresentar mobilidade eletrônica alta, é bastante explorado nos estudos sobre o seu potencial de desempenho em transístores (Figura 1.10 a, b), por exemplo no trabalho de Wang *et al.* (2008) que obtiveram resultados adequados de faixas de *gap* de energia para a operação do transístor à temperatura ambiente. Também foi visto por Mattevi *et al.* (2012) mostrando que os transístores com base na interface de dielétricos orgânicos em grafeno apresentaram melhor desempenho e confiabilidade em comparação aos dispositivos tradicionais de SiO₂.

Nessa perspectiva, transístores produzidos a base de grafeno são apostas para a nanotecnologia que objetivam a miniaturização dos componentes a uma escala molecular e atômica na produção de dispositivos com mais eficiência, menor tempo de resposta, menor consumo de energia e com alto poder de armazenamento de informações, vencendo barreiras como a questão de aumentar a quantidade de componente eletrônico por área e da melhoria da dissipação de energia, tudo isso pode fazer essas nanoestruturas de grafeno substituírem, em determinadas aplicações, o silício, o elemento básico da fabricação de componentes semicondutores da indústria atual (Moore, 1998; Keyes, 2005; Schwierz, 2010).

Figura 1.10: (a) transístor de efeito de campo de nanofita de grafeno (GNRFETs) e (b) dispositivo de grafeno fabricado sobre um substrato de tereftalato de polietileno (PET)



(a)



(b)

Fonte: Figuras adaptadas de (a) Wang *et al.*, 2008 e (b) Mattevi *et al.*, 2012.

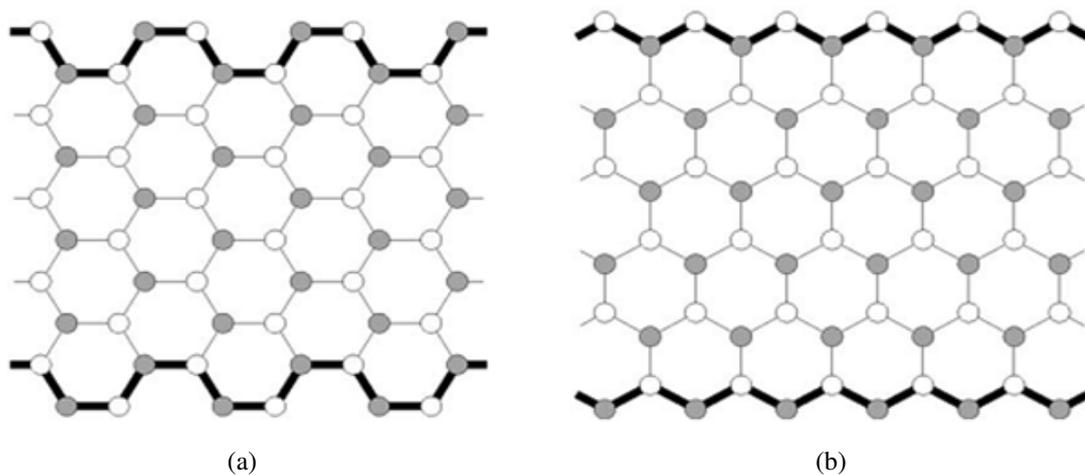
1.1.3 Nanofitas de Grafeno

O grafeno apresenta comportamento metálico devido as bandas de condução e de valência se tocarem nos pontos K da zona de Brillouin fazendo do grafeno um semicondutor de *gap* zero. Todavia, para serem utilizadas como dispositivos semicondutores há possibilidades de modificação na dimensão da folha de grafeno em formas de nanofitas de grafeno (*graphene nanoribbons* - *GNRs*) constituindo-se um meio de abrir um *gap* de energia (Cançado *et al.*, 2004).

Dessa maneira, as nanofitas são obtidas a partir do corte realizado nas folhas de grafeno, de tal modo que levam a obterem fitas com diversos formatos diferentes, dos quais podemos destacar dois tipos, que são as nanofitas de bordas *armchair* ou *zigzag* (Figura 1.11) responsáveis por muitas de suas propriedades (Fujita *et al.*, 1996). Os sistemas com esses dois tipos de bordas apresentam notáveis diferenças em suas estruturas de bandas eletrônicas estudadas por modelos teóricos, como o de *tight binding* de vizinhos próximos, por exemplo, mostrando que as nanofitas *armchair* (AGNR) são metálicas ou semicondutoras com o *gap* de energia diminuindo na medida que a largura da nanofita aumenta. Entretanto, as nanofitas de bordas *zigzag* (ZGNR) são sempre metálicas (sem se levar em consideração o *spin* eletrônico de maneira direta). Essa situação pode ser observada na Figura 1.12a para o caso *armchair* de caráter semicondutor com abertura do *gap* de energia na região próxima ao nível de Fermi. Por outro lado, o caso da nanofita de borda *zigzag* (Figura 1.12b) notamos as bandas *flat* para os estados de energias próximos de zero (nível de Fermi) comprovando a característica metálica do sistema (Son, Cohen & Louie, 2006b)

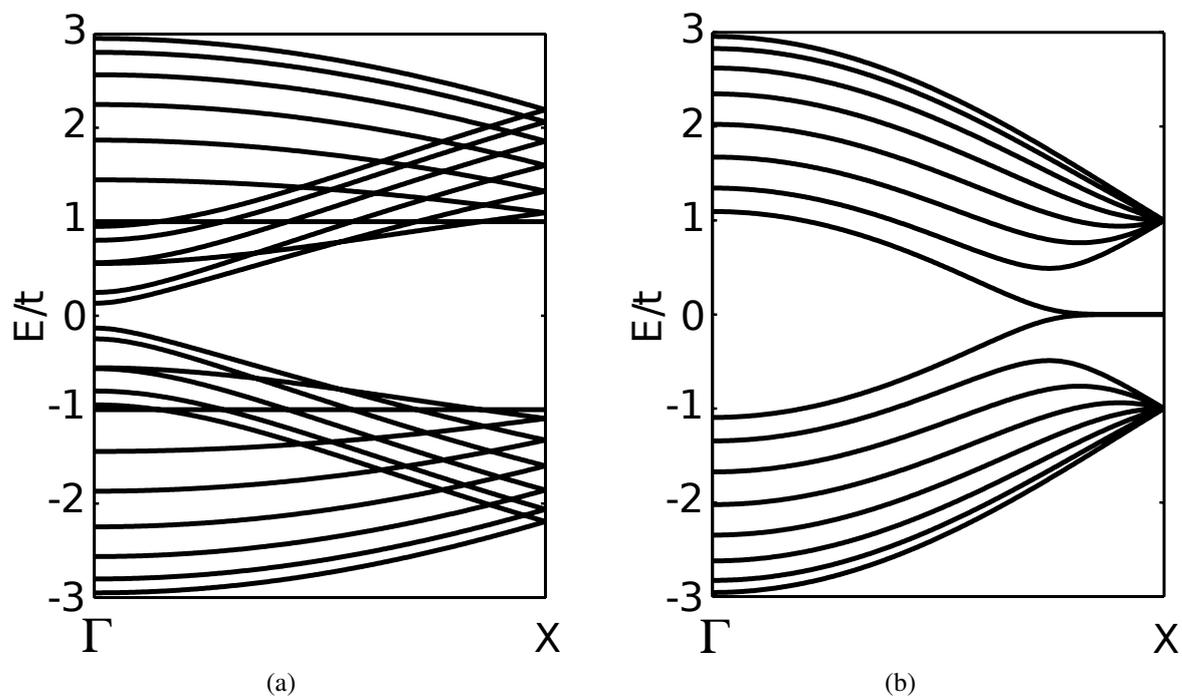
Essas estruturas motivaram estudos teóricos baseada em cálculos computacionais utilizando-se dos métodos de primeiros princípios (*ab initio*) e o semi-empírico *tight binding* a fim de compreenderem muitas propriedades tais como, eletrônicas, magnéticas e óticas. Com isso foram previstos que as nanofitas de bordas *zigzag* possuem alta densidade de estados eletrônicos (DOS) localizadas nas bordas correspondentes a estados com energia próxima à do nível de Fermi, como também sugerido por estudos experimentais, como podemos ver na Figura 1.13. Imagens por microscopia de tunelamento com varredura (STM) mostram regiões brilhantes confirmando estes estados localizados, os quais respondem pela propriedade magné-

Figura 1.11: Ilustração da estrutura atômica das bordas de uma nanofita com borda (a) *armchair* ou (b) *zigzag*



Fonte: Figura extraída da referência Niimi *et al.*, 2006.

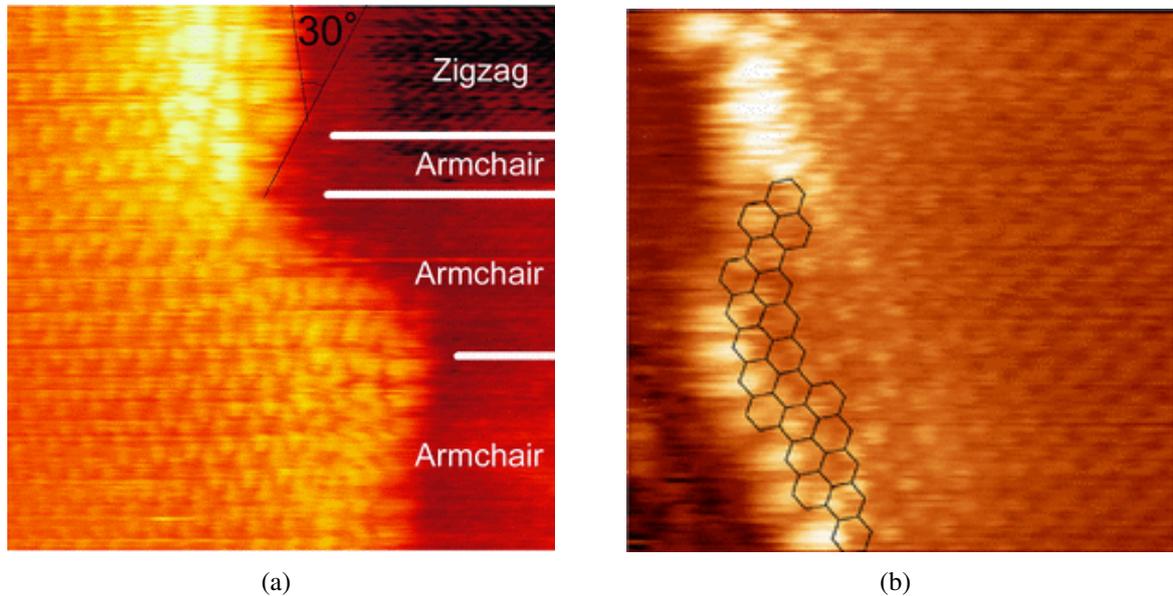
Figura 1.12: Estrutura de bandas da nanofita de grafeno (a) *armchair* e (b) *zigzag*



Fonte: Figura extraída de Yazyev, 2010.

tica, não sendo observado nas fitas de borda *armchair* (Nakada & Fujita, 1996; Niimi *et al.*, 2006; Kobayashi *et al.*, 2005 e 2006.)

Figura 1.13: Imagem STM (Microscopia de Tunelamento com varredura) da superfície de grafeno com bordas hidrogenadas.



Fonte: Figuras retiradas das referências Kobayashi *et al.*, 2005 e 2006.

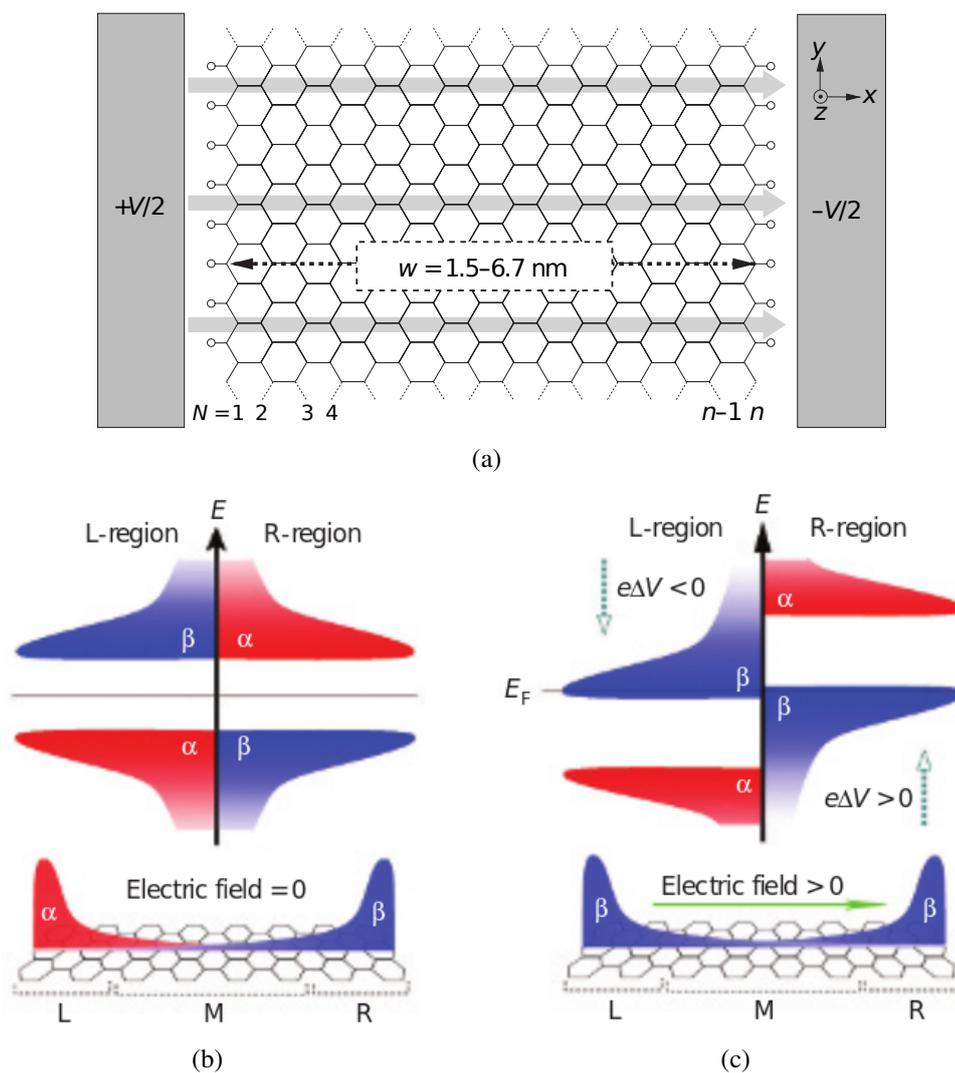
Esta alta densidade de cargas localizados nas estruturas de bordas zigzag sugere possibilidades de ordenamento magnético associadas ao grau de liberdade do spin dos elétrons. Dessa forma, os elétrons dos átomos de carbono em uma borda podem ser magneticamente alinhados paralelamente. No tocante ao alinhamento entre bordas, as mesmas podem se alinhar paralelamente, adquirindo a configuração *ferromagnético (FM)*, ou assumir configuração anti-paralela, ordenado na configuração *antiferromagnético (AFM)* com momentos dos spins em direção opostas (Lee *et al.*, 2005).

