

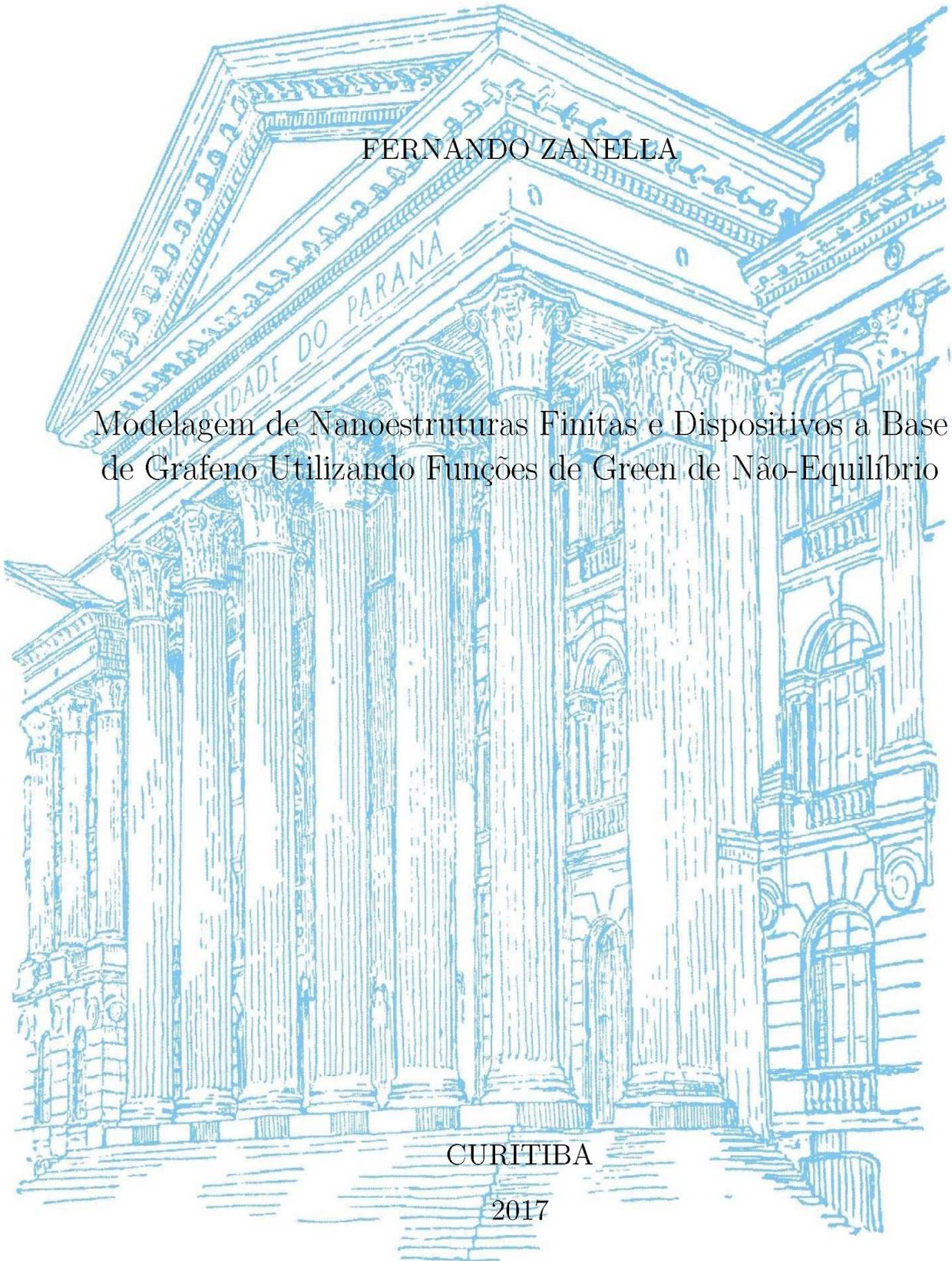
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDO ZANELLA

Modelagem de Nanoestruturas Finitas e Dispositivos a Base
de Grafeno Utilizando Funções de Green de Não-Equilíbrio

CURITIBA

2017



FERNANDO ZANELLA

Modelagem de Nanoestruturas Finitas e Dispositivos a Base
de Grafeno Utilizando Funções de Green de Não-Equilíbrio

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Doutor. Área de con-
centração: Engenharia e Ciência dos Ma-
teriais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais —
PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade
Federal do Paraná.

Orientador: Prof. César Augusto Dar-
tora.

CURITIBA

2017

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

Z28m Zanella, Fernando

Modelagem de nanoestruturas finitas e dispositivos a base de grafeno utilizando funções de green de não-equilíbrio [Recurso eletrônico] / Fernando Zanella. – Curitiba, 2021.

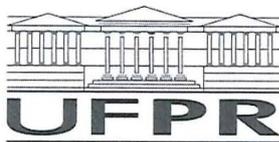
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2021.

Orientador: Cesar Augusto Dartora.

1. Grafenos. 2. Modelo numérico. 3. Eletricidade - Potencial elétrico. I. Universidade Federal do Paraná. II. Dartora, Cesar Augusto. III. Título.

CDD: 537.21

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DOUTORADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia seis de Outubro de dois mil e dezessete às 14:00 horas, na sala PL07, Campus Centro Politécnico TC/DELT, foram instalados os trabalhos de arguição do doutorando **FERNANDO ZANELLA** para a Defesa Pública de sua tese intitulada **Modelagem de Nanoestruturas Finitas e Dispositivos a Base de Grafeno Utilizando Funções de Green de Não-Equilíbrio**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: CÉSAR AUGUSTO DARTORA (UFPR), FRANCISCO DAS CHAGAS MARQUES (UNICAMP), CYRO KETZER SAUL (UFPR), DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR (UFPR), EZEQUIEL COSTA SIQUEIRA (UTFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais. A Banca Examinadora, então, reuniu-se e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO do aluno. O doutorando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. A aprovação no rito de defesa deverá ser homologada pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais do programa. A outorga do título de doutor está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, CÉSAR AUGUSTO DARTORA, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 06 de Outubro de 2017.

CÉSAR AUGUSTO DARTORA
Presidente da Banca Examinadora

FRANCISCO DAS CHAGAS MARQUES
Avaliador Externo

CYRO KETZER SAUL
Avaliador Interno

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Avaliador Interno

EZEQUIEL COSTA SIQUEIRA
Avaliador Externo



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **FERNANDO ZANELLA** intitulada: **Modelagem de Nanoestruturas Finitas e Dispositivos a Base de Grafeno Utilizando Funções de Green de Não-Equilíbrio**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 06 de Outubro de 2017.

CÉSAR AUGUSTO DARTORA
Presidente da Banca Examinadora

FRANCISCO DAS CHAGAS MARQUES
Avaliador Externo

CYRO KETZER SAUL
Avaliador Interno

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Avaliador Interno

EZEQUIEL COSTA SIQUEIRA
Avaliador Externo

Agradecimentos

Dedico este trabalho à minha esposa, por acreditar no meu trabalho, pelo carinho e incentivo na busca pelo conhecimento. Aos meus pais, que me educaram com amor e no alicerce do conservadorismo, onde a base para o crescimento pessoal vem da Família e do Cristianismo. Ao meu orientador, que desde o início confiou inteiramente em minha capacidade de elaboração desta tese.

RESUMO

É de consenso científico que parâmetros experimentais usados na produção do grafeno como, tamanho da amostra, características da borda, substrato no qual o grafeno é depositado e impurezas, produzem uma larga variedade de propriedades eletrônicas que podem afetar o transporte de novos dispositivos fabricados com este material. O controle destes parâmetros em amostras pequenas caracterizam a maior dificuldade de sua aplicação na indústria de semicondutores, pois suas ocorrências têm um certo grau de imprevisibilidade que afetam igualmente as propriedades eletrônicas das amostras produzidas. A redução da imprevisibilidade destas ocorrências denota uma grande vantagem, principalmente em obter quaisquer curvas de corrente e tensão $I - V$ em dispositivos feitos de grafeno. Nesta tese, o principal objetivo é estudar teoricamente como estes parâmetros afetam as propriedades do transporte eletrônico em amostras de grafeno sujeito à condições de contorno proveniente de contatos metálicos. A transmissão eletrônica em função da energia, e a corrente eletrônica $I - V$ são obtidas usando o formalismo de não equilíbrio de Green considerando vários cenários, onde primeiro é analisado o transporte num transistor de efeito de campo sujeito a tensão mecânica, e em ordem de contribuir com o desenvolvimento de modelos numéricos mais velozes, que auxiliam o design de circuitos integrados. Os resultados serão comparados com um modelo compacto elaborado pelo laboratório de nanoeletrônica (L2e) da Universidade Pierre et Marie Curie. Em um segundo cenário será estudado o transporte em uma estrutura de grafeno sujeita a uma constrição gradual, onde os parâmetros a serem variados são a largura da constrição do canal e o ângulo de corte formado com o eixo y da borda do grafeno. Como será mostrado, a transmissão eletrônica através do canal é consideravelmente afetada por estes parâmetros, o que permite vislumbrar a possibilidade da construção de dispositivos reais.

Palavras Chave: Grafeno, modelo numérico, nanodispositivos.

ABSTRACT

Nowadays, it is known that experimental techniques used in graphene production such as, sample size, border features, the substrate at which it is deposited and impurities produce a large variety of electronic properties of graphene, being at the same time a major drawback for its practical use in the semiconductor industry. Controlling these features in small samples is a huge challenge because their occurrences have many degrees of unpredictability that equally affect the electronic properties. The reduction of this unpredictability can be seen as a great advantage, mainly due to the possibility of obtaining any desired $I - V$ characteristics in graphene-based devices. In this thesis, the main goal is to study how these parameters affect the electronic transport properties of finite graphene samples when subject to boundary conditions from metallic electrodes. The electron transmission through a constricted channel as a function of energy and the $I - V$ characteristics of a graphene sample are obtained by using non-equilibrium Green's functions techniques in various scenarios, where the first one is the transport analysis of a field effect transistor subject to a mechanical stress, and in order to contribute to the development of faster numerical models, that help the design of integrated circuits, the results will be compared to a compact model developed in the nanoelectronic laboratory of Pierre and Marie Curie university. The second topic will be a study of a gradually constricted graphene, where the parameters to be varied are the constriction width and the border cutting angle of the graphene channel. As will be shown later, the transmission through the channel is considerably affected by these parameters, allowing to glimpse to a possibility of constructing a real device.

Keywords: Graphene, numerical model, nanodevices.

Lista de Figuras

1.1	Ilustração da Geometria de um Transistor FET com seus eletrodos . . .	15
1.2	Ilustração das possíveis aplicações do grafeno na indústria devido suas propriedades elétricas. O círculo interno mostra um resumo de suas principais propriedades, o externo suas aplicações na indústria. Cortesia Université Pierre et Marie Curie	18
1.3	Nanofios de grafeno podem substituir os atuais materiais fabricados em telas sensíveis ao toque. Aplicações como sensores médicos para medir nível de açúcar no sangue também são possíveis.	19
1.4	Ilustração de um transistor de Grafeno com constrições no canal (a), (c). (b) demonstra as diferentes bandas energéticas formadas nas três regiões que correspondem ao contato esquerdo (Source e Grafeno), canal, contato direito (Grafeno e Dreno). As linhas horizontais demonstram as diferentes energias de Fermi para diferentes bandas de condução.	20
2.1	A estrutura cristalina do tipo colmeia do grafeno, com os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e as duas sub-redes A e B.	23
2.2	Os orbitais p_z e sp^2 do carbono. Os orbitais sp^2 formam ângulos de 120° entre si no plano (x, y) e são todos ortogonais no espaço ao orbital p_z , que é perpendicular ao plano (x, y) e comporta dois elétrons com spins contrários. A combinação de átomos de carbono com hibridização sp^2 contidos no plano leva automaticamente à estrutura de colméia.	24

2.3	Os vetores $\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ conectando os três primeiros vizinhos de um átomo da sub-rede A , que pertencem à sub-rede B . Para um átomo da sub-rede B os vetores relativos ligando-o aos três primeiros vizinhos da sub-rede A são dados por $-\vec{\delta}_1, -\vec{\delta}_2$ e $-\vec{\delta}_3$	26
2.4	Rede recíproca do grafeno a partir dos vetores \vec{b}_1, \vec{b}_2 . Note que trata-se de uma rede hexagonal.	27
2.5	Primeira zona de Brillouin na rede recíproca do grafeno. Há dois pontos inequivalentes, \mathbf{K} e $\mathbf{K}' = -\mathbf{K}$ que não podem ser conectados por nenhum vetor da rede recíproca. Esses são os pontos de Dirac.	27
2.6	Bandas de energia do grafeno mostradas na primeira zona de Brillouin, obtidas a partir das funções (2.18), em função de $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$, lembrando que o nível de Fermi passa exatamente pelo plano $E = 0$	30
2.7	Ilustração de uma folha de grafeno de dimensões finitas, os pontos a, b, c e d são operadores de criação e aniquilação para cada átomo, os rótulos m discretizam um nanoribbon ao longo de \mathbf{y} . O rótulo n simboliza uma célula unitária ao longo de \mathbf{y}	31
2.8	Ilustração de um sistema composto por dois núcleos e dois elétrons; R_{AB} é a distância atômica entre os núcleos, r_{ij} distância entre elétrons, e $r_{iA}, r_{jB}, r_{iB}, r_{jA}$ são as distâncias entre elétrons e átomos.	35
2.9	Ilustração de uma estrutura composta por dois sub-sistemas A e B de meio nanoribbons tal que a discretização no eixo y , como descrito na seção 2.1, possui $m=1$. Os pontos vermelhos denotam o acoplamento com os eletrodos (S) e (D) de amplitude energética t_s	42
3.1	Ilustração de um transistor, ao qual o canal é composto por nanoribbons de grafeno, sujeito a uma força de deformação F	54
3.2	Ilustração do circuito equivalente usado para modelar as capacitâncias. C_S capacitância entre fonte (S) e canal, C_D capacitância entre canal e Dreno (D), C_g capacitância entre canal e gate	55

3.3	Diagrama em blocos ilustrando as diferenças e similaridades usadas em ambos os modelos	56
3.4	Ilustração de um nanoribbon de grafeno contendo as definições de distâncias usadas	57
3.5	Ilustração de um nanoribbon de grafeno após a aplicação de uma tensão mecânica. A distância entre os átomos é deslocada de uma distância relativa d . O aumento da distância entre os átomos causa uma diminuição nos vetores da rede recíproca.	58
3.6	O retângulo ilustra o subsistema A acoplado ao eletrodo S seguindo a numeração apresentada. Esta numeração generaliza as funções de Green na equação de corrente (3.29), significando que os rótulos de $g_{5,5}^r(E)$, $g_{9,9}^r(E)$, ... devem ser também considerados.	63
3.7	Fluxograma usado para calcular a corrente elétrica num transistor FET de grafeno	71
4.1	Ilustração de um dispositivo fabricado com grafeno sob efeito de restrição no canal. A largura w e o ângulo θ são os principais parâmetros a serem alterados. O dispositivo está dividido por colunas para melhorar o desempenho computacional.	74
4.2	ilustração da disposição dos átomos em cada layer	75
5.1	Carga total no canal $qN_e = Q(C)$ em função das tensões de gate v_g e de dreno v_D . Em a) e b) está plotado os resultados para a alteração da altura da barreira de contato entre canal e eletrodo. Em c) e d) estão plotados os resultados para a barreira calculada conforme a seção 3.3.	87
5.2	Tensão ϕ_c no canal em função das tensões de gate v_g e de dreno v_{ds} . Nas figuras a) e b) é apresentado os resultados para a alteração da altura da barreira de contato entre canal e eletrodo $sb = 0,51eV$, e na figura b) os resultados para a barreira calculada conforme a seção 3.3, $sb = -0,51eV$	89