Além do mais, a literatura reportam trabalhos desenvolvidos na investigação da estrutura eletrônica e magnética das nanofitas de grafeno *zigzag*, apresentando a configuração *antiferromagnético* como o estado fundamental e comportamento de semicondutor. Por outro lado, o estado *ferromagnético* apresenta comportamento metálico.

A semimetalicidade das nanofitas de grafeno *zigzag*, como mostra o diagrama na Figura 1.14a, foi prevista quando as mesmas são submetidas à aplicação de um campo elétrico externo (E_{ext}) transversal, partindo do lado positivo ao longo da direção X para o lado nega-

tivo, induzindo mudanças de níveis de energia de *spins* contrários para os estados de borda dos *spins* situados em lados opostos. O efeito do campo elétrico faz com que os estados de *spins*- β ocupado e não ocupados se fechem na energia de Fermi. Por outro lado, os estados de *spins*- α ocupados afastam-se dos não ocupados. Nesse momento o material tem comportamento de metal para um spin e de semicondutor para os elétrons do spin contrário. Com isso, o potencial eletrostático gerado pelo E_{ext} provoca um deslocamento negativo e positivo da densidade de estados com a energia dos sítios diminuindo e aumentando respectivamente quando o $E_{ext} > 0$, observados na Figura 1.14c. Ademais, Son e colaboradores notaram que a semi-metalicidade nas ZGNRs diminui quando há o aumento da largura das fitas por causa da diferença de potencial entre as duas bordas serem proporcionais ao tamanho do sistema. (Son, Cohen & Louie, 2006a).

Figura 1.14: (a) Diagrama da nanofita de grafeno zigzag (ZGNR) com o campo elétrico externo aplicado na direção de X. (b) Diagrama esquemático da densidade de estado dos estados eletrônicos na ausência de um campo elétrico externo e (c) na presença de campo elétrico externo.



Fonte: Figuras retiradas de Son, Cohen & Louie, 2006a.

1.1.4 Técnicas de Produção

Nesta seção, faremos uma breve apresentação a respeito das técnicas de produção do grafeno e de nanofitas de grafeno, uma vez que a separação das monocamadas de grafeno a partir da grafite podem ser obtidas por meio de tratamento físico ou químico. O método usual utilizado pelo físico André Geim e sua equipe de trabalho quando tiveram ótimos resultados ao isolar camadas planas de grafite, foi por processo manual de esfoliação de grafite pirolítico altamente orientado (Highly Oriented Pyrolytic Graphite - HOPG) através de uma fita adesiva e transferida para um substrato de óxido de silício (SiO_2), no qual esta fita foram frutos de um trabalho de Geim em 2003. Esse feito marcou o início da física experimental com o grafeno e se tornou importante para reverem outros métodos de produção que supostamente não obtiveram sucesso no passado (Soldano, Mahmood & Dujardin, 2010).

A deposição química em fase vapor (CVD) é uma técnica com possibilidades de produção de filmes de grafeno, que tornou-se um dos métodos comerciais mais importantes para a sua produção porque pode ser facilmente dimensionado para níveis de produção industrial. Esse processo envolve espécies de gás de hidrocarbonetos em reatores a altas temperaturas no qual a molécula de gás decompõem-se e os átomos de carbono aderem à superfície de substrato de metais de transição como o níquel ou cobre, levando à formação do grafeno. Esta técnica possui características interessantes por motivos de possibilitar grande áreas cobertas, assim como a introdução de outros gases como o NH_3 durante o crescimento favorecendo a possibilidade de dopagem com nitrogênio. Apesar dos notáveis avanços de pesquisas neste método, as oportunidades e os desafios ainda permanecem (Reina *et al.*, 2008; Mattevi, Kim & Chhowalla, 2011; Zhang, Zhang & Zhou, 2012).

No entanto, existem outros processos de obtenção como a esfoliação mecânica possibilitando a formação de flocos de grafeno em poucos milímetros, mantendo a qualidade da estrutura. Além disso, técnicas de crescimento epitaxial são realizadas quando carbeto de silício (SiC) é submetido a altas temperaturas em vácuo ou atmosfera inerte, de forma que os átomos de silício sublimem ficando apenas os átomos de carbono que se reorganizam estruturalmente na forma de colméia.

A esfoliação química acontece na intercalação das camadas de grafite pela inser-

ção de reagentes, havendo a expansão das camadas e quebra da interação entre elas quando a decomposição intercalante produz um gás de alta pressão. Soluções químicas como a dimetilformamida, N-metil-2-pirolidona ou dimetil-acetamida são levadas a processo de ultrassoni- cação para separar os óxidos de grafite em simples folhas de óxido de grafeno. Soldano e colaboradores informam em seu artigo uma visão geral a respeito das vantagens e desvantagens destes métodos conforme Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Vantagens e desvantagens de técnicas atualmente utilizadas para produzir grafeno.

Técnicas de produção	Vantagens	Desvantagens
Esfoliação Mecânica	Fácil e de baixo custo. Nenhum equipamento especial necessário, espessura SiO ₂ é ajustado para melhor contraste.	Acidental. Filmes irregulares. Trabalho intensivo (não é adequado para a produção em larga escala).
Crescimento Epitaxial	A maioria dos filmes (de qualquer método). Área de grande escala.	Difícil controle da morfologia e adsorção de energia. Processo a alta temperatura
Óxido de Grafeno	Simple extrapolação. Manuseamento versátil da suspensão. Processo rápido.	Estabilidade frágil da dispersão coloidal. Redução ao grafeno é apenas parcial.

Fonte: Adaptado de Soldano, Mahmood & Dujardin, 2010.

Nanofitas gráficas foram citadas na literatura como obtidas pela primeira vez através do processo CVD no trabalho de Murayama e Maeda (1990), por meio da decomposição do monóxido de carbono (CO) em altas temperaturas (400 – 700 °C) catalizadas por partículas de Fe(CO)₅ fluindo em partículas de gás CO/H₂ obtendo nanofitas com filamentos de 10 μm de comprimento. Mas também, nanofitas de grafeno dopada com nitrogênio (N_x – GNRs) sintetizadas por deposição química na fase vapor assistida por aerosol (AA-CVD) foram reportadas por Ortiz-Medina *et al.* (2013) onde obtiveram sucesso na produção de grandes quantidades.

Outra alternativa possível, são as rotas de síntese de nanofitas de grafeno com precisão no controle das estruturas em escala atômica. Por isso, os trabalhos experimentais propõem diferentes estratégias de estudo como as sínteses de abordagem *bottom-up* ("de baixo

para cima"). Este método parte de um precursor molecular, possibilitando a criação de blocos de estruturas para a formação de nanofitas de grafeno.

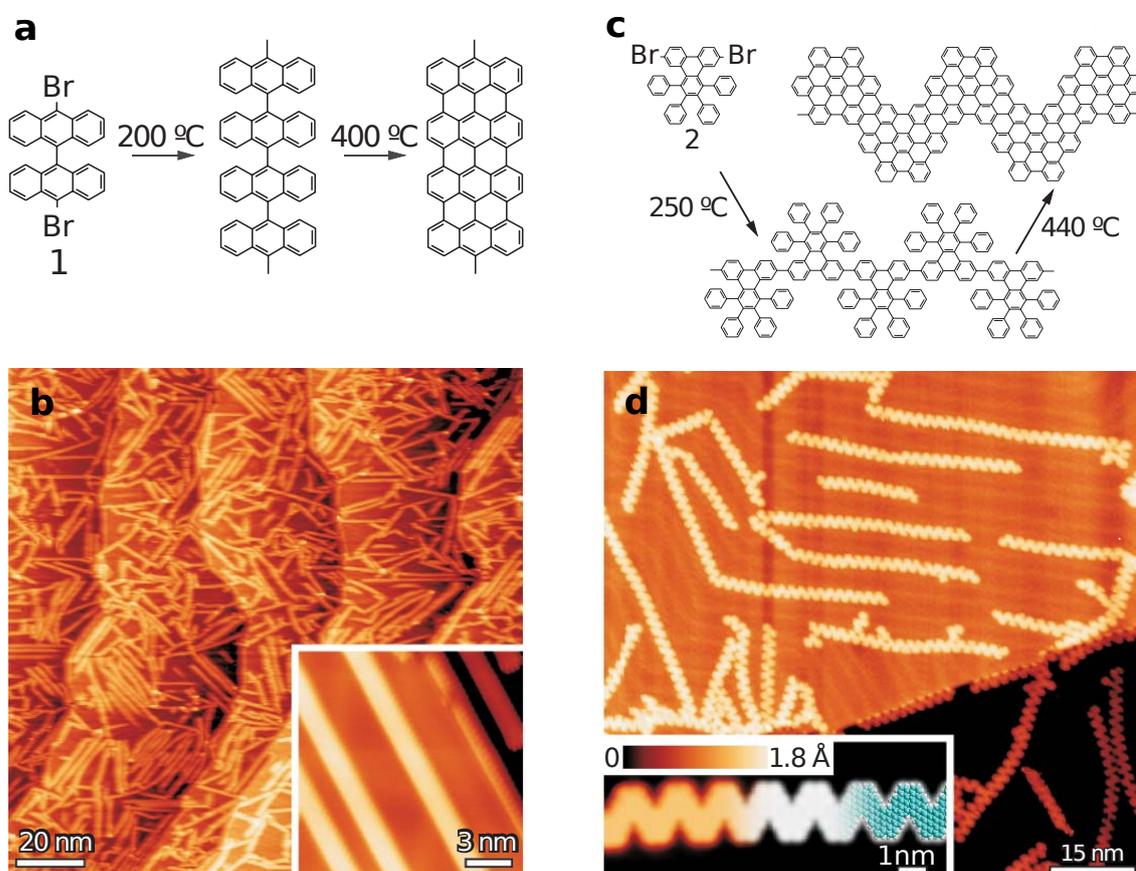
Nesta perspectiva, Cai e colaboradores, propuseram uma rota sintética por meio da ciclo-dehidrogenação do monômero precursor aromático (10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl), formando cadeias poliméricas lineares durante uma ativação térmica em temperaturas abaixo de 450 °C e no processo final foram estabelecidas uma estrutura totalmente aromática estendida. Todo o processo foi acompanhado e monitorado por técnicas como a microscopia de tunelamento com varredura (STM) e caracterizado pela espectroscopia Raman. Além do mais, podemos observar nas imagens de STM em alta resolução da Figura 1.15b o material final após ciclo-dehidrogenação de uma nanofita *armchair*, bem como na Figura 1.15d as GNRs do tipo "Chevron" (Cai *et al.*, 2010).

Do mesmo modo, Vo e colaboradores, demonstraram pelo método *bottom-up* a produção de quantidades de um grama de nanofitas de grafeno de bordas *armchair* de alta proporção, com largura de ~ 1 nm e um bandgap eletrônico de 1,3 eV, significamente maior em comparação a valores abordados em estudos experimentais que utilizaram-se de uma abordagem *top-down*, e que estas fitas podem ter comprimentos de 100 nm e sendo permitidas sua visualização por técnicas de microscopia convencionais (Vo *et al.*, 2014a).

Em outro estudo, Vo *et al.* (2014b) desenvolveram estruturas do tipo Chevron dopando com átomo de nitrogênio formando um heteroátomo, sintetizado através de acoplamento Yamamoto com moléculas precursora contendo átomos de nitrogênio seguido pela ciclo-dehidrogenação via reação Scholl. Todo o sistema foi investigado pela combinação de várias técnicas de microscopia como a de força atômica, de tunelamento com varredura (STM) e a eletrônica de transmissão (TEM) e as espectroscópicas de raio-X dispersiva (EDX), fotoeletrônica de raio-X (XPS), UV-visível e Raman.

Estes métodos de produção de nanoestruturas gráficas têm demonstrado um grande potencial para as sínteses de estreitas nanofitas de grafeno e estimulam de certa forma, a novas investigações de métodos sintéticos que possam fabricar GNRs com qualidade estrutural.

Figura 1.15: Ilustração da (a) síntese da GNR a partir do monômero 10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl para formar nanofitas de grafeno e (b) sua imagem por STM. (c) Esquema de reação do monômero 6,11-dibromo-1,2,3,4-tetraphenyltriphenylene na produção de GNRs do tipo Chevron e (d) sua imagens por STM.



Fonte: Figura adaptada da referência Cai *et al.*, 2010.

1.2 Conclusão

É notável o crescimento e o interesse nas nanoestruturas de carbono principalmente o grafeno, o mais novo material das formas alotrópicas do carbono pertencentes a nova classe de materiais cristalinos. Sua estrutura bidimensional origina propriedades peculiares e superlativas que intrigaram muitos pesquisadores da física da matéria condensada, na aposta de sua aplicação em produtos comercializáveis em diversos segmentos, principalmente o ramo da eletrônica e spintrônica.

Todavia, é um desafio para os pesquisadores experimentais na alternativa de buscarem métodos convenientes para a produção do grafeno em grande escala e com alta qualidade estrutural. Enquanto isso, paralelamente os estudos teóricos das estruturas deste material crescem de forma exponencial enriquecendo a literatura e abrindo novos caminhos na orientação dos estudos experimentais.