5.3	Bandas de energia para 12 de carbono ao longo do eixo y . As linhas tracejadas são oriundas da equação (3.8), enquanto que as contínuas são devido diagonalização da matriz (3.8)	90
5.4	Densidade de Estados do grafeno obtidos pelo modelo semi-analítico (Curva em azul) e pelo Formalismo de Green de Não-Equilíbrio (Curva em Vermelho).	91
5.5	Variação do gap em função da distância relativa para o modelo semi-analítico	92
5.6	Curvas de corrente para diferentes distâncias relativas. Figura a) Corrente no canal em função da tensão entre fonte (S) e dreno (D). Figura b) Corrente no canal em função do potencial de gate. As curvas em azul, verde, amarelo e vermelho são para $d = 0$, $d = 0.068$, $d = 0.0348$ e $d = 0.08$, respectivamente	92
5.7	Curva da corrente do Dreno em função da tensão de gate em escala log. No gráfico menor é a apresentado a corrente de dreno em função da tensão de dreno. Ambos os gráficos são para a distância relativa $d = 0.0348$	94
5.8	Auto Estados	96
5.9	Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde não há contração no dispositivo, $\theta = 0^\circ$. Como pode ser visto, até para baixos valores de energia E a probabilidade de transmissão é pronunciado. Conforme previsto, a transmissão é construída como somatórios de funções heaviside deslocadas em energia.	98
5.10	Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde $\theta = 6^\circ$. Por consequência dos picos observados na curva de transmissão, a corrente sofre uma distorção conforme mostra a seta.	99

5.11	Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde $\theta = 12^\circ$. Conforme θ é alterado para valores maiores os picos de transmissão são deslocados para valores maiores de energia em módulo, de acordo com o cenário b). Estas características da transmissão afetam a corrente, apresentando picos que acompanham a excursão do módulo da energia.	100
5.12	Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde $\theta = 19^\circ$. Conforme mais átomos são excluídos do canal do dispositivo as auto-energias nos layers ficam mais distantes, e mais produtos na equação 5.6 são nulos dentro do somatório ressaltando a natureza discreta do problema.	100
5.13	Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde $w_n = 4$. As curvas de transmissão e corrente são semelhantes às curvas observadas na figura 5.11, porém, com o aumento do número de átomos no canal possibilita a interpretação de que os auto-estados começam a recuperar sua natureza contínua.	101
5.14	Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde $w_n = 6$. A seta na curva da corrente mostra a atenuação do pico para uma constrição de $\theta = 12^\circ$ ao aumentar o número de átomos no canal.	102
5.15	Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde $w_n = 8$. Por mais que a curva da transmissão apresenta um formato distorcido, sua amplitude para cada valor de energia, quando comparado ao caso de $\theta = 0^\circ$, leva à conclusão de que mais auto-estados estão livres para auxiliar na condução da corrente elétrica. Observe que os picos são praticamente nulos, e esse resultado reflete na corrente elétrica um padrão suave semelhante à figura 5.9.	103
6.1	Curvas de corrente em função do Dreno para uma molécula ipotética, o valor do potencial de interação foi setado manualmente $u_{ij} = 0.1eV$ e $u_{ij} = 0,25eV$	106

B.1	Continuação no tempo que demonstra a sequencia $\tau < \tau'$ que define a função de Green menor.	112
B.2	Continuação no tempo que demonstra a sequencia $\tau < \tau'$ que define a função de Green menor.	116

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Justificativas e Objetivo	17
2	Fundamentação Teórica	22
2.1	O Grafeno	23
2.2	Self Consistent Field Theory	34
2.3	Método de Green de Não-Equilíbrio	42
3	Efeito da Tensão Mecânica no Grafeno	53
3.1	Potencial Elétrico em Ambos os Modelos	53
3.2	Modelo Semi-Analítico	56
3.3	NEGF e Ab-Initio	62
4	Estudo da Gradual Constrição no Grafeno	73
4.1	Desenvolvimento Teórico	74
4.2	Auto-vetores e Matriz de Green	79
4.3	Construção do Modelo	81
5	Resultados	86
5.1	Resultados com Tensão Mecânica	86
5.2	Resultados Para o Grafeno com Constrição	94
6	Conclusões	104

A	Versão de Interação e Operador de Deslocamento	108
B	Keldysh para Função de Green Menor	111
C	Relações de Green Importantes	120
D	Trabalhos Produzidos	122
	Referências	129

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Na figura 1.1 está ilustrado uma geometria convencional de um transistor MOS-FET (Field Effect Transistor). A tendência de miniaturização destes dispositivos, fabricados majoritariamente de silício, trazem consigo uma miríade de problemas tais como a fuga de corrente elétrica através de dielétrico, efeitos de armadilhas no canal e tunelamento. Estes problemas, que outrora eram obscurecidos pela média térmica presente em amostras de volume são em sua maioria de natureza quântica, e levam ao fraco desempenho no controle da corrente elétrica na atualmente chamada escala sub-10nm [1, 2, 3]. Conforme descrito em [3] a origem física destas limitações vem principalmente dos poucos estados eletrônicos existentes no canal, onde as interações com outros elétrons já presentes nesta mesma região, podem alterar o transporte eletrônico. Também conforme explicam as referências [1, 3, 4], os defeitos ocasionais ocorridos durante o processo de fabricação, que seguram os

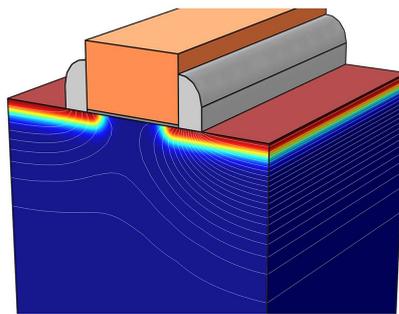


Figura 1.1: Ilustração da Geometria de um Transistor FET com seus eletrodos

elétrons através de pequenos poços de potenciais denominados armadilhas, impedem o bom controle da corrente elétrica por tensões de gate.

Atualmente, os problemas citados acima fizeram com que grandes empresas de referência na área como a IBM e Intel começassem a explorar dois cenários possíveis na confecção de dispositivos: a) mudanças na estrutura geométrica do silício, como por exemplo, os silicenos [3, 5, 6] e ETSOI [7] (extremely Thin Silicon on Insulator) — que é a fabricação de circuitos integrados em uma fina camada de silício isolada do substrato através do óxido de silício; b) busca por materiais com características semelhantes ao silício, mas com peculiaridades que o torne passível de controle de corrente elétrica em escalas nanométricas, como por exemplo, o grafeno e nanotubos de carbono [3, 5, 8, 9].

Apesar de ambos os cenários já serem uma realidade, o fato é que os avanços da física de materiais mostram que o cenário b) tem todos os requisitos positivos para a miniaturização de dispositivos aplicados à eletrônica. Contudo, mesmo para novos materiais, o controle de todos estes parâmetros físicos em amostras pequenas é um desafio imenso, e sua inclusão pode levar ao surgimento de novas aplicações que podem ser analisadas teoricamente com o auxílio de metodologias numéricas. A inclusão de todos os fenômenos físicos num modelo numérico é obviamente impossível, porém, mesmo assim, bons resultados podem ser alcançados se o estudo de caso for justificável. Modelos numéricos são excepcionais não somente devido a não trivialidade da sua elegante formalização matemática, mas também pela sua extrema contribuição à física do estado sólido ao permitir uma previsão de resultados sem a necessidade de gastos com amostras. O inverso também é verdadeiro, resultados obtidos de experimentos podem ser explicados com o auxílio de um bom modelo numérico, permitindo encontrar modelos mais simplificados que irão facilitar o design de novos circuitos integrados usando nova geração de materiais.

1.1 Justificativas e Objetivo

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono que apresenta propriedades físicas extraordinárias, principalmente devido a sua estrutura cristalina hexagonal e ao fato de que toda a física relevante em baixas energias poder ser descrita através de uma teoria efetiva que emula elétrons de Dirac sem massa. A estrutura de bandas do grafeno foi abordada ainda no ano de 1947, no trabalho seminal de P.R. Wallace [10], em que utiliza-se o modelo de *tight-binding* como primeira parte da solução das bandas de energia do grafite, uma vez que este último é meramente um empilhamento de camadas de grafeno. O assunto da estrutura de bandas do grafite foi vastamente abordado posteriormente, sendo que os parâmetros de algumas constantes físicas relevantes no modelo de *tight-binding* podem ser encontradas no trabalho de J.W. McLure, de 1957 [11]. A conexão da teoria de bandas da monocamada de grafite, nome pelo qual o grafeno era originalmente conhecido, com a teoria de elétrons de Dirac em (1+2) dimensões está demonstrada pelo menos desde 1984, em um trabalho de G.W. Semenoff [12]. Todavia, foi a partir da descoberta de uma técnica experimental simples que foi obtido uma monocamada de grafeno, pelos físicos russos A. Geim e K. Novoselov [13, 14], em 2003, na Universidade de Manchester. Desde então, ocorreu um aumento exponencial na produção científica referente a esse fantástico material [15]-[38]. O entusiasmo gerado por essa descoberta experimental deve-se ao fato de que se trata do primeiro material verdadeiramente bidimensional constituído de um única camada atômica. Devido a esta grande contribuição, no ano de 2010, Geim e Novoselov foram agraciados com o prêmio Nobel de Física [15, 16].

Uma das mais espetaculares previsões teóricas para o grafeno, confirmada experimentalmente, é a de que os elétrons se comportam como elétrons de Dirac sem massa nos chamados pontos de Dirac. Ou seja, eles agem efetivamente como partículas relativísticas sem massa em um espaço-tempo de (1+2) dimensões, sendo uma dimensão temporal e duas espaciais. Esse comportamento exótico abre o campo para emular física de altas energias em matéria condensada, além de prometer uma

revolução na eletrônica para as mais diversas aplicações conforme observado pela figura 1.2.

Dispositivos construídos com grafeno vem atraindo bastante atenção da indústria devido suas excepcionais propriedades já demonstradas em diversos artigos da área [10, 11]. As propriedades eletrônicas incluem efeitos de espalhamento das funções de

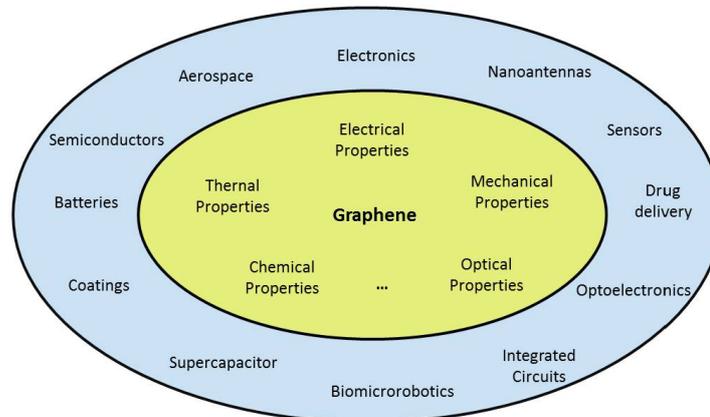


Figura 1.2: Ilustração das possíveis aplicações do grafeno na indústria devido suas propriedades elétricas. O círculo interno mostra um resumo de suas principais propriedades, o externo suas aplicações na indústria. Cortesia Université Pierre et Marie Curie

onda do elétron reduzidas, que pode ser observado ao modelar matematicamente seu espaço de Hilbert como combinação de orbitais atômicos LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) [39, 40]. Esta baixa probabilidade de espalhamento das funções de onda dos elétrons caracteriza uma região linear observada nas curvas de corrente, que pode auxiliar na diminuição do acoplamento de filtros em circuitos integrados e aumento na velocidade de processamento mesmo em escalas nanométricas [41]. Porém, as aplicações deste fantástico material, conforme ilustra a figura 1.2, não se resumem somente a aplicações eletrônicas. Devido sua robustez mecânica e flexibilidade, dispositivos feitos com grafeno surgem como fortes candidatos à eletrônica flexível com aplicações que vão desde telas sensíveis ao toque [42] à sensores. A figura 1.3 ilustra estas aplicações.

Todavia, o design de novos dispositivos a base de grafeno para as mais diversas aplicações, principalmente as de aumento de processamento, redução do consumo



Figura 1.3: Nanofios de grafeno podem substituir os atuais materiais fabricados em telas sensíveis ao toque. Aplicações como sensores médicos para medir nível de açúcar no sangue também são possíveis.

de energia e flexibilidade, ainda são um desafio enorme. Primeiro porque o contato deste material com eletrodos de metal levam ao surgimento de junções Shottky [39, 43, 44], que no caso do grafeno pode levar a confecção de dispositivos com respostas diferentes [39]. O que se sabe é que esta instabilidade se dá principalmente no nível energético de Fermi, provenientes das bandas de condução e de valência no processo de fabricação destas junções [43, 44, 45]. O segundo aspecto advém das propriedades de flexibilidade do grafeno, onde a presença de um gate e dielétrico contribuem ao surgimento de uma força mecânica que pode alterar as propriedades energéticas da estrutura [46, 47].

Alguns avanços referente à junção Shottky já vem sendo abordados, como por exemplo a construção de contatos Ohmicos através da formação de gates em diferentes regiões do canal do transistor. Esta alternativa permite acesso a densidade de estados em diferentes regiões do dispositivo [39]. Outra alternativa, ainda teórica, que está sendo estudada é a formação de diferentes bandas energéticas através da formação de três diferentes regiões no grafeno [48, 49], conforme mostra a figura 1.4. Como pode-se observar, a presença de três regiões diminui a quantidade de canais por onde um elétron pode se propagar, e a gradual redução de bandas do centro do canal até os eletrodos, permitem aplicar uma maior tensão de gate sem perder o controle do transporte eletrônico.