1.3 Referências

- Ajayan, P. M. (1999). Nanotubes from carbon. *Chem. Rev.* 99, 1787-1799.
- Astefanei, A., Núñez, O., e Galceran, M. T. (2015). Characterisation and determination of fullerenes: a critical review. *Analytica Chimica Acta.* 882, 1-21.
- Atkins, P., e Jones, L. (2006). *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.* (3 ed.). Porto Alegre: Bookman.
- Bae, S. *et al.* (2010) Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology.* 5, 574-578.
- Balandin, A. A. *et al.* (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene. *Nano letter.* 8, 902-907.
- Barros, H. L. C. (1992). *Química Inorgânica: uma introdução.* Belo Horizonte: UFMG/UFOP.
- Biró, L. P., Nemes-Incze, P., Lambin, P. (2012). Graphene: nanoscale processing and recent applications. *Nanoscale.* 4, 1824-1839.
- Cai, J. *et al.* (2010). Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature.* 466, 470-473.
- Callister Jr., D. W., e Rethwisch, D. G. (2013). *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.* (8 ed.). Rio de Janeiro: LTC.
- Cançado, L. G. *et al.* (2004). Anisotropy of the Raman Spectra of Nanographite Ribbons. *Physical Review Letter.* 93, 047403-1 - 047403-4.
- Castro Neto, A. H. (2010). The carbon new age. *Materialstoday.* 13, 1-6.
- Castro Neto, A. H. *et al.* (2009). The electronic properties of graphene. *Review of Modern Physics.* 81, 109-162.
- Castro Neto, A., Guinea, F., e Peres, N. M. (2006). Drawing conclusions from graphene. *Physics World.* 19, 33-37.

- Fernandes, F. M. (2008). *Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas AFM*. Dissertação de Mestrado em Física. Universidade de São Paulo.
- Fujita, M. *et al.* (1996). Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge. *Journal of the Physical Society of Japan*. 65, 1920-1923.
- Geim, A. K., e Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6, 183-191.
- Geim, A. K. *et al.* (2003). Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair. *Nature Materials*. 2, 461-463.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 354, 56-58.
- Iijima, S., e Ichihashi, T. (1993). Single -shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. 363, 603-605.
- Keyes, Robert W. (2005). Physical limits of silicon transistors and circuits. *Reports on Progress in Physics*. 68, 2701-2746.
- Kobayashi, Y. *et al.* (2005). Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Physical Review B*. 71, 193406.
- Kobayashi Y. *et al.* (2006). Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*. 73, 125415.
- Kotz, J. C., Treichel, P. M., e Weaver, G. C. (2012). *Química Geral e reações químicas*. (6.ed). São Paulo: Cengage Learning.
- Kroto, H. W. *et al.* (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. 318, 162-163.
- Lee, C. *et al.* (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. 321, 385-388.
- Lee, H. *et al.* (2005). Magnetic ordering at the edges of graphitic fragments: Magnetic tail interactions between the edge-localized states. *Physical Review B*. 72, 174431-1-8.

- Lee, J. D. (1999). *Química Inorgânica não tão concisa*. (5 ed.). São Paulo: Blucher.
- Mattevi, C. *et al.* (2012). Solution-processable organic dielectrics for graphene electronics. *Nanotechnology*. 23, 1-10.
- Mattevi, C., Kim, H., e Chhowalla, M. (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*. 21, 3324–3334.
- Moore, G. E. (1965). Cramming More Components onto Integrated Circuits. *Electronics*. 38, 1-4.
- Nakada, K., e Fujita, M. (1996). Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*. 54, 17954-17961.
- Niimi, T. *et al.* (2006). Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges. *Physical Review B*. 73, 1-8.
- Novoselov, K. S. *et al.* (2004). Electric Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 306, 666-669.
- Novoselov, K. S. *et al.* (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 438, 197-200.
- Ortiz-Medina, J. *et al.* (2013). Nitrogen-doped graphitic nanoribbons: synthesis, characterization, and transport. *Advanced Functional Materials*. 23, 3755-3762.
- Pauling, L. (1931). The nature of the chemical bond: application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal American Chemical Society*. 53, 1367-1400.
- Pisani, L. *et al.* (2007). Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. *Physical Review B*. 75, 064418-1-9.
- Ramos, J. M. *et al.* (2008). O conceito de hibridização. *Química nova na escola*. 28, 24-27.

- Reina, A. *et al.* (2008). Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*. 9, 30-35.
- Rigo, V. A. *et al.* (2009). Electronic, structural, and transport properties of Ni-doped graphene nanoribbons. *Physical Review B*. 79, 1-9.
- Schwierz, Frank. (2010). Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*. 5, 487-496.
- Soldano, C., Mahmood, A., e Dujardin, E. (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*. 48, 2127-2150.
- Solomons, T. W. G., e Fryhle, C. B. (2009). *Química Orgânica*. (9 ed.). Rio de Janeiro: LTC.
- Son, Y. W., Cohen, M. L. e Louie, S. G. (2006a). Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*. 444, 347-349.
- Son, Y. W., Cohen, M. L. e Louie, S. G. (2006b). Energy Gap in Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*. 97, 1-4.
- Vo, T. H. *et al.* (2014a). Large-scale solution synthesis of narrow graphene nanoribbons. *Nature Communications*. 5, 1-8.
- Vo, T. H. *et al.* (2014b). Bottom-up solution synthesis of narrow nitrogen-doped graphene nanoribbons. *Chem. Commun*. 50, 4172-4174.
- Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Physical Review*. 71, 622-634.
- Wang, X. *et al.* (2008). Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors. *Physical Review Letters*. 100, 1-4.
- Yazyev, Oleg V. (2010). Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Reports on Progress in Physics*. 73, 1-16.
- Zhang, Y., Zhang, L., e Zhou, C. (2012). Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of Chemical Research*. 46, 2329–2339.

**Estados Magnéticos de Nanofitas de Grafeno com
Defeitos Estruturais**

**ESTADOS MAGNÉTICOS DE NANOFITAS DE GRAFENO COM DEFEITOS
ESTRUTURAIS**

*Marcos Araújo Silva*¹, Eduardo Costa Girão²*

*^{1,2}Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Tecnologia-CT,
Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, Brasil, CEP 64049-550.*

*²Curso de Graduação e Pós-Graduação em Física, Centro de Ciência da Natureza-CCN,
Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, Brasil, CEP 64049-550.*

¹**masilva86@hotmail.com*

Resumo

As nanoestruturas de carbono da classe de materiais com hibridização sp^2 são promissoras para a tecnologia moderna. Isso porque há um limite físico na miniaturização da eletrônica baseada no silício. O grafeno, após ter sido isolado em 2004 pelos cientistas Adré Geim e Kostantin Novoselov, ganhou destaque na comunidade científica promovendo um crescente estudo teórico e experimental do mesmo e de estruturas correlacionadas, como nanofitas. Em particular, as nanofitas de grafeno pristina e as nanofitas de grafeno com inserção de defeitos de vacâncias tem atraído uma atenção considerável devido suas excelentes propriedades eletrônicas e magnéticas promissoras para a aplicação na eletrônica e spintrônica. Estas estruturas podem possibilitar o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos com maior poder de armazenamento e de velocidade no processamento de informações com baixo consumo de energia. Neste trabalho, tivemos como objetivo realizar um estudo sistemático das propriedades eletrônicas e magnéticas das nanofitas de grafeno com borda *zigzag* com defeitos inseridos no centro da fita. Para isso, realizamos cálculos computacionais baseados no método semi-empírico *tight binding* com a complementação do Hamiltoniano de Hubbard, a fim de verificar a influência das vacâncias em diferentes estados magnéticos.

Palavras-chaves: Nanofitas de Grafeno. Dispositivos Eletrônicos. Método Tight Binding.

Abstract

Carbon nanostructures with sp^2 hybridization are promising to modern technology. This is due to the existence of physical limits for the miniaturization of electronics based on silicon. Graphene, after being isolated in 2004 by Adré Geim and Konstantin Novoselov, gained enormous attention from the scientific community and promoted a growing theoretical and experimental study on it and on its related materials, like nanoribbons. In particular, graphene nanoribbons pristine and nanoribbons of graphene with insertion vacancies defects have attracted considerable attention due to its promising electronic and magnetic properties for applications in electronics and spintronics, so as to develop electronic devices with greater power storage and speed in processing information with low power consumption. In this work, our goal is to conduct a systematic study of the electronic and magnetic properties of graphene nanoribbons with *zigzag* edges and with defects inserted in the center of the ribbon. In order to do such a task, we perform computational calculations based on the semi-empirical *tight binding* method with the complementation of the Hubbard Hamiltonian in order to verify the influence of vacancies in different magnetic states.

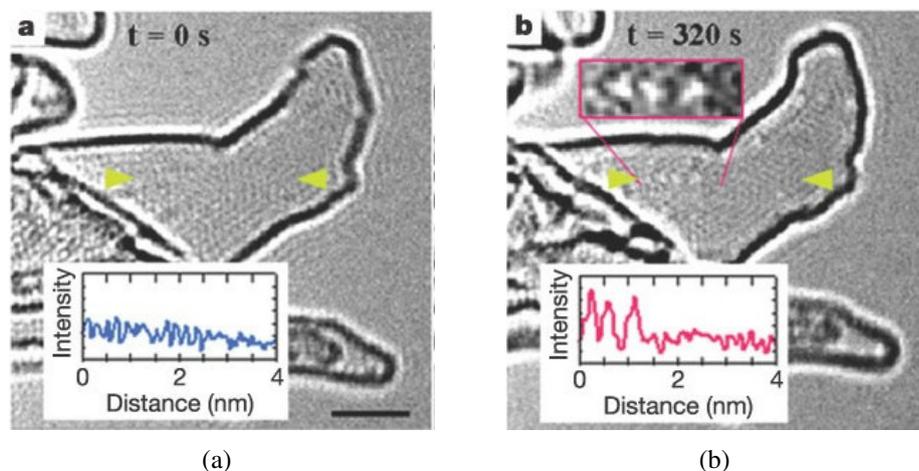
Key-words: Graphene Nanoribbons. Electronic Devices. Tight Binding Method.

2.1 Introdução

Desde quando foi isolado em 2004, o grafeno tem sido um material crescente de pesquisa pela comunidade da física da matéria condensada com interesse em particular nas propriedades eletrônicas com perspectivas em aplicações tecnológicas no futuro. Uma proposta que chama muita atenção são as variações nas estruturas do grafeno com objetivos de abrir um *gap* de energia nos sistemas, como no caso das chamadas *nanofitas de grafeno*, como foi mencionado no capítulo anterior.

No entanto, estruturas de nanofitas de grafeno com vacâncias ou poros abrem novos caminhos e são estudadas extensivamente pela influência nos estados eletrônicos das GNRs explorando a interação das múltiplas vacâncias em diferentes subredes. Evidências experimentais por técnicas de microscopia eletrônica de alta resolução (HR-TEM) mostram ser ferramentas de estudos e de formação de defeitos e de reconstrução estrutural em nanoestruturas de carbono, como tem mostrado Hashimoto *et al.* (2004) no caso de vacâncias e pares de pentágono-heptágono em SWCNTs. A Figura 2.1 mostra duas imagens HR-TEM de uma única camada de grafeno com vários pontos brancos devido a irradiações de elétrons evidenciando o defeito na estrutura.

Figura 2.1: Observação *in situ* de defeito topológico induzido em camada de grafeno pela técnica de HR-TEM antes (a) e depois (b) da irradiação por elétrons.



Fonte: Figura adaptada da referência Hashimoto *et al.*, 2004.

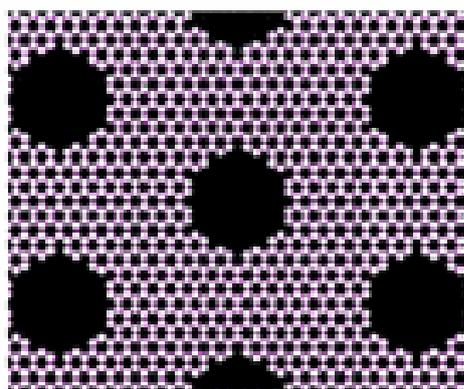
Um dos tipos de defeitos estudadas na literatura são as estruturas Antidots (Fig. 2.2) com matriz triangular de buracos na forma circular em folhas de grafeno consistindo de célula unitária hexagonal estudadas por Pedersen *et al.* (2008). Uma consequência importante ao se introduzir esses defeitos, é a de transformar o grafeno semimetálico em um semicondutor através de parâmetros na estrutura Antidot. Os modelos estudados mostraram que os defeitos levaram à formação de estados eletrônicos localizados. Da mesma forma, Vanević, Stojanović & Kindermann (2009) investigaram estruturas Antidot com a perfuração circular e triangular (Fig. 2.2c) mostrando que essas estruturas apresentam *gap* de energia direto cuja magnitude pode ser controlada através do tamanho da antidot e densidade. Do mesmo modo, diferentes abordagens computacionais no estudo das estruturas de bandas eletrônicas previram abertura de *gap* de energia na ordem de poucos milieletrovolt (meVs) no qual esses valores são crescentes com o aumento relativo ao tamanho dos poros (Fürst *et al.*, 2009).

Além do mais, é visto na literatura a descrição de estruturas com nanoporos de diferentes tipos, tamanhos e de posicionamento dos defeitos, investigadas em grafeno, nanofitas de grafeno e nanotubo de carbono, tal como foram classificadas por Baskin e Král (2011) de "poro padrão (SP)" como podemos observar na Figura 2.3a, o sistema com cada poro formado pela remoção de seis átomos de carbono (um anel hexágono), assim como também estudaram poros no formato triangular (Fig. 2.3b), objetivando definir alterações produzidas nas propriedades eletrônicas destas estruturas, de modo que puderam observar em seus sistemas o comportamento metálico ou semicondutor.

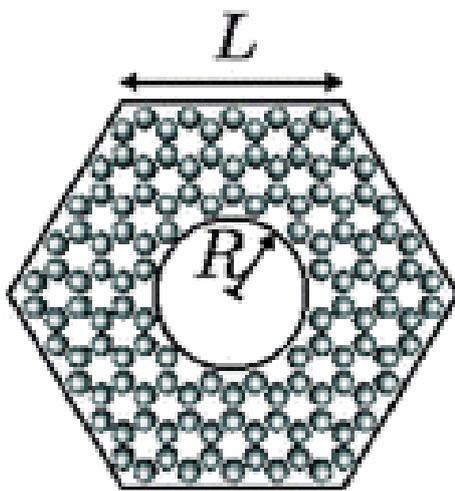
Do mesmo modo, Xiao-Lin *et al.* (2012) investigaram sistematicamente a influência de diferentes formas de poros (tripartida, tetragonal e hexagonal) em nanofitas de grafeno zigzag e obtiveram resultados significativos no estado de equilíbrio dos elétrons sobre a condutância do material e que a influência na propriedade de transporte é mais acentuada nos poros hexagonal e principalmente nas estruturas porosas adsorvidas com nitrogênio.

Defeitos do tipo monovacâncias são realizados quando há a remoção de apenas um átomo de carbono da rede gráfitica com uma energia de formação aproximadamente de 7,63 eV de acordo com Lusk e Carr (2008). Esses tipos de defeitos são mais fáceis de se reconstruírem quando dois átomos do defeito tentam fechar um pentágono. Com isso os outros átomos se

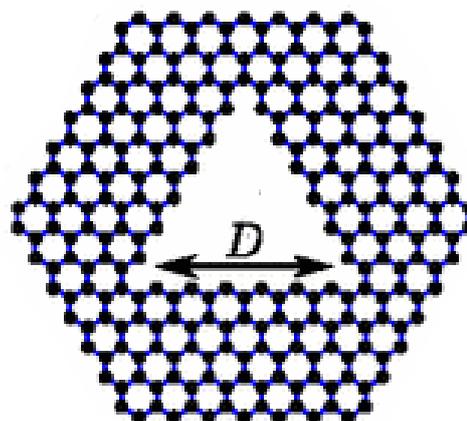
Figura 2.2: (a) Ilustração de uma estrutura Antidot. (b) Célula unitária da antidot com a perfuração circular e (c) com perfuração triangular.



(a)



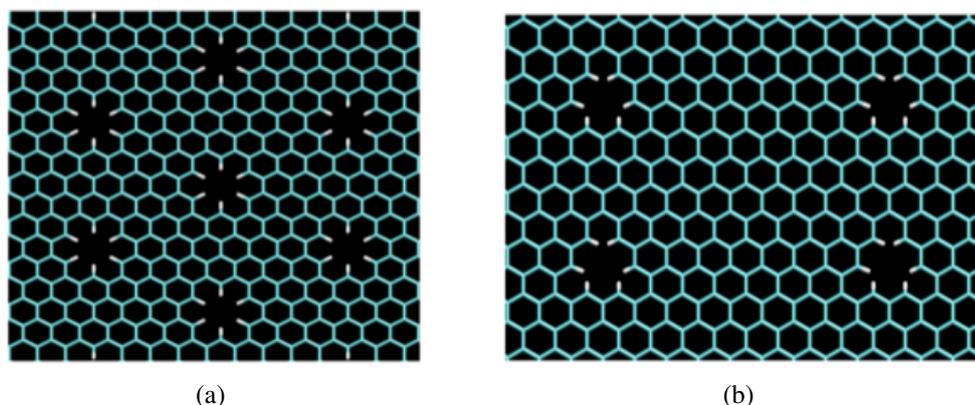
(b)



(c)

Fonte: (a),(b) Pedersen *et al.*, 2008. (c) Vanević, Stojanović & Kindermann, (2009)

Figura 2.3: Estrutura honeycomb com (a) poro padrão e (b) poro triangular.



Fonte: Figuras extraídas de Baskin e Král 2011.

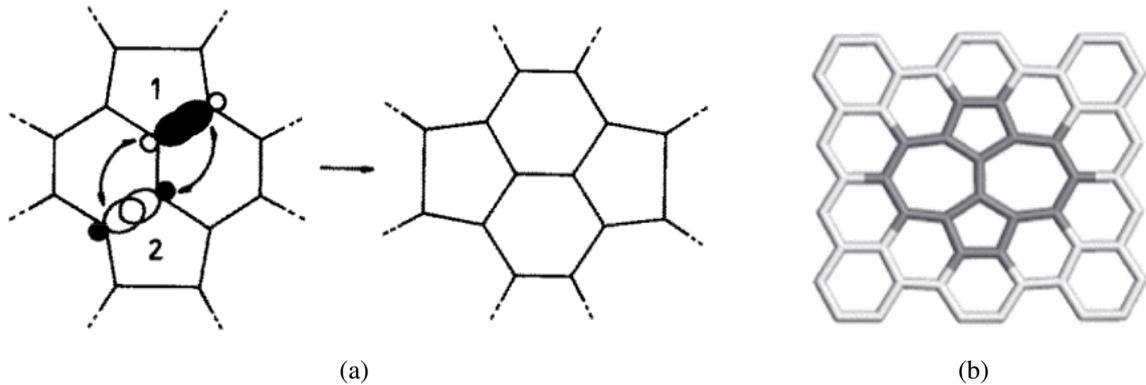
re-hibridizam adquirindo uma instantânea configuração sp^3 e aparecendo uma ligação pendente (*dangling bond*) considerada muito reativa. Esses defeitos (monovacâncias) impõem efeito significativo sobre a magnetização no local e na estrutura eletrônica das ZGNRs que dependem dos locais onde ficam situadas as vacâncias em relação à borda das fitas (Topsakal *et al.*, 2008; Palacio, Fernández-Rossier & Brey, 2008; Tarawneh & Al-Aqtash, 2014).

Entretanto, a divacância é uma das mais abundantes e mais importantes defeitos irradiados em grafeno que surgem ocasionado pela remoção de dois átomos de carbono, e a reconstrução deste defeito leva à formação de várias estruturas conhecidas como a $5 - 8 - 5$, ou seja, formam dois pentágonos e um octágono com energia de formação de 7,6 eV, e a estrutura formada por três pentágonos e três heptágonos chamada de $555 - 777$ com energia de formação 6,97 eV sendo mais estável que a estrutura $5 - 8 - 5$ (Appelhans, Lin & Lusk, 2010; Kim *et al.*, 2011).

Estruturas com defeitos do tipo Stone-Wales são diferentes das citadas anteriormente, uma vez que elas acontecem não pela remoção de átomos, mas sim através de rotação na ligação em pares de átomos de carbono com ângulo de 90 graus, um tipo de transformação de ligações em moléculas esféricas compostas por 12 pentágonos e 20 hexágonos de hibridização sp^2 , propostas por Stone & Wales em 1986 no estudo do icosaédrico C_{60} (Fig. 2.4a). Na reconstrução desta estrutura, apresentam dois pentágonos e dois heptágonos ($55 - 77$) e a energia de formação é de 5,03 eV, valor mais baixo do que os defeitos apresentados anteriormente,

isso mostra que o defeito Stone-Wales é mais estável do que as de monovacâncias e divacâncias (Lusk & Carr, 2008).

Figura 2.4: (a) Rearranjo estrutural relativo ao isômero de C_{60} . O fragmento mostrado inclui pentágonos 1 e 2 dos doze pentágonos na molécula de C_{60} . (b) Estrutura do defeito Stone-Wales.

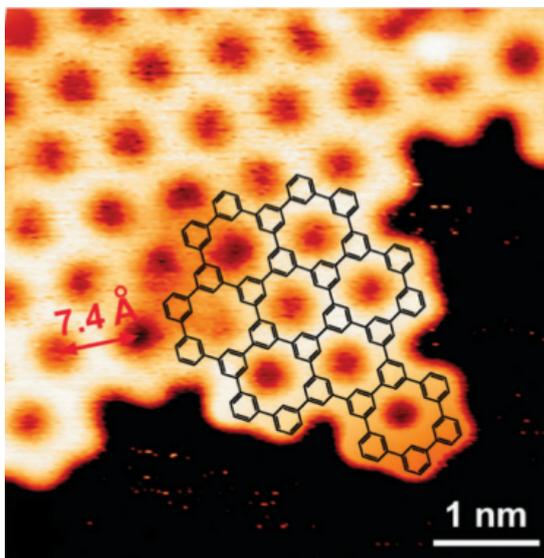


Fonte: Figuras retiradas das referências (a) Stone & Wales, 1986. (b) Lusk & Carr, 2008.

Certamente, a produção de nanoestruturas porosas é um desafio do ponto de vista experimental. No entanto, os métodos de síntese para nanoestrutura de carbono tem sido observados na literatura com propósitos de se obterem sistemas com alta precisão atômica. Por isso as abordagens *bottom up* são métodos bastante estudados nas sínteses que partem de precursores moleculares com a produção de nanoestruturas bem mais definidas. É o caso da síntese de um polímero bidimensional de grafeno poroso estudado por Bieri *et al.* (2009), a partir da molécula precursora de ciclohexa-*m*-fenileno (CHP) na formação da super rede honeycomb de polifenileno, como podemos visualizar na Figura 2.5.

Simulações computacionais de cálculos de primeiros princípios da teoria do funcional da densidade (DFT) por meio de modelos propostos com os poros passivados com nitrogênio e hidrogênio, tem demonstrado que nanoporos em grafeno possuem uma alta eficiência como membrana separadora de gases H_2 e CH_4 , e até como nanofiltros de outros gases atmosféricos como Ne, O_2 , N_2 , CO, CO_2 , NH_3 e Ar. Esta alta seletividade pode então ser útil na separação de dióxido de carbono em aplicações como o sequestro de carbono, bem como em células de combustível e sensores de gás. Outra seletividade abordada na literatura estudada por simulações de dinâmica molecular é quanto à passagem de íons através de nanoporos com as vacâncias

Figura 2.5: Imagem de microscópio de tunelamento com varredura (STM) de uma borda da rede do polímero formado após a polimerização do precursor CHP.



Fonte: Figura adaptada de Bieri *et al.*, 2009.

passivados com Flúor e Nitrogênio, favorecendo a passagem de cátions, que são íons positivos, e os poros terminados com hidrogênio favorecendo a passagem de ânions que são íons negativos, isso tendo grande impacto em revolucionar a diálise, a dessalinização e tecnologia de baterias (Jiang, Cooper & Dai, 2009; Blankenburg *et al.*, 2010; Sint, Wang & Král, 2008).

Com efeito, essas estruturas de rede porosa altamente regular possibilitam alternativas de produção de sistemas nanoestruturados com fascinantes propriedades e surgem como propostas de novos materiais que podem ter aplicações nanotecnológicas.

Impulsionados pelo crescente estudo do grafeno e principalmente na funcionalidade das nanofitas de grafeno zigzag por apresentarem múltiplos estados magnéticos, realizamos neste trabalho um estudo teórico usando uma abordagem tight binding de spin polarizado (modelo de Hubbard), para investigarmos sistematicamente a influência de defeitos nas propriedades eletrônicas em diferentes estados magnéticos de nanofitas de grafeno zigzag, para demonstrar como a estratégia escolhida pode proporcionar um novo caminho para manipular as propriedades magnéticas destes sistemas.

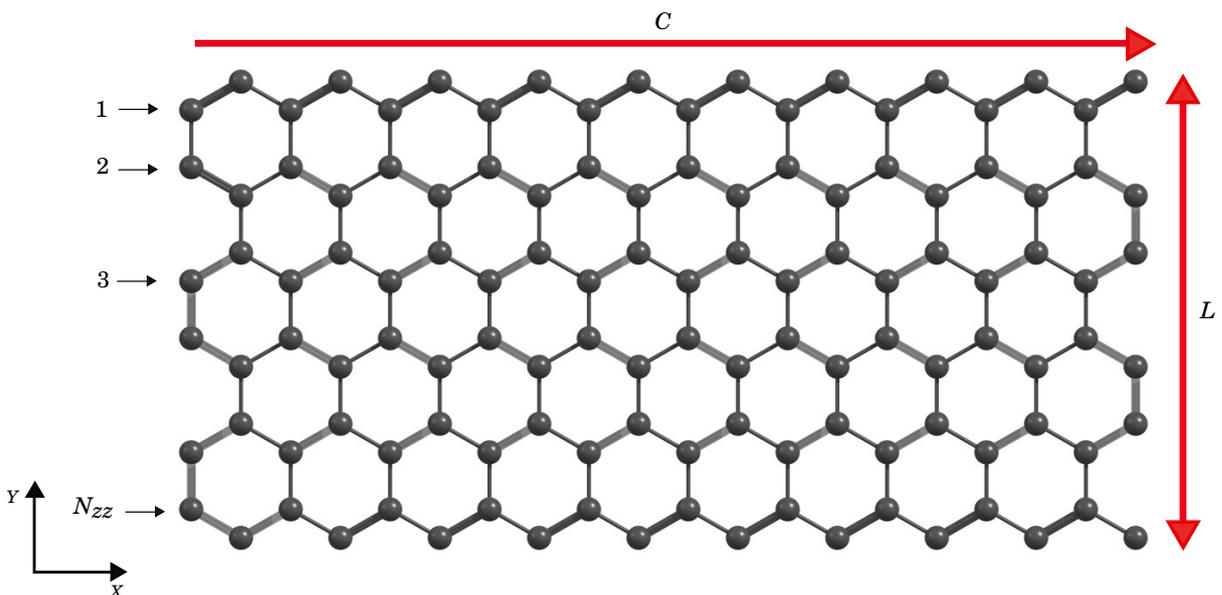
2.2 Metodologia

O estudo sistemático correspondente a este trabalho foi realizado por meio de simulações computacionais envolvendo os estados magnéticos das nanofitas de grafeno de borda zigzag com diferentes larguras e com defeitos inseridos no centro da fita. As fitas são originadas a partir de cortes realizados em uma folha de grafeno e os defeitos são caracterizados pela extração de anéis hexagonais no centro da largura dessas fitas, formando poros.