Por outro lado, quando comparado com as crescentes exigências de mercado para com as possíveis aplicações do grafeno, pouco avanço foi feito no estudo do transporte elétrico na presença de uma força mecânica, que conforme demonstrado

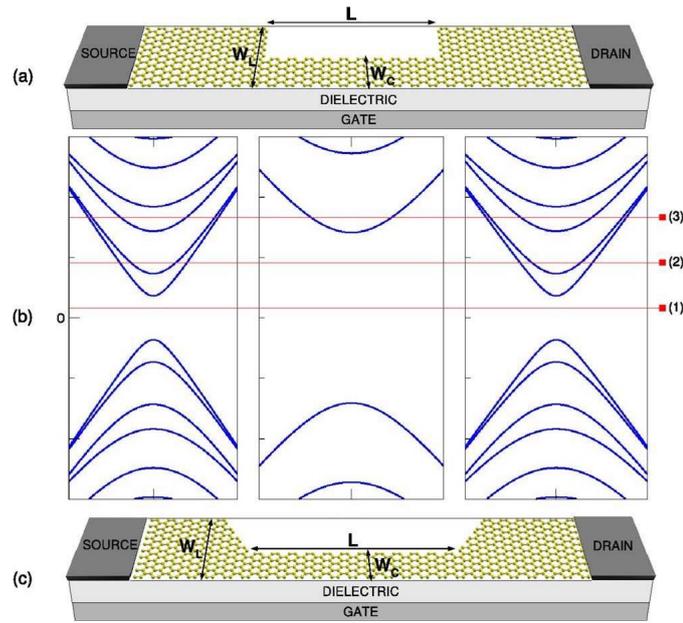


Figura 1.4: Ilustração de um transistor de Grafeno com constrições no canal (a), (c). (b) demonstra as diferentes bandas energéticas formadas nas três regiões que correspondem ao contato esquerdo (Source e Grafeno), canal, contato direito (Grafeno e Dreno). As linhas horizontais demonstram as diferentes energias de Fermi para diferentes bandas de condução.

pelas referências [50, 51], nestas circunstâncias as propriedades energéticas do grafeno são alteradas, e os modelos de transporte devem levar em conta este efeito para ampliar as aplicações deste material.

Desta forma, para avançar nestes temas, será proposto a elaboração de modelos numéricos baseados no formalismo de funções de Green de não equilíbrio. Para tal, será considerado o acoplamento do grafeno à eletrodos metálicos para simular uma junção Shottky e ôhmica, assim como os efeitos das interações entre elétrons através da média de campo produzida. A força mecânica será trada classicamente no hamiltoniano que descreve o grafeno, o que leva a necessidade do uso de funções de base para recalculer o valor de hopping entre os átomos de carbono na presença de uma tensão mecânica. Os resultados obtidos tem por objetivo a validação de um modelo compacto elaborado pela equipe do laboratório L2e da Universidade Pierre e Marie Curie na França, que também considera os efeitos de deformação mecânica e contatos Shottky para aplicações do FET em sensores sensíveis ao toque.

Levando em conta que parâmetros experimentais usados na produção do grafeno como tamanho da amostra, características da borda e impurezas, podem produzir uma larga variedade de propriedades eletrônicas estas também estudadas, pois o controle destes parâmetros em amostras pequenas denota uma grande vantagem, principalmente para o uso do grafeno nas aplicações citadas acima. Por isso, será proposto um caso de deformação através da modelagem de um dispositivo com restrição gradual, onde o objetivo é tentar explicar teoricamente como o transporte eletrônico é afetado.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo será apresentado o formalismo teórico usado na elaboração do modelo numérico, que tanto no estudo da ação mecânica quanto na constrição é composta por dois eletrodos acoplados a um canal formado de nanoribbons de grafeno. O primeiro tópico será destinado a descrição física do grafeno, onde será discutida suas principais propriedades energéticas como estrutura de banda de energia sob condições ideais, e a abertura de gap para aplicações como semicondutor. No segundo tópico será descrito o método Self Consistent Field Theory (SCFT), onde o objetivo é descrever o cálculo do parâmetro de hopping entre átomos de carbono sob a ação de força mecânica e na presença de interações entre elétrons.

O acoplamento entre os eletrodos e o canal será discutido na descrição do formalismo das funções de não-equilíbrio de Green, e também na seção 3.3 para o caso do cálculo do hopping entre átomos diferentes. Todo desenvolvimento rigoroso do formalismo de funções de não-equilíbrio de Green pode ser encontrado no artigo do Jauho [52] ou nos trabalhos de Kadanoff e Baym [53], mas aqui será abordado apenas uma visão particular de como aplicar este formalismo aos temas aqui propostos.

2.1 O Grafeno

O grafeno é feito de um arranjo de átomos de carbono em uma rede cristalina do tipo colmeia, conforme ilustrado na figura 2.1.

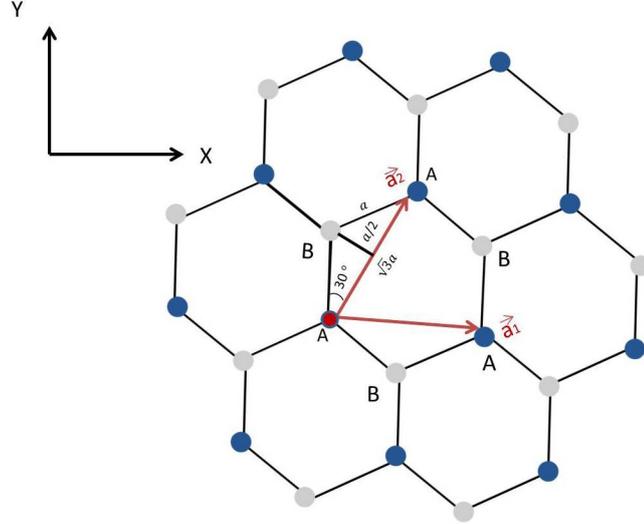


Figura 2.1: A estrutura cristalina do tipo colmeia do grafeno, com os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e as duas sub-redes A e B.

A estrutura de colmeia é uma rede de Bravais com base de dois átomos, um deles pertencente a uma sub-rede triangular, denotada por sub-rede A e o outro pertencente a uma sub-rede triangular B rotacionada de 180° em relação à rede A. A base constitui-se de um átomo da sub-rede A e um átomo da sub-rede B, formando um halter, cuja distância entre os átomos de carbono vale $a_{cc} = 1,42\text{Å}$. Para formar toda a rede bidimensional são necessários dois vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , dados abaixo:

$$\vec{a}_1 = \sqrt{3}a\hat{x}, \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = \sqrt{3}a \left(\frac{1}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{y} \right), \quad (2.2)$$

onde \hat{x} e \hat{y} são os vetores unitários indicando as direções no plano (x, y) .

O átomo de carbono tem uma estrutura eletrônica do estado fundamental dada por $1s^2 2s^2 2p^2$, e a camada de valência corresponde ao número quântico prin-

cipal $n = 2$ com quatro funções de onda orbitais de valência s , p_x , p_y e p_z . Cada um destes orbitais é duplamente degenerado devido ao spin eletrônico, significando que caberiam um total de 8 elétrons na camada de valência, estando ela metade preenchida nesse caso. O carbono é conhecido por sua facilidade de realizar hibridizações, ou seja, composições dos orbitais atômicos que facilitem a realização das ligações químicas, sendo as mais importantes as dos tipos sp^2 e sp^3 . A estrutura cristalina formada na hibridização sp^3 é o diamante, onde todos os orbitais combinam-se linearmente para formar novos orbitais de simetria tetraédrica. Já o grafite e o grafeno possuem estruturas cristalinas cuja origem é a hibridização do tipo sp^2 , com dois dos orbitais do tipo p , no caso, p_x e p_y combinando com o orbital s para gerar os seguintes orbitais,

$$|\psi_1\rangle = |s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle, \quad (2.3)$$

$$|\psi_2\rangle = |s\rangle + |p_x\rangle - 2|p_y\rangle, \quad (2.4)$$

$$|\psi_3\rangle = |s\rangle - |p_x\rangle. \quad (2.5)$$

O orbital p_z não se mistura aos demais, ficando perpendicular ao plano (x, y) que contem os orbitais hibridizados sp^2 .