2.2.1 Sistema e Método

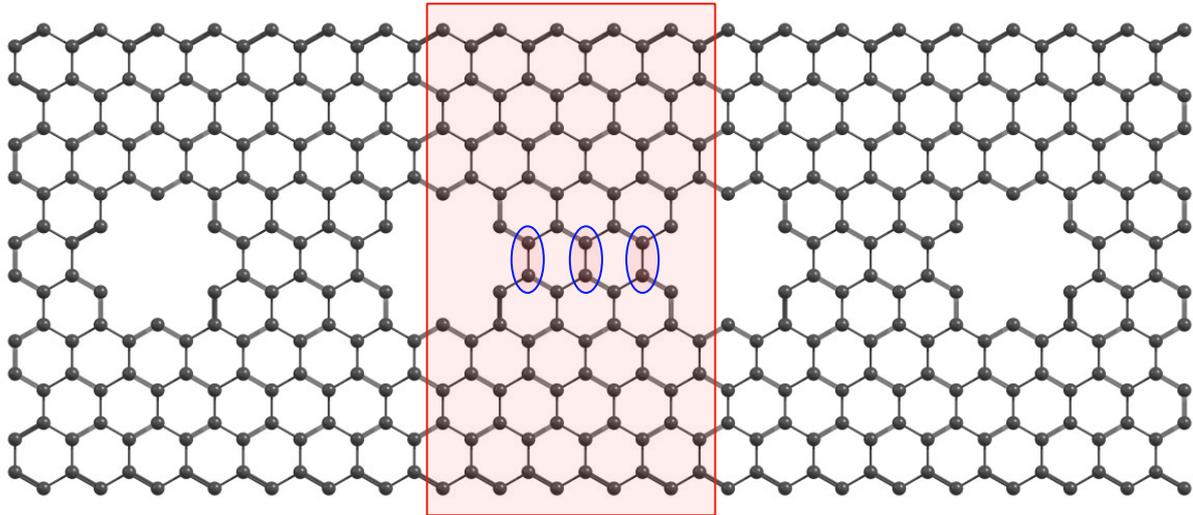
A Figura 2.6 ilustra uma nanofita com borda zigzag sem defeitos, também chamada de *pristine*, na qual N simboliza o número de cadeias zigzag ao longo da largura da fita (direção ortogonal à periódica), C representa o comprimento na direção periódica x e L a largura na dimensão y não periódica da fita. Esta largura (L) da fita pode ser obtida diretamente da quantidade de cadeias zigzag (N). As extremidades da largura caracterizam o formato da borda *zigzag*. Esse sistema é denotado, daqui em diante, pelo termo N-ZGNR (do inglês *zigzag graphene nanoribbon*).

Figura 2.6: Representação de uma nanofita de grafeno *pristine* (N-ZGNR). Comprimento e largura da fita são denotados por C e L , enquanto que N representa o número de cadeias zigzag ao longo da largura da nanofita.



A estratégia escolhida para a distribuição de defeitos foi a extração de anéis hexagonais no centro da fita em estruturas de diferentes larguras ($N = 6, 8, 10, 12$ e 14) e com as vacâncias distanciando-se uma das outras pela quantidade D de ligações C-C na vertical entre dois defeitos consecutivos, marcadas em azul como mostra o exemplo da Figura 2.7. Consideramos D variando entre os valores de 1 a 25. Classificamos estes sistemas como N -ZGNR- D , N representando a largura da fita e D a distância entre defeitos em termos do número de ligações C-C entre as vacâncias. O retângulo marcado na Fig. 2.7 representa a célula unitária do sistema que tem como exemplo uma fita 10 -ZGNR-3.

Figura 2.7: Estrutura de uma fita com defeitos no centro (10 -ZGNR-3). O retângulo em vermelho representa a célula unitária e as ligações C-C circulasdas representam a distancia entre as vacâncias. Hidrogênios omitidos por simplicidade.



O número de átomos da célula que compõe o sistema estudado é de fundamental importância para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica. Para isso, determinamos a quantidade de átomos dentro da célula unitária por meio da seguinte equação:

$$N_{atms} = \{2 \cdot N \cdot (D + 2)\} - 6 \quad (2.1)$$

sendo N_{atms} o número de átomos na célula, N o número de cadeias zigzag ao longo da largura da fita e D a distância em termos do número de ligações C-C entre as vacâncias. Por inspeção, pode-se notar que necessitamos de um comprimento correspondente a $(D + 2)$ células unitá-

rias de uma ZGNR pristine para acomodar o bloco básico de uma N -ZGNR- D (correspondente a uma determinada distância D entre os defeitos), como exemplificado no caso da Figura 2.7 ($D = 3, D + 2 = 5$). Como cada célula unitária de uma N -ZGNR pristine possui $2N$ átomos de carbono, multiplicamos esse número por $(D + 2)$ e subtraímos 6 átomos do defeito, resultando na Equação 2.1. Vale aqui ressaltar que assumiremos que as bordas são saturadas com hidrogênios, como implicitamente considerado nos cálculos tight-binding que apresentaremos mais adiante.

Os cálculos da estrutura eletrônica foram realizados usando o método *tight binding* por fornecer uma boa descrição das propriedades eletrônicas em nanoestruturas de carbono. Embora os cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) como os baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), apresentam soluções mais sofisticadas, possuem um custo computacional bem elevado em relação a simulações tight-binding. Entretanto, a abordagem semi-empírica ajusta alguns parâmetros com dados experimentais ou em outros resultados teóricos, mostrando na literatura ótimos resultados comparados ao DFT, uma vez que permitem resolver sistemas de muitos átomos com ganho de tempo computacional (Gunlycke & White, 2008).

Nesta perspectiva, utilizamos o programa TBfor (*Tight-Binding Fortran Operational Resource*) desenvolvido para realizar cálculos da estrutura eletrônica de sistemas multieletrônicos (Girão *et al.*, 2012). O modelo do Hamiltoniano *tight-binding* foi complementado pelo termo de Hubbard (método TBU), para descrever a influência das interações *spin-spin* tratada na forma de campo médio e seus efeitos sobre os níveis de energia eletrônicos. Este é um modelo simples e importante no estudo do magnetismo de sistemas como o que estudamos aqui (Yazyev, 2010; Zhijun & Xiao, 1997).

O estudo é descrito na base ortogonal dos estados π dos orbitais atômicos p_z não hibridizado dos átomos de carbono sp^2 e com os átomos de carbono das bordas passivados com átomos de hidrogênio. O modelo utilizado no estudo das propriedades eletrônicas desses sistemas pode ser escrito como

$$H = H_0 + H_U, \quad (2.2)$$

$$H_0 = - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + t_{ji} c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}), \quad (2.3)$$

$$H_U = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (2.4)$$

Aqui, H_0 é o Hamiltoniano tight-binding usual e H_U o Hamiltoniano de Hubbard (incluindo interações envolvendo o spin eletrônico). Temos que $c_{i\sigma}^\dagger$ é o operador de criação e $c_{i\sigma}$ de aniquilação de um elétron com spin σ no sítio i , $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ é o operador do número de elétrons com spin (\uparrow) interagindo com os elétrons de spin (\downarrow) no mesmo sítio i e vice-versa. O Hamiltoniano de Hubbard é ainda escrito numa aproximação de campo médio por meio de:

$$H_U = U \sum_i \left(\langle n_{i\uparrow} \rangle n_{i\downarrow} + \langle n_{i\downarrow} \rangle n_{i\uparrow} \right) \quad (2.5)$$

onde $\langle n_{i\uparrow} \rangle$ e $\langle n_{i\downarrow} \rangle$ são os valores esperados das ocupações eletrônicas para os spins up e down, respectivamente, no sítio i .

A notação $\langle i, j \rangle$ é o padrão dos pares de átomos de vizinhos mais próximos, t_{ij} é a integral hopping entre os sítios i e j e nós consideramos os parâmetros hopping para os primeiros, segundos e terceiros vizinhos, com os valores $t_{ij} = 3, 2eV$, $t_{ij} = 0eV$ e $t_{ij} = 0, 3eV$ respectivamente, assim como o valor de correção de $\Delta t_{ij} = 0, 2eV$ no hopping dos primeiros vizinhos para os átomos de fronteira devido o ambiente químico diferente nas bordas. Além disso, o parâmetro U representa o termo da repulsão coulombiana local dado pelo valor de $U = 2, 944eV$ (Gunlycke & White, 2008; Girão *et al.*, 2011).

Dessa forma, concentramos o método na matriz Hamiltoniana para obtenção de autovalores, por ser um método conveniente para o tratamento computacional, tendo como base a diagonalização da matriz hamiltoniana determinando o estado fundamental e respectivas energias do sistema (Gunlycke & White, 2008; Yazyev, 2010).

2.3 Resultados e Discussão

As nanofitas de grafeno *zigzag* possuem comportamento metálico quando elas não estão sob influência de polarização de spin em comparação às fitas *armchair* que são semicondutoras, possuindo variação no gap de energia em função da largura da fita. No entanto, quando se tem interesse em investigar propriedades magnéticas, as fitas *zigzag* são as escolhidas por apresentarem estados localizados nas bordas com energias próximas ao nível de Fermi (Kobayashi *et al.*, 2006).

Dessa maneira, as nanofitas *zigzag* podem apresentar duas possibilidades de estados magnéticos dependendo do alinhamento dos spins nas bordas, classificadas como *antiferromagnético (AFM)* quando a orientação dos spins são opostas e *ferromagnético (FM)* com alinhamento dos spins na mesma direção. O estado magnético sem polarização é chamado de *paramagnético (PM)* (Lee *et al.*, 2005). Cálculos computacionais da estrutura eletrônica têm predito que os estados PM e FM apresentam comportamento metálico e os estados AFM exibem comportamento de semicondutor, sendo considerado o estado fundamental devido ser energeticamente mais favorável.

Iniciamos nossa investigação simulando cálculos da estrutura eletrônica das ZGNRs-*pristine* que são os sistemas livres de defeitos. Na estrutura de bandas dos três estados magnéticos da 6-ZGNR que determinamos pelo método TBU, constatamos as evidências previstas no comportamento magnético. Em seguida verificamos o comportamento do gap de energia das fitas sem defeitos no estado AFM em função da largura e percebemos a variação no gap de energia de modo decrescente na medida em que a fita aumenta sua largura. Ambas podem ser conferidas nas Figuras 2.9 e 2.10. Nesse sentido, essas análises realizadas tanto das estruturas de bandas quanto ao comportamento do gap no estado AFM em função da largura, se assemelham às apresentadas pelos estudos teóricos de Pisani *et al.* (2007) realizadas pelos cálculos de primeiros princípio em fitas *zigzag*.

Com o intuito de investigar o impacto dos defeitos na estrutura das nanofitas de grafeno com diferentes larguras e distâncias de separação das vacâncias situadas na região central da ZGNR, comparamos a variação do gap de energia com a do sistema sem defeitos (Figura 2.10) ambos no estado AFM, e constatamos que o comportamento é semelhante ao de

Figura 2.8: Ilustração da polarização das bordas e estruturas de bandas da 6-ZGNR-*pristine* nos estados (a) PM (b) AFM e (c) FM. A linha verde denota a energia de Fermi ($E = 0$) e as linhas sólida azul e pontilhada vermelha são, respectivamente, os estados de $spin(\uparrow)$ e $spin(\downarrow)$.

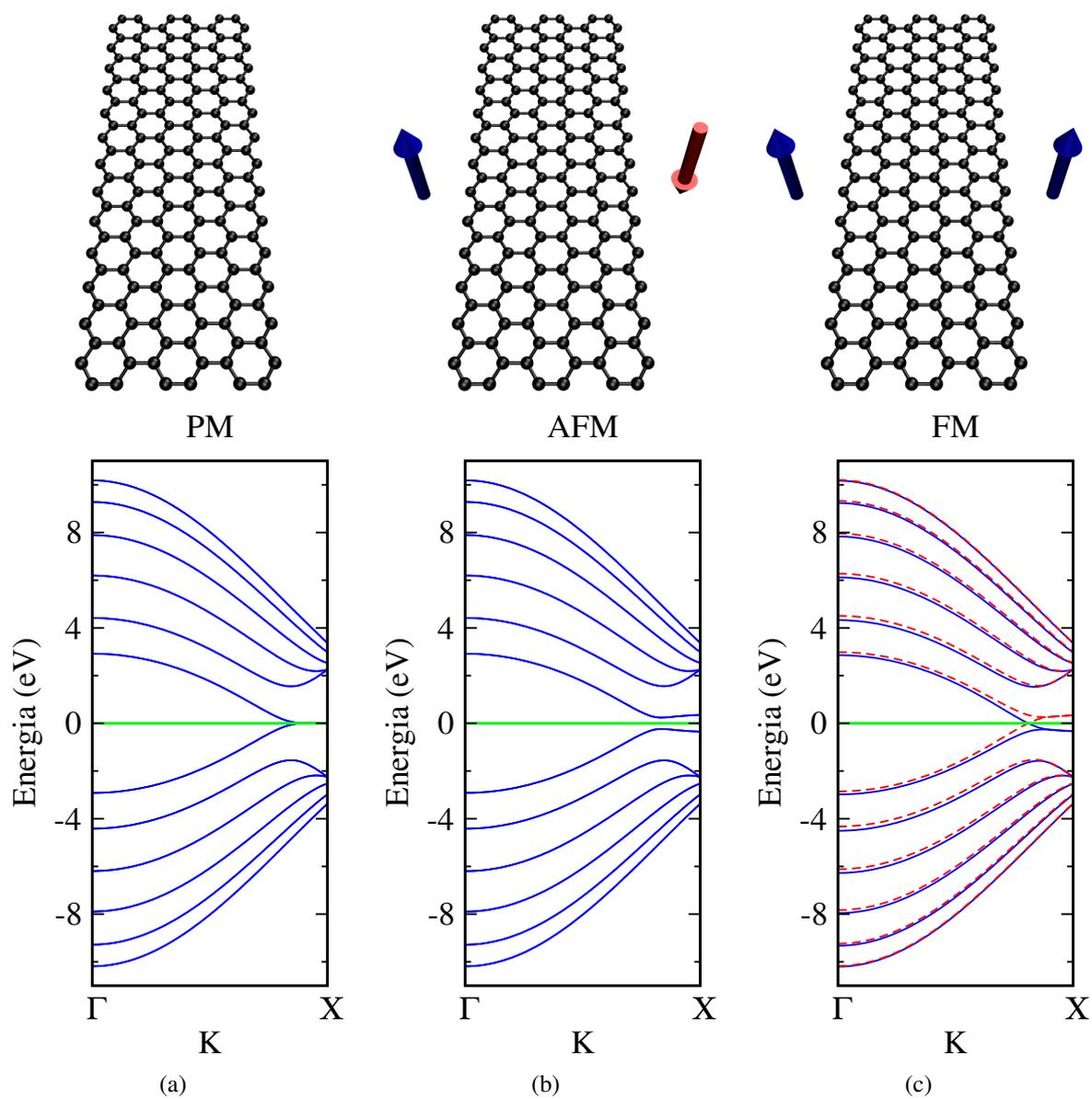
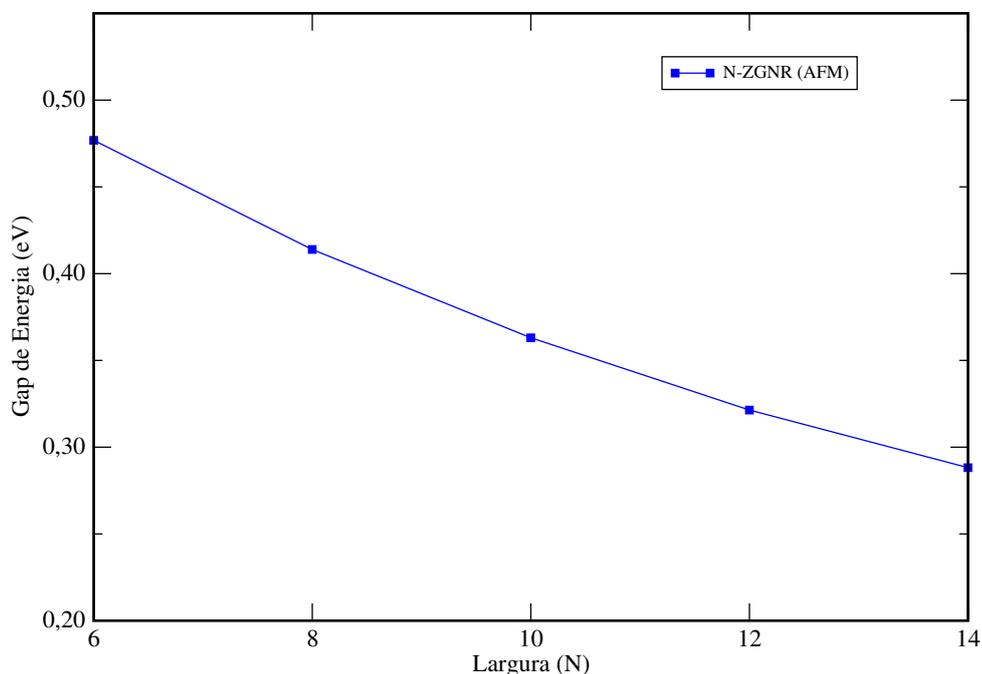


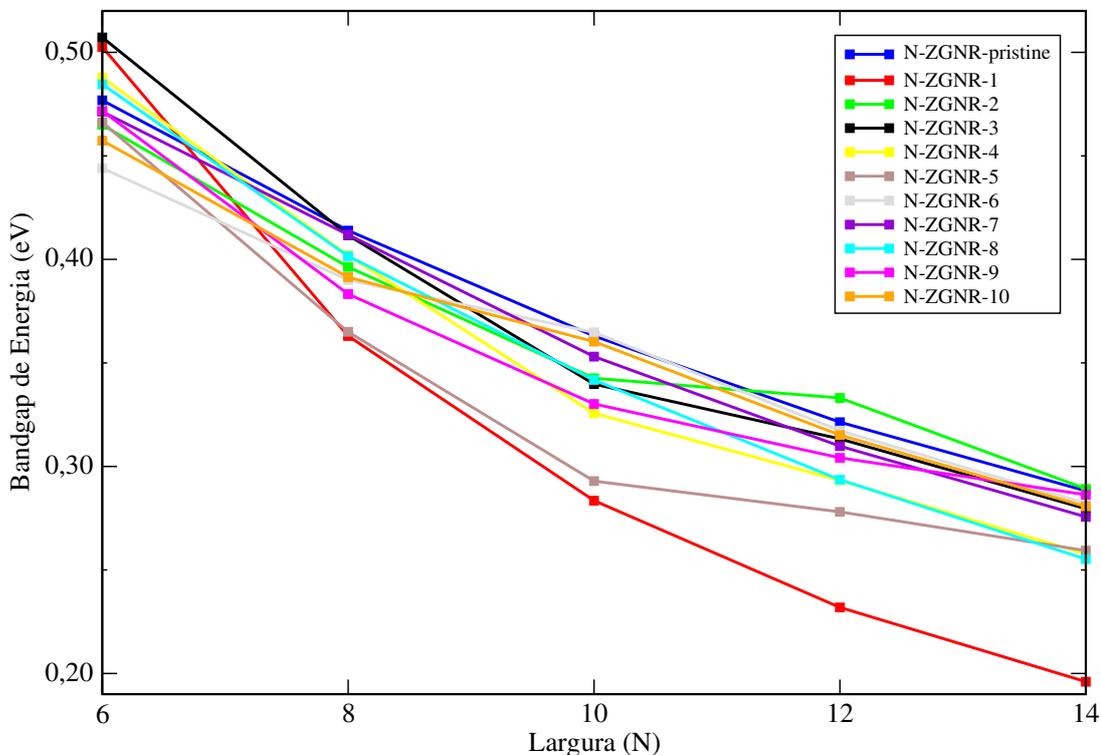
Figura 2.9: Gap de energia de uma N-ZGNR-*pristine* no estado AFM em função da largura (número N de cadeias zigzag).



uma ZGNR-*pristine* com diminuição do valor do gap de energia em relação ao aumento da extensão da nanofita. Entretanto, notamos que o gap de energia para uma determinada largura exibe diferentes valores dependendo da distância entre os defeitos, como podemos observar na Figura 2.10, revelando que os defeitos são capazes de alterar a propriedade eletrônica neste estado de polarização de spin, ao mesmo tempo em que a propriedade semicondutora do estado AFM é preservada. Isso nos permite fazer um mapeamento dos valores do gap para cada sistema, o que pode servir como uma espécie de “enciclopédia” para o comportamento do gap como função da distribuição de defeitos, o que pode contribuir para aplicações específicas em trabalhos experimentais.

A Figura 2.11 (a)-(d) apresentam os resultados simulados para nanofitas de grafeno com as larguras 6, 8, 10 e 12 com defeito estrutural. A linha pontilhada de cor lilás nos gráficos correspondem ao gap de energia da estrutura livre de defeitos no estado AFM. Como discutido anteriormente, observamos que o caráter semicondutor do estado AFM é preservado, assim como também foi observado nos estudos de Tang *et al.* (2015) em linhas de defeitos nas ZGNRs de spin polarizadas. Porém o mesmo não apresenta um comportamento monotônico nos valores do gap de energia como função da distância D entre os defeitos. No entanto, eles oscilam com

Figura 2.10: Gap de energia de uma N-ZGNR-*pristine* e dos sistemas tipo N-ZGNR-D (para D variando de 1 a 10) no estado AFM em função da largura do sistema (em termos do número N de cadeias zigzag ao longo da largura da fita).



um período que varia de 4 a 4 unidades e meia de D ao longo do intervalo $D = 1, 2, \dots, 25$ estudado. Além disso, notamos que os sistemas de 6-ZGNR-D ($D = 1, 3, 4, 8$), 10-ZGNR-6, 12-ZGNR-2 apresentam gap acima do valor correspondente ao da fita *pristine*, enquanto as outras estruturas com os mesmos parâmetros possuem valores abaixo em relação ao da estrutura livre de defeitos. A modificação nos valores é mais intensa quando as vacâncias situam-se bem próximas como observamos nas distâncias de 1 a aproximadamente 10, e esse comportamento desaparece fazendo com que os valores do *gap* permaneçam estáveis quando os defeitos ficam cada vez mais distantes no qual comprovamos em simulações que realizamos em estruturas (N-ZGNR-D) com D variando de 40 a 60, conforme valores da Tabela 2.1.

É interessante notar que o estado FM pode se comportar de maneira distinta ao do caso sem defeitos. No caso *pristine*, o sistema possui comportamento metálico, enquanto que nossos resultados revelaram valores de gap de energia diferente de zero em algumas estruturas com defeitos em distâncias específicas. Observe ainda que estes conjuntos específicos de fitas para os quais o estado FM não é metálico são diferentes para ZGNRs de larguras diferentes.

Figura 2.11: Gap de energia dos sistemas N-ZGNR-D em função da distância D de separação entre os defeitos para os casos $N = 6, 8, 10, 12$. Linhas verde, vermelha e azul representam os estados PM, AFM e FM, respectivamente. O gap da fita pristine N-ZGNR correspondente é representado em cada gráfico pela linha lilás pontilhada.

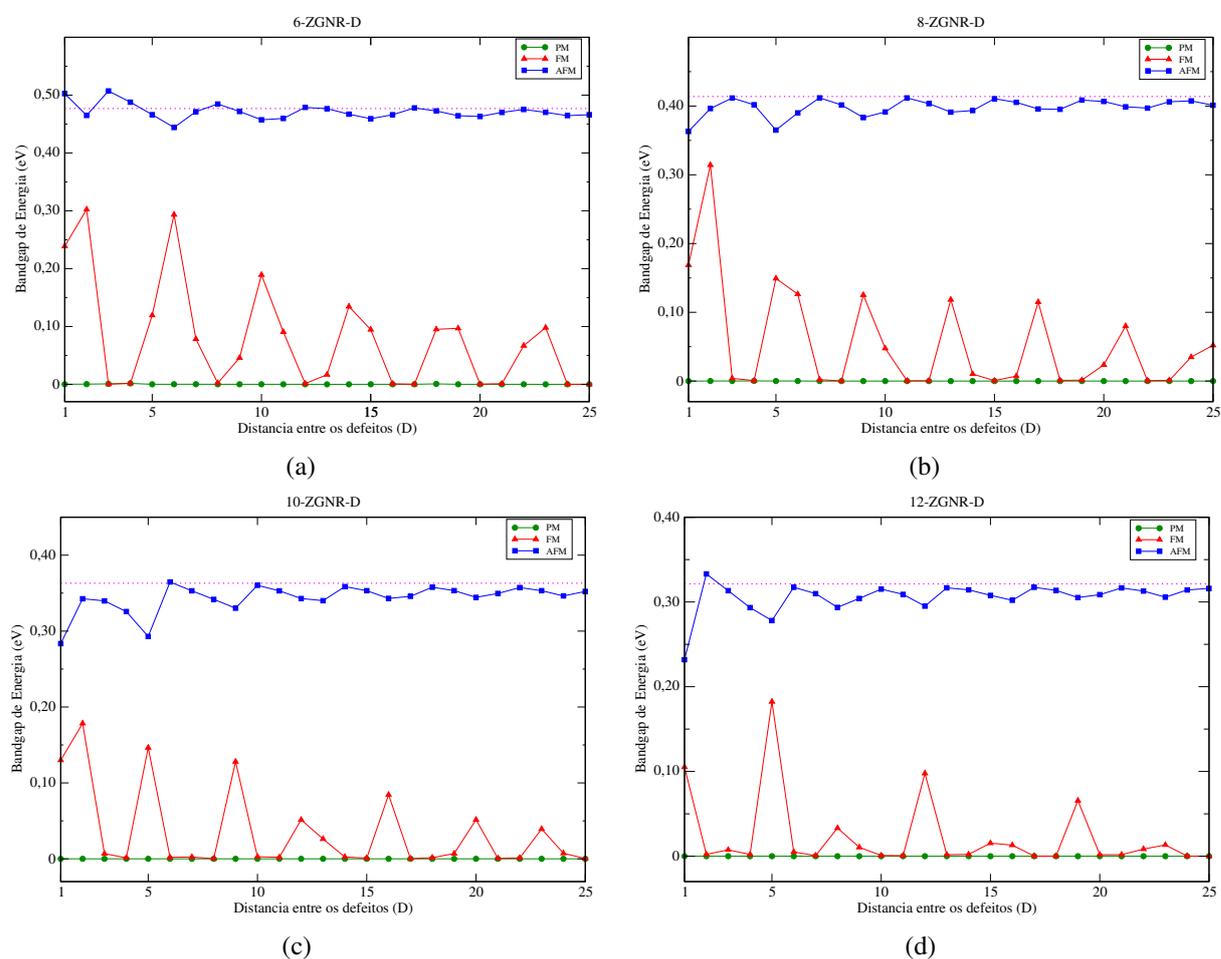


Tabela 2.1: Gap de energia (em eV) dos sistemas N -ZG N R - D com $D = 40, \dots, 60$ no estado AFM.

N	D = 40	D = 45	D = 50	D = 55	D = 60	Pristine
6	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,48
8	0,41	0,41	0,40	0,40	0,41	0,41
10	0,35	0,36	0,36	0,35	0,36	0,36
12	0,32	0,31	0,32	0,32	0,31	0,32

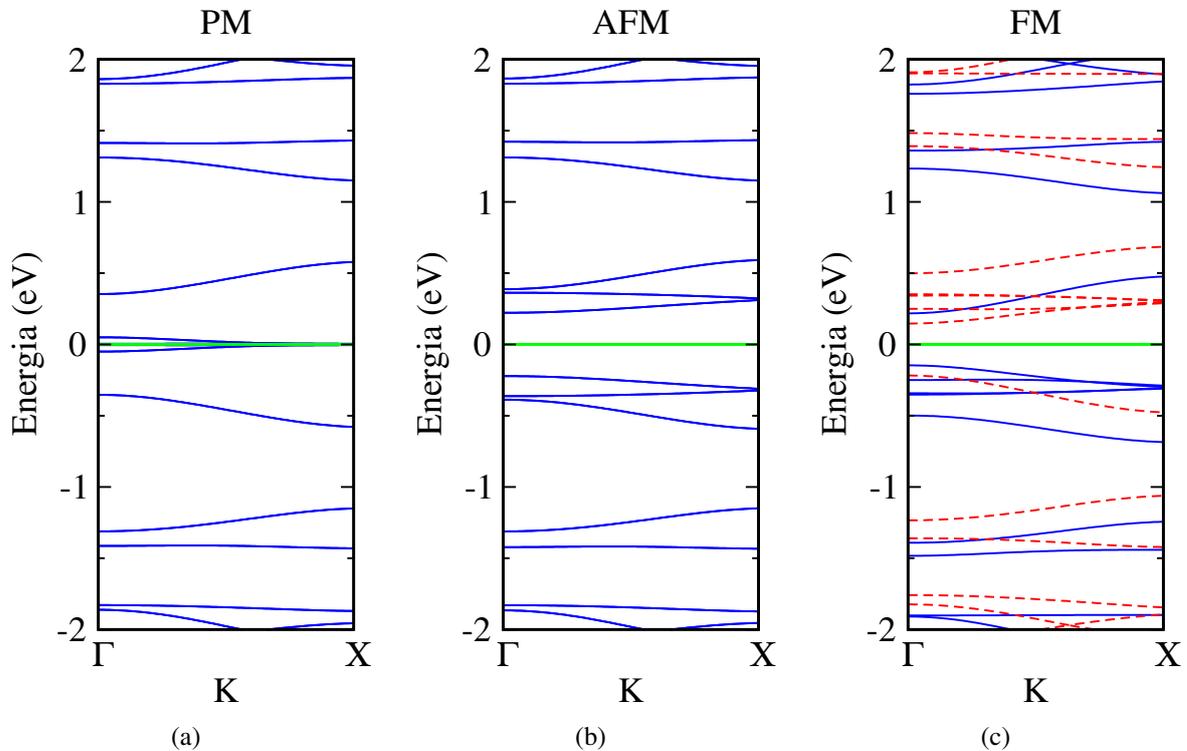
Assim, não conseguimos vislumbrar, a princípio, uma regra simples de comportamento em termos dos parâmetros geométricos para identificar as distribuições de defeitos que preservam o caráter metálico da fita no estado FM, como ocorre para o gap de energia em nanofitas de borda armchair, por exemplo, as quais apresentam comportamento característico em termos de múltiplos de 3 para o número de linhas CC ao longo da largura da fita (Son, Cohen & Louie, 2006). Esse comportamento ocorreu em todas as larguras de fitas simuladas. Foi observado que nos casos das fitas 6, 8 e 10, os maiores valores para o gap foram, respectivamente, 0,30 eV, 0,31 eV e 0,18 eV, correspondendo ao caso $D = 2$. Para as fitas $N = 12, 14$, esses valores foram, respectivamente, 0,18 eV e 0,13 eV em $D = 5$. A amplitude do band gap no estado FM é maior quando os defeitos situam-se mais próximos, e notamos que os picos mais altos possuem valores decrescentes com o afastamento dos defeitos como pode ser visto nos quatro casos da Figura 2.11 (linhas vermelhas), pois quanto mais distantes esses defeitos situam-se um dos outros o comportamento eletrônico do sistema tende ao da fita pristine.