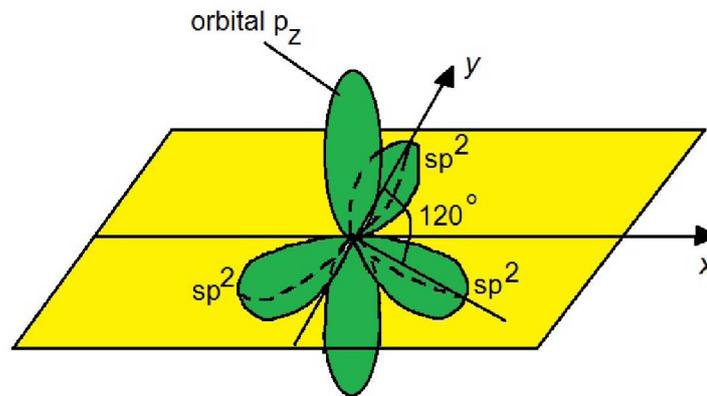


Figura 2.2: Os orbitais p_z e sp^2 do carbono. Os orbitais sp^2 formam ângulos de 120° entre si no plano (x, y) e são todos ortogonais no espaço ao orbital p_z , que é perpendicular ao plano (x, y) e comporta dois elétrons com spins contrários. A combinação de átomos de carbono com hibridização sp^2 contidos no plano leva automaticamente à estrutura de colméia.

Conforme ilustra a figura 2.2, não é difícil mostrar que um átomo de carbono liga-se através dos orbitais sp^2 a outros três átomos no plano, e cada ligação realizada forma um ângulo de 120° com as demais. Como cada carbono tem 4 elétrons de valência, três desses ficam fortemente localizados em algum dos orbitais sp^2 , que por sua vez associam-se a um dos orbitais sp^2 de um primeiro vizinho para formar uma ligação do tipo σ . O elétron restante ficará no orbital p_z , perpendicular ao plano, e formam uma ligação tipo π com o átomo vizinho. Num arranjo com um número muito grande de átomos de carbono, os orbitais p_z combinam-se para formar as bandas de energia π (menor energia) e π^* (maior energia). Os elétrons nesses orbitais π e π^* são mais fracamente ligados aos respectivos átomos de carbono, e tem funções de onda deslocalizadas quando comparadas aos elétrons nas ligações σ no plano. Nesse caso é natural imaginar que os elétrons σ pouco contribuem para o transporte, enquanto que toda a física do transporte no grafeno deve estar contida nos elétrons ocupando as bandas π e π^* . Nessa aproximação cada átomo de carbono contribui com apenas um elétron, e como a célula unitária do grafeno no espaço real contém dois átomos de carbono que formam a base, há somente dois elétrons por cela primitiva. Isso explica, conforme exposto na seção 1.1, o porquê o grafeno apresenta um efeito de espalhamento reduzido para o transporte eletrônico. Na prática, efeitos de imperfeições e interação com o substrato podem alterar grandemente essa densidade eletrônica teórica ideal. Somente o fato de impor condições de contorno finitas já é o suficiente para alterar as bandas de energia, e conseqüentemente, suas propriedades elétricas.

Conforme se observa na figura 2.3 é possível determinar no espaço real os vetores relativos que conectam os três primeiros vizinhos de um carbono da sub-rede A . Nesse caso, os vetores relativos $\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$, são dados por:

$$\vec{\delta}_1 = a\hat{y}, \quad (2.6)$$

$$\vec{\delta}_2 = \frac{a}{2} \left(\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y} \right), \quad (2.7)$$

$$\vec{\delta}_3 = \frac{a}{2} \left(-\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y} \right). \quad (2.8)$$

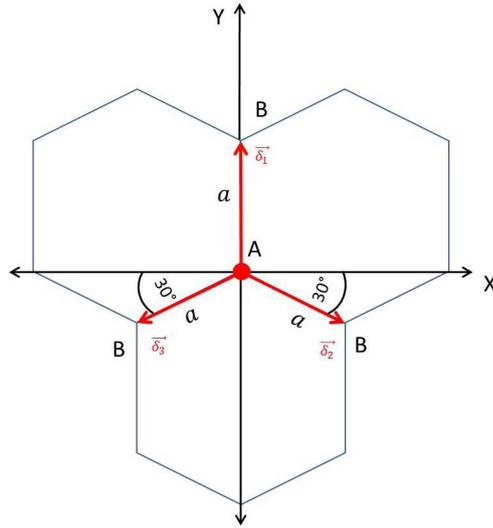


Figura 2.3: Os vetores $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ conectando os três primeiros vizinhos de um átomo da sub-rede A, que pertencem à sub-rede B. Para um átomo da sub-rede B os vetores relativos ligando-o aos três primeiros vizinhos da sub-rede A são dados por $-\vec{\delta}_1$, $-\vec{\delta}_2$ e $-\vec{\delta}_3$.

É fácil ver ainda que para um átomo de carbono na sub-rede B, os vetores relativos ligando-o aos três primeiros vizinhos, que pertencem à sub-rede A, são dados por $-\vec{\delta}_1$, $-\vec{\delta}_2$ e $-\vec{\delta}_3$, uma vez que a sub-rede B é rotacionada de 180° em relação à sub-rede A e vice-versa. A rede recíproca é determinada obtendo os vetores primitivos \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca, conforme o procedimento usual [38, 39]:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{z}}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \hat{z}} = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{x} - \frac{1}{2} \hat{y} \right), \quad (2.9)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\hat{z} \times \vec{a}_1}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \hat{z}} = \frac{4\pi}{3a} \hat{y}. \quad (2.10)$$

A partir dos vetores acima pode-se construir toda a rede recíproca considerando um ponto como origem e realizando translações desse ponto na forma $\mathbf{K}_{hk} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2$, com (h, k) assumindo números inteiros. A Figura 2.4 ilustra a rede recíproca obtida através desses vetores. A primeira zona de Brillouin é obtida traçando retas entre um ponto de referência da rede recíproca e todos os demais, e posteriormente, retas perpendiculares a essas primeiras no ponto médio das retas que ligam o ponto

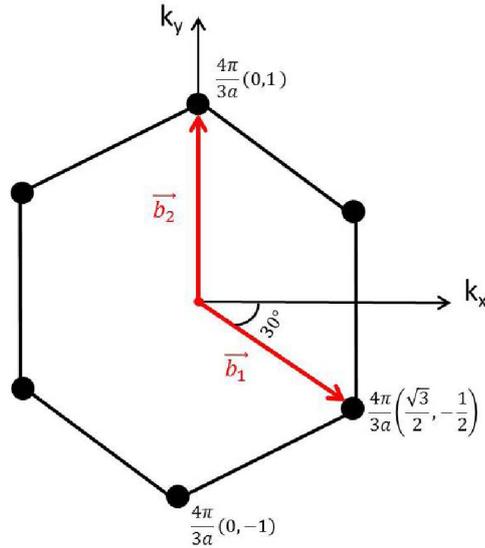


Figura 2.4: Rede recíproca do grafeno a partir dos vetores \vec{b}_1, \vec{b}_2 . Note que trata-se de uma rede hexagonal.

de referência aos demais pontos da rede recíproca. O resultado será dado pela menor entidade geométrica fechada, delimitada pelo procedimento mencionado, e é ilustrado na Figura 2.5. Há dois pontos não equivalentes, $\mathbf{K} = 4\pi/(3\sqrt{3}a)\hat{x}$ e $\mathbf{K}' = -\mathbf{K}$ que não podem ser conectados por nenhum vetor da rede recíproca, e esses são os chamados pontos de Dirac.