A seguir, para exemplificarmos o comportamento eletrônico das nanofitas de grafeno com defeito, apresentamos a estrutura de bandas eletrônicas da 6-ZG N R -6 nos estados PM, AFM e FM, como ilustrado na Figura 2.12 (a)-(c), a fim de compararmos com as estruturas de bandas de um sistema sem defeitos. Não apresentamos os gráficos das estruturas de bandas de todos os sistemas estudados devido à grande quantidade de simulações que foram realizadas, por isso mostramos apenas uma estrutura de forma que possamos ilustrar nossos resultados.

Observe que o caso paramagnético apresenta bandas estreitamente localizadas no nível de Fermi. Isso ocorre de maneira semelhante ao caso pristine, como pode ser visto na Figura 2.8a. Isso mostra que a questão da alta carga e instabilidade energética nas bordas destas fitas (no caso não polarizado) é também presente nesses sistemas com defeitos. Assim

como na fita pristine, a instabilidade associada a esse estado é resolvida via polarização de spin. O caso desta 6-ZGNR-6 é ainda um dos casos particulares em que a configuração FM nos apresentou um comportamento diferente em relação a do sistema sem defeitos. De maneira explícita, o sistema com poros apresenta caráter semicondutor, diferentemente do caso pristine (que é metálico) como pode ser observado na Figura 2.8. Neste caso, a abertura do gap de energia foi de 0,29 eV em torno do nível de Fermi.

Figura 2.12: Estruturas de bandas da 6-ZGNR-6 nos estados (a) Paramagnético (PM) (b) Antiferromagnético (AFM) e (c) Ferromagnético (FM). A linha verde denota a energia de Fermi ($E = 0$) e as linhas sólida azul e pontilhada vermelha são, respectivamente, os estados de $spin(\uparrow)$ e $spin(\downarrow)$.



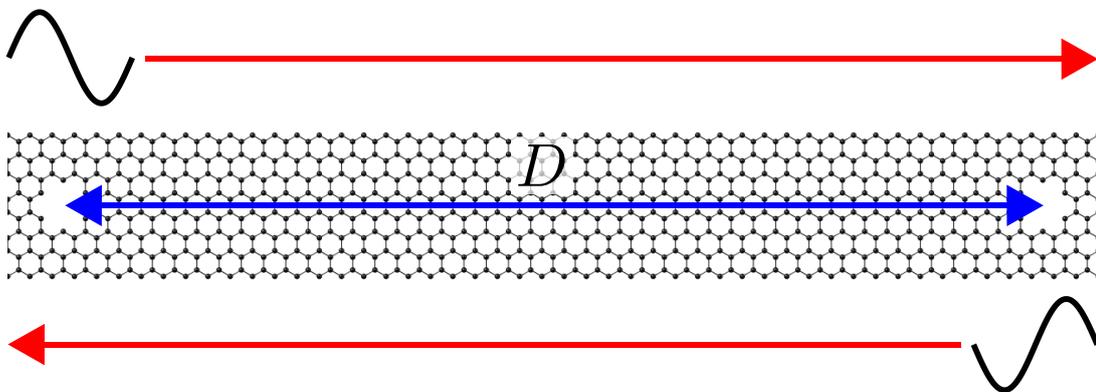
Como dito anteriormente, observamos um comportamento oscilatório do *gap* de energia das nanofitas com *spins* das bordas alinhados na mesma direção (estado FM). Os detalhes desse comportamento são ainda dependentes da largura da ZGNR. Ou seja, certas estruturas possuem comportamento metálico (característico das fitas sem defeitos) e em outras, comportamento de semicondutor. Acreditamos que este resultado seja consequência da acomodação ou não das funções de onda dos estados de fronteira entre os defeitos. Para tentar entender essa relação de uma maneira qualitativa, buscamos propor um explicação simples para se entender este resultado. Para isso levamos em conta as condições de contorno referentes ao confinamento

quântico entre dois defeitos consecutivos na nanofita. Para esboçar uma equação que descreva essa condição de maneira qualitativa, definimos um modelo simplificado em que descrevemos a função de onda dos elétrons (ocupando o nível de Fermi) por meio de uma onda simples do tipo:

$$y = A \cdot \text{sen}(kx - \omega t). \quad (2.6)$$

Deste modo, associamos um sistema metálico a uma condição de contorno que permita a existência de uma onda estacionária entre dois defeitos consecutivos (supondo um nó nas extremidades definidas pelos defeitos). Para termos uma referência da adequação do sistema à essa condição, levaremos em conta a diferença de fase $\Delta\phi$ entre a onda no momento em que ela sai de um defeito e a onda no momento em que ela retorna ao mesmo ponto após ser refletida no defeito seguinte, viajando uma distância $2L$, onde $L = (D + 2) \cdot a$ é a distância entre dois defeitos consecutivos e a é o comprimento da célula unitária de uma ZGNR pristine), como ilustrado na Fig. 2.13.

Figura 2.13: Ilustração da nanofita com o parâmetro D (distância) entre os defeitos.



Definiremos essa adequação por meio de um parâmetro dado pela intensidade relativa à interferência entre essas duas ondas, como na equação

$$I = I_0 \cdot \cos^2\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right), \quad (2.7)$$

onde I_0 é uma intensidade de referência, que pode ser definida por $I_0 = 1$. Neste contexto, um sistema metálico corresponde a intensidades I muito baixas (ou idealmente nulas). A diferença

de fase é dada por

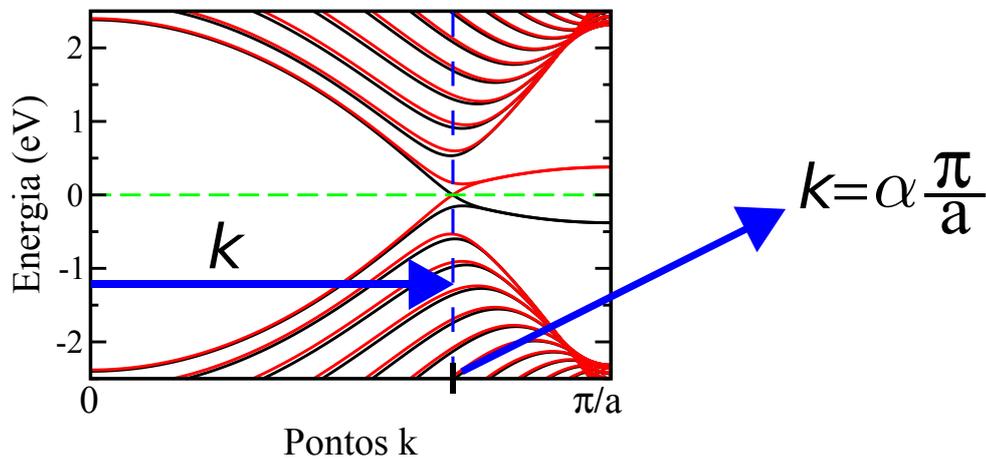
$$\Delta\phi = 2kL, \quad (2.8)$$

onde usamos para k o valor correspondente ao vetor k da fita pristine em consideração para a qual os níveis eletrônicos cruzam o nível de Fermi. Esse valor é dado por

$$k = \alpha \cdot \frac{\pi}{a}, \quad (2.9)$$

sendo $0 < \alpha < 1$. Esse valor é ilustrado na Fig.2.14.

Figura 2.14: Estrutura de bandas de uma ZGNR ilustrando o parâmetro vetor k .



Note que temos um valor diferente de α para cada largura de ZGNR. Esse valores foram calculados e estão na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Valores de α correspondente a largura das N-ZGNRs.

Parâmetro	N = 6	N = 8	N = 10	N = 12
α	0,75948	0,73813	0,72539	0,71528

Desta forma, o parâmetro I é dado por

$$I = I_0 \cdot \cos^2\left(\frac{\alpha\pi(D+2)}{2}\right), \quad (2.10)$$

Na Figura 2.15 mostramos a variação de I como função de D para as ZGNRs, com defeitos, de largura 6, 8, 10 e 12, juntamente com os correspondentes valores do gap para o

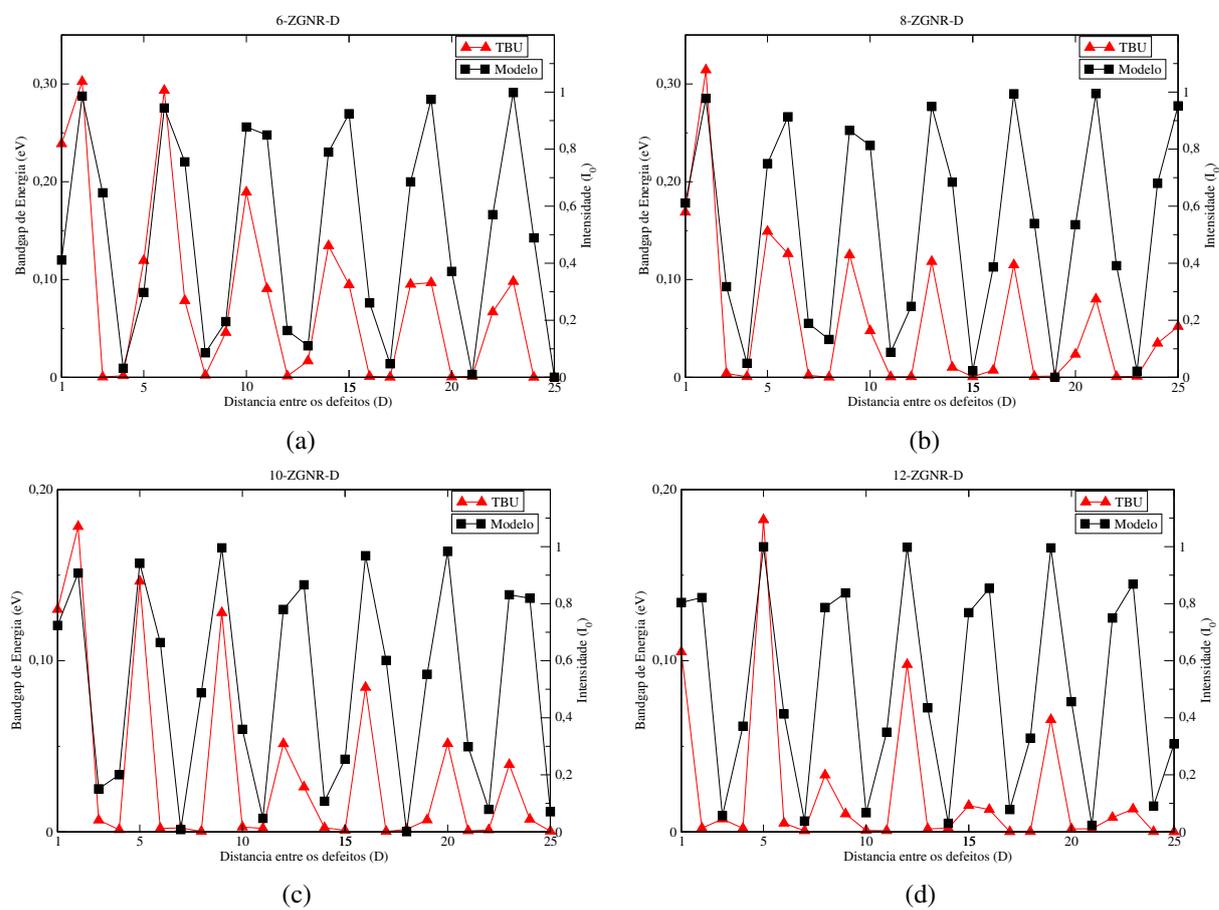
estado FM. Com esta relação, notamos que as intensidades possuem similaridades de comportamentos aos valores do gap de energia para os casos semicondutores. Por exemplo, a estrutura da fita de largura $N = 6$ apresenta picos altos de gap de energia (como função de D) em sistemas que possuem amplitudes altas dos valores do parâmetro de intensidade das ondas. Isso ilustra uma inadequação da condição de contorno para acomodar as funções de onda dos níveis eletrônicos de fronteira da fita pristine, levando a um sistema com abertura de um gap de energia. Por outro lado, percebemos que a característica metálica dos estados FM são preservadas em algumas geometrias das fitas, quando os parâmetros de intensidade das ondas estacionárias são nulos (ou com valores muito baixos), ilustrando uma situação física correspondente a uma nanofita de comportamento metálico, como podemos observar nos pontos na 6-ZGNR-D ($D = 4, 17, 21, 25$), por exemplo. Note que essa relação não é estritamente verdadeira em todos os casos da 6-ZGNR, assim como nas outras larguras de fita. Isso porque esse modelo é simplificado, deixando de levar diversos fatores envolvidos no cálculo numérico, uma vez que o mesmo foi proposto apenas para dar uma explicação qualitativa do fenômeno.