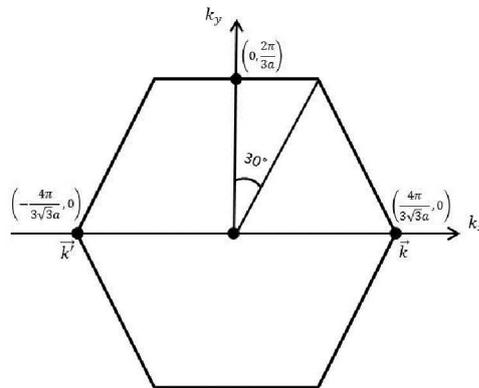


Figura 2.5: Primeira zona de Brillouin na rede recíproca do grafeno. Há dois pontos inequivalentes, \mathbf{K} e $\mathbf{K}' = -\mathbf{K}$ que não podem ser conectados por nenhum vetor da rede recíproca. Esses são os pontos de Dirac.

Com o conhecimento dos aspectos geométricos da rede colmeia, tanto no espaço real quanto no espaço recíproco, o próximo passo é a descrição da física dos elétrons

nos orbitais p_z no grafeno no regime de baixos campos aplicados através de um modelo de *tight-binding*. Nestes moldes, a probabilidade de salto de um elétron entre átomos primeiros vizinhos e segundos vizinhos é modelado pelo Hamiltoniano abaixo:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (\hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{b}_{j\sigma} + \hat{b}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma}) - t' \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle \sigma} (\hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{j\sigma} + \hat{b}_{i\sigma}^\dagger \hat{b}_{j\sigma}) \\ & + U \sum_i (\hat{a}_{i\uparrow}^\dagger \hat{a}_{i\uparrow} \hat{a}_{i\downarrow}^\dagger \hat{a}_{i\downarrow} + \hat{b}_{i\uparrow}^\dagger \hat{b}_{i\uparrow} \hat{b}_{i\downarrow}^\dagger \hat{b}_{i\downarrow}), \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde $\hat{a}_{i\sigma}((\hat{a}_{i\sigma}^\dagger))$ é um operador fermiônico que aniquila (cria) um elétron de spin verdadeiro $\sigma = \uparrow, \downarrow$ no i -ésimo átomo sub-rede A, $\hat{b}_{j\sigma}((\hat{b}_{j\sigma}^\dagger))$ é um operador fermiônico que aniquila(cria) elétrons na sub-rede B, $\langle ij \rangle$ denota a soma sobre os primeiros vizinhos e $\langle\langle ij \rangle\rangle$ a soma sobre os segundos vizinhos. Note que os primeiros vizinhos de um átomo da sub-rede A são três átomos da sub-rede B, e vice-versa, enquanto que os segundos vizinhos de um dado átomo totalizam seis e são da mesma sub-rede. O parâmetro de hopping entre primeiros vizinhos $t \approx 2,67\text{eV}$ é pelo menos uma ordem de magnitude maior do que entre os segundos vizinhos $t' < 0,1\text{eV}$, e supõe-se que a repulsão coulombiana U entre os elétrons pode ser menosprezada. Contudo, esta aproximação não é verdadeira caso o grafeno seja acoplado à eletrodos que injetam elétrons devido a uma fonte de energia externa. No próximo tópico será abordado como este tipo de interação coulombiana será considerada. De toda forma, desconsiderando a interação entre segundos vizinhos e a repulsão coulombiana o hamiltoniano que descreve o sistema toma a forma mais simples:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (\hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{b}_{j\sigma} + \hat{b}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma}) . \quad (2.12)$$

Para diagonalizar o hamiltoniano acima basta usar a periodicidade da rede e decompor os operadores em termos de componentes de Fourier, conforme a trans-

formação discreta de Fourier, dada abaixo,

$$\hat{a}_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}, \quad (2.13)$$

$$\hat{a}_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}, \quad (2.14)$$

$$\hat{b}_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}, \quad (2.15)$$

$$\hat{b}_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}, \quad (2.16)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda no chamado espaço recíproco, enquanto \mathbf{r}_i é o vetor de posição do i -ésimo átomo na sub-rede correspondente. Note que existem N átomos em cada sub-rede e a transformação leva os operadores de criação e aniquilação do espaço real, onde as posições correspondem ao índice i, j para o espaço de momento $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$. Nas equações 2.13 - 2.16, que representam transformadas de Fourier discretas, N é o número de átomos total da rede (ou de sítios). Utilizando a identidade,

$$\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{N} \sum_i e^{\pm i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_i}, \quad (2.17)$$

onde $\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ é a função delta de Kronecker no espaço recíproco, e substituindo (2.13)-(2.16) em (2.12), resulta numa expressão analítica para a energia no espaço recíproco,

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)}, \quad (2.18)$$

Cada uma dessas funções determina uma banda de energia no grafeno, sendo $E_+(\mathbf{k})$ a banda de maior energia e $E_-(\mathbf{k})$ a de menor energia, sendo simétricas em relação à linha de energia $E = 0$. O potencial químico $\mu(T = 0) = E_F$ do grafeno em temperatura nula ($T = 0$) passa exatamente por zero, ou seja, o nível de Fermi no grafeno é exatamente zero. Essas duas bandas de energia são retratadas na Figura 2.6, dentro da primeira zona de Brillouin. Entretanto, a figura 2.6 mostra um as-

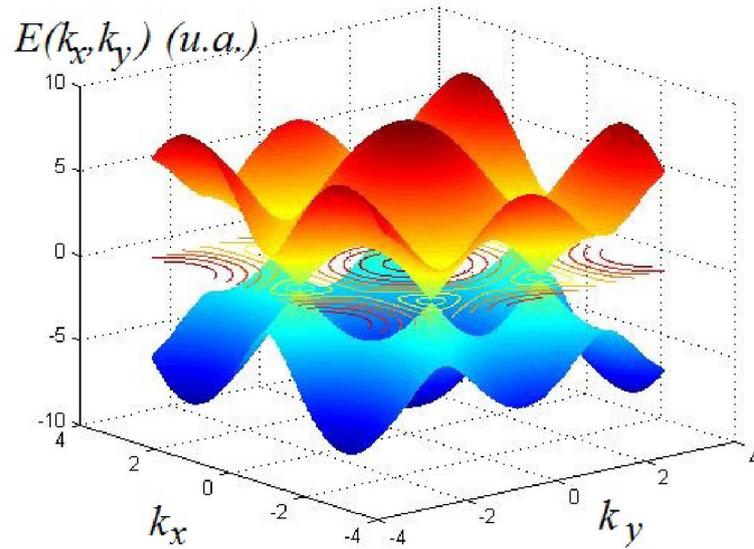


Figura 2.6: Bandas de energia do grafeno mostradas na primeira zona de Brillouin, obtidas a partir das funções (2.18), em função de $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$, lembrando que o nível de Fermi passa exatamente pelo plano $E = 0$.

pecto crítico para aplicação deste material na eletrônica, pois ele não apresenta gap, o que impede seu uso como um semiconductor. Publicações recentes, como a vista em [54], mostram que a estrutura eletrônica de uma amostra grande de grafeno, fabricada com técnica epitaxial em substrato de SiC, apresenta um gap de aproximadamente 0.25eV, o que é muito pequeno para aplicações como semi-condutor. E mesmo em temperatura ambiente este valor de gap é dez vezes maior do que o obtido na técnica por esfoliação. A alternativa para aumentar o valor do gap de energia é a elaboração de técnicas, como a de deposição química a vapor (CVD), que permitam de forma controlada diminuir a largura do grafeno para alguns nanoribbons. Matematicamente este procedimento seria o mesmo que aplicar condições finitas de contorno conforme ilustrada a figura 2.7.