Portanto, o modelo tratado para explicação dessas características variantes no estado FM em metálica ou de semicondutor de determinadas geometrias em termos de ondas estacionárias localizadas entre os defeitos, justificam qualitativamente o comportamento oscilatório da maioria dos gap de energia das estruturas com os momentos dos spins apontados na mesma direção (FM).

Em termos da diferença de energia (ΔE) entre os estados ferromagnéticos e anti-ferromagnéticos (Fig. 2.16 (a)-(d)), observamos que o estado AFM permanece sempre como o estado fundamental do sistema favorecidos pelos valores positivos. Além disso, é notável a variação da diferença de energia (ΔE) em função da largura da fita nos sistemas *pristine* visto pela linha lilás, e verificamos que os sistemas com defeitos oscilantes em torno desta linha mantêm esse comportamento de variar seus valores em função da largura da fita. Com isso a interação entre os spins das bordas sofrem menos influência entre eles e a energia diminui quando a largura da nanofita aumenta.

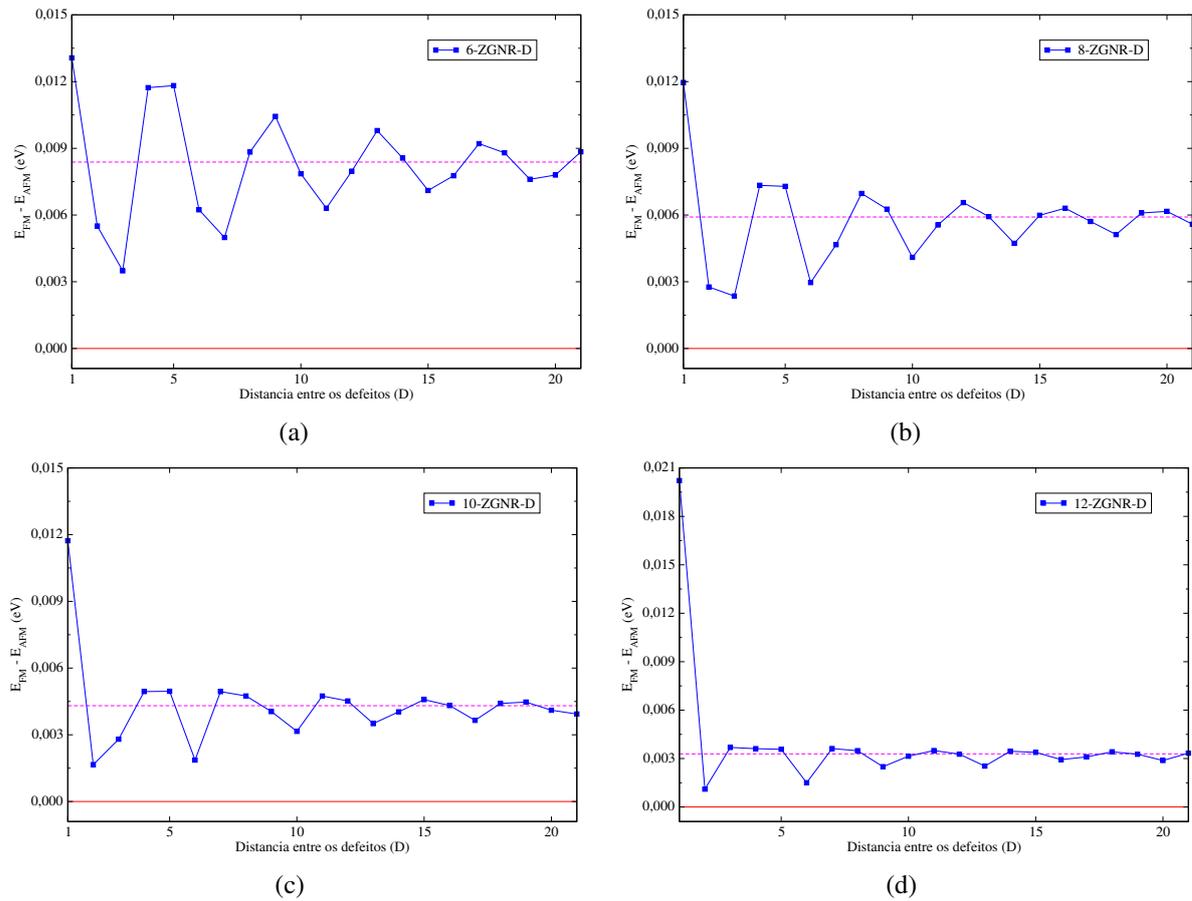
Analisamos também, a diferença de energia ΔE para cada estrutura específica em função do distanciamento dos defeitos (Fig. 2.16). Dessa forma, verificamos que entre os dois

Figura 2.15: (a)-(d) Ilustra a variação da intensidade (I) e do gap de energia em função de D das fitas com $N = 6, 8, 10$ e 12 .



estados não possuem um comportamento regular, oscilando em torno da diferença de energia correspondente ao caso pristine. No entanto, o valor da amplitude da oscilação de ΔE diminui na medida que os poros situam-se distantes um do outro, e essa ΔE tende ao valor da fita pristine nos casos polarizados. É percebido uma perturbação maior pela influência das vacâncias mais próximos, e notamos isso principalmente na mudança de $D = 1$ para $D = 2$. No entanto essa variação acontece ainda de maneira mais acentuada nas fitas mais estreitas ($N = 6$ e 8). Isso acontece por influência da geometria da fita, quanto mais estreita a fita for, maior é o impacto das vacâncias no sistema.

Figura 2.16: Diferença de energia entre os estados FM e AFM dos sistemas N-ZGNR-D em função da distância D de separação entre os defeitos para os casos $N = 6, 8, 10, 12$. Linhas azuis representam as $E_{FM} - E_{AFM}$ e linha lilás pontilhada a $E_{FM} - E_{AFM}$ das fitas pristine N-ZGNR.



O conhecimento específico do valor do gap de energia é relevante para a aplicação na eletrônica em dispositivos baseado em nanofitas de grafeno. Nesse sentido, o sistema que investigamos apresentou diversas estratégias para se modificar o gap por meio tanto da geometria

que adotamos (em concentrar defeitos no centro da nanofita com diferentes distâncias entre os mesmos) como pela análise do comportamento eletrônico dos diferentes estados de polarização de spin. Destacamos o caso FM, que se mostrou como sendo semicondutor, uma alternativa a mais de estrutura polarizada com variados valores de gap de energia.

2.4 Conclusão

As nanofitas de grafeno tem atraído uma atenção considerável na comunidade científica por serem sistemas com grande potencial na aplicação em nanodispositivos eletrônicos por apresentarem excelentes propriedades térmica, elétrica e mecânica.

Este trabalho teve como propósito investigar a influência dos defeitos nas propriedades eletrônicas e magnéticas das nanofitas de grafeno. Todos os cálculos foram realizados na abordagem do método *tight binding* + termo de Hubbard (TBU), implementados no pacote de simulação computacional TBfor (*Tight-Binding Fortran Operational Resource*) para estudo da estrutura eletrônica.

Os resultados indicaram que a presença de defeitos, e o distanciamento entre essas vacâncias nas estruturas das nanofitas de grafeno com as bordas polarizadas, apresentaram uma coletânea em valores de gap de energia, e constatamos que essa variedade acontece principalmente quando essas vacâncias situam-se mais próximas umas das outras.

Outro ponto importante, foi o comportamento de semicondutor das fitas no estado *ferromagnético* (*FM*) observado nos sistemas com as larguras (*N*) 6, 8, 10, 12 e 14 em algumas distâncias (*D*) específicas. Isso ocorre como resultado da acomodação das funções de onda nas condições de contorno impostas pelos defeitos.

De uma forma geral, todos os resultados obtidos nesta investigação contribuem de forma significativa com potencial aplicação em trabalhos experimentais, uma vez que os nossos cálculos mostraram vários valores no gap de energia para esses sistemas grafíticos.

Como perspectiva para este trabalho, pretendemos continuar nossas análises em investigar outras estratégias de inserção de defeitos e a sua influência nas polarizações e nas propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno como função dos detalhes dessas distribuições de defeitos.

2.5 Referências

- Appelhans, D. J., Lin, Z., e Lusk, M. T. (2010). Two-dimensional carbon semiconductor: Density functional theory calculations. *Physical Review B*. 82, 073410.
- Baskin, A., e Král, P. (2011). Electronic structures of porous nanocarbons. *Scientific Reports*. 1. 36, 1-7.
- Bethune, D. S. *et al.* (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*. 363, 605-607.
- Bieri, M. *et al.* (2009). Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. *Chem. Commun.* 2009, 6919-6921.
- Blankenburg, S. *et al.* (2010). Porous Graphene as an Atmospheric Nanofilter. *Journal Small*. 6, 2266-2271.
- Fürst, J. A. *et al.* (2009). Electronic properties of graphene antidot lattices. *New Journal of Physics*. 11, 1-17.
- Girão, E. C. *et al.* (2011). Emergence of atypical properties in assembled graphene nanoribbons. *Physical Review Letter*. 107, 1-5.
- Girão, E. C. *et al.* (2012). Structural and electronic properties of graphitic nanowiggles. *Physical Review B*. 85, 1-15.
- Gunlycke, D., White, C. T. (2008). Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips. *Physical Review B*. 77, 115116-1-5.
- Hashimoto, A. *et al.* (2004). Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature*. 430, 870-873.
- Jiang, D., Cooper, V. R. e Dai, S. (2009). Porous Graphene as the Ultimate Membrane for Gas Separation. *Nano Letters*. 9, 4019-4024.
- Kim, Y. *et al.* (2011). Dynamics and stability of divacancy defects in graphene. *Physical Review B*. 84, 075445.

- Kobayashi Y. *et al.* (2006). Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*. 73, 125415.
- Lee, H. *et al.* (2005). Magnetic ordering at the edges of graphitic fragments: Magnetic tail interactions between the edge-localized states. *Physical Review B*. 72, 174431-1-8.
- Lusk, M. T., e Carr, L. D. (2008). Nanoengineering defect structures on graphene. *Physical Review Letters*. 100, 175503.
- Palacios, J. J., Fernández-Rossier, J., e Brey, L. (2008). Vacancy-induced magnetism in graphene and graphene ribbons. *Physical Review B*. 77, 195428.
- Pedersen, T. G. *et al.* (2008). Graphene antidot lattices: designed defects and spin qubits. *Physical Review Letters*. 100, 1-4.
- Pisani, L. *et al.* (2007). Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. *Physical Review B*. 75, 064418-1-9.
- Sint, K., Wang, B., e Král, P. (2008). Selective Ion Passage through Functionalized Graphene Nanopores. *Journal of the American Chemical Society*. 130, 16448–16449.
- Tang, G. P. *et al.* (2015). Tuning spin polarization and spin transport of zigzag graphene nanoribbons by line defects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 638-643.
- Tarawneh, K., e Al-Aqtash, N. (2014). Role of Vacancies in Zigzag Graphene Nanoribbons: An Ab Initio Study. *Journal of Nano Research*. 27, 65-73.
- Topsakal, M. *et al.* (2008). First-principles approach to monitoring the band gap and magnetic state of a graphene nanoribbon via its vacancies. *Physical Review B*. 78, 235435-1-6.
- Vanević, M., Stojanović, V. M. e Kindermann, M. (2009). Character of electronic states in graphene antidot lattices: flat bands and spatial localization. *Physical Review B*. 80, 045410.
- Xiao-lin, W. *et al.* (2013). Studies on electrical properties of graphene nanoribbons with pore defects. *Acta Physica Sinica*. 62, 1-5.

- Yazyev, Oleg V. (2010). Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Reports on Progress in Physics*. 73, 1-16.
- Zhijun, W., e Xiaoming, Q. (1997). Two theorems on the Hubbard-Hirsh model. *Commun. Theor. Phys*. 28, 51-56.

Considerações Finais

Nesta dissertação, foi investigado o impacto que os defeitos na forma de poros padrão (remoção de anéis hexagonais) ocasionaram nas propriedades eletrônicas e magnéticas nas nanofitas de grafeno zigzag (ZGZR). Para isso nós utilizamos como estratégia a inserção dessas vacâncias situadas no meio da fita e que elas foram se distanciando umas das outras. A investigação realizada teve como fundamentação, estudo teórico por meio de cálculos computacionais na utilização da abordagem *tight binding* com o parâmetro de Hubbard.

Nesta perspectiva, nós apresentamos no **capítulo 1** uma revisão literária a respeito das propriedades do carbono e de seus alótropos: o diamante, a grafite, os fuleremos, nanotubos de carbono e o grafeno com sua variação estrutural que são as nanofitas de grafeno, foco de nosso estudo, dando ênfase aos aspectos importantes relacionadas a suas propriedades, caracterizações e possíveis aplicações em produtos comercializáveis da indústria eletrônica.

No **capítulo 2**, apresentamos nosso estudo sistemático e teórico das nanofitas de grafeno zigzag. Mas antes, discorremos na parte introdutória estudos encontrados na literatura a respeito de estrutura de grafeno porosas de diferentes formatos e de sua conformação geométrica. Em seguida, descrevemos nossa metodologia apresentando nossa estrutura geométrica de investigação e seus parâmetros importantes. Por conseguinte, descrevemos o método utilizado nas simulações computacionais que objetivaram tratar dos aspectos eletrônicos e magnéticos do sistema.

Por fim, nossa pesquisa nos indicou de uma forma geral que, os defeitos inseridos nas nanofitas de grafeno tiveram influência sobre a estrutura eletrônica nos múltiplos estados magnéticos, uma vez que estudamos as fitas zigzag que apresentam alta densidade de estados local nas bordas já comprovadas teoricamente e por estudos experimentais. Com isso, nossos resultados apontaram para os sistemas de configuração *paramagnético (PM)* sendo sempre metálica, o *antiferromagnético (AFM)* como semicondutor. No entanto, o que nos intrigou, foi o comportamento da configuração *ferromagnético (FM)* como metálica ou de semicondutor para determinadas geometrias e distâncias de defeitos específicas. Isso torna uma alternativa a mais para uma estrutura polarizada com gaps de energia específicos que poderão contribuir de certa forma em trabalhos experimentais.

As perspectivas futuras para o trabalho, abrangem o interesse em investigar a influência dessas vacâncias em locais diferentes nas nanofitas, bem como a densidade de defeitos carregando o mesmo raciocínio utilizado nesta investigação. Assim como também, temos como perspectiva, contribuições para futuras aplicações em sistemas baseados em grafeno como dispositivos spintrônicos.