A figura mostra que, ao contrário do que foi apresentado até o momento o grafeno agora é finito ao longo do eixo \mathbf{y} e ao longo do eixo \mathbf{x} . O retângulo pontilhado cerca uma célula unitária discretizada em \mathbf{x} por n , onde a variável m é um contador de nanoribbon ao longo de \mathbf{y} com um número máximo definido por M . Com esta

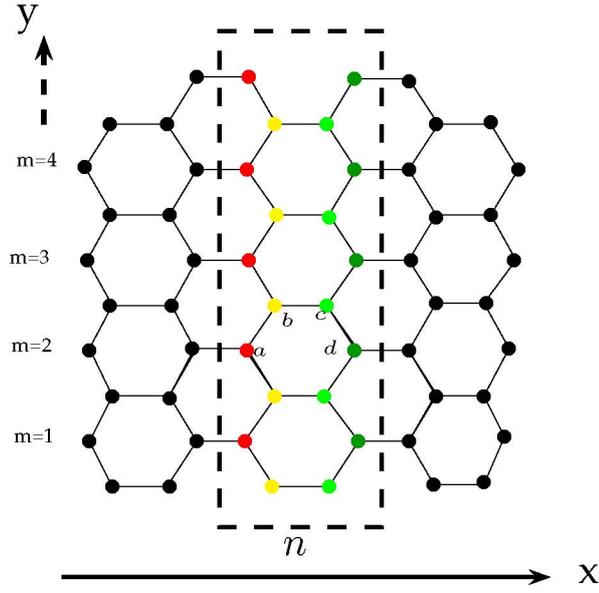


Figura 2.7: Ilustração de uma folha de grafeno de dimensões finitas, os pontos a , b , c e d são operadores de criação e aniquilação para cada átomo, os rótulos m discretizam um nanoribbon ao longo de y . O rótulo n simboliza uma célula unitária ao longo de y

nomenclatura os pontos a, b, c , apresentados na figura, passam a ser interpretados como operadores rotulados como $\hat{a}_{n,2}$, $\hat{b}_{n,3}$, $\hat{c}_{n,3}$ e $\hat{d}_{n,2}$, onde $m= 2,3$ se refere a qual nanoribbon os átomos pertencem. Nestas condições é possível mostrar que a energia passa a ser discretizada, e que aparecem sub-bandas deslocadas por um gap de energia, incluindo as bandas de valência e condução. O espaçamento energético destas sub-bandas depende diretamente da quantidade de átomos ao longo do eixo y , que pode ser equacionado conforme,

$$y_m^a = y_m^d = \sqrt{3}a_{cc} \left(m - \frac{1}{2} \right) \quad (2.19)$$

$$y_m^b = y_m^c = \sqrt{3}a_{cc} (m - 1), \quad (2.20)$$

e diretamente da quantidade de átomos ao longo do eixo \mathbf{x} conforme,

$$x_{n,m}^a = 3a_{cc}(n-1) + \frac{a_{cc}}{2} \quad (2.21)$$

$$x_{n,m}^b = 3a_{cc}(n-1) + a_{cc} \quad (2.22)$$

$$x_{n,m}^c = 3a_{cc}(n-1) + 2a_{cc} \quad (2.23)$$

$$x_{n,m}^d = 3a_{cc}(n-1) + \frac{5a_{cc}}{2}. \quad (2.24)$$

Note que as equações (2.20) a (2.24) são as respectivas discretizações, conforme já mencionado, de \mathbf{x} e \mathbf{y} , onde a_{cc} é a distância entre dois átomos de carbono. Para a célula unitária dentro do retângulo tracejado o hamiltoniano da equação (2.12) passa a ser escrito, desprezando spin por simplicidade, como,

$$\begin{aligned} \hat{H} = t \sum_{n=1}^1 \sum_{m=1}^M & \left(\hat{a}_{n,m}^\dagger \hat{b}_{n,m} + \hat{b}_{n,m}^\dagger \hat{a}_{n,m} \right) + \left(\hat{b}_{n,m}^\dagger \hat{c}_{n,m} + \hat{c}_{n,m}^\dagger \hat{b}_{n,m} \right) + \\ & \left(\hat{c}_{n,m}^\dagger \hat{d}_{n,m} + \hat{d}_{n,m}^\dagger \hat{c}_{n,m} \right) + \left(\hat{a}_{n,m+1}^\dagger \hat{b}_{n,m} + \hat{d}_{n,m}^\dagger \hat{c}_{n,m+1} \right) + \\ & \left(\hat{a}_{n,m}^\dagger \hat{b}_{n,m-1} + \hat{c}_{n,m-1}^\dagger \hat{d}_{n,m} \right) + \left(\hat{a}_{n,m}^\dagger \hat{d}_{n-1,m} + \hat{d}_{n,m}^\dagger \hat{a}_{n+1,m} \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Na equação (2.25) foi levado em conta a criação e aniquilação de elétrons de um mesmo nanoribom em \mathbf{y} , mas para células vizinhas conforme expresso pelos operadores $\hat{a}_{n+1,m}$ e $\hat{d}_{n-1,m}$. Outro aspecto importante, observado na figura 2.7, é que os operadores a até d ali ilustrados são repetidos a cada nanoribom m , por isso que na equação (2.25) ocorrem termos entre nanoribom do tipo $\hat{a}_{n,m+1}^\dagger$, $\hat{b}_{n,m-1}$, $\hat{c}_{n,m-1}^\dagger$ e $\hat{c}_{n,m+1}$. Para diagonalizar o hamiltoniano (2.25) basta aplicar mais uma vez a técnica da transformada de Fourier aos operadores, mas considerado o eixo \mathbf{x} infinito para existir a periodicidade da célula unitária n . Fisicamente a justificativa em considerar as células unitárias infinitas ao longo de x vem do acoplamento deste material à eletrodos, onde uma vez acoplado à estrutura os elétrons passam a trafegar livremente em \mathbf{x} mas confinados em \mathbf{y} . Modelos analíticos de transporte se baseiam nessa premissa, porém na prática o acoplamento entre diferentes materiais pode não

ser tão simples de modelar matematicamente.

Aplicando a transformada de Fourier da variável \mathbf{x} em todos os operadores envolvidos, e após uma trabalhosa álgebra, é possível determinar a primeira zona de Brillouin das bandas de energia como $-\frac{\pi}{3} \leq k_x a_{cc} < \frac{\pi}{3}$, e o hamiltoniano no espaço recíproco k_x como,

$$\begin{aligned} \hat{H} = t \sum_{k_x} \sum_{m=1}^M & \left(\beta_{k_x} \hat{a}_{k_x,m}^\dagger \hat{b}_{k_x,m} + \beta_{k_x}^* \hat{b}_{k_x,m}^\dagger \hat{a}_{k_x,m} \right) \\ & + \left(\gamma_{k_x} \hat{a}_{k_x,m+1}^\dagger \hat{b}_{k_x,m} + \gamma_{k_x}^* \hat{d}_{k_x,m}^\dagger \hat{c}_{k_x,m+1} \right) \\ & + \left(\beta_{k_x} \hat{a}_{k_x,m}^\dagger \hat{b}_{k_x,m-1} + \beta_{k_x}^* \hat{c}_{k_x,m-1}^\dagger \hat{d}_{k_x,m} \right) \\ & + \left(\beta_{k_x}^* \hat{c}_{k_x,m}^\dagger \hat{d}_{k_x,m} + \beta_{k_x}^* \hat{d}_{k_x,m}^\dagger \hat{c}_{k_x,m} \right) \\ & + \left(\gamma_{k_x} \hat{b}_{k_x,m}^\dagger \hat{c}_{k_x,m} + \gamma_{k_x}^* \hat{c}_{k_x,m}^\dagger \hat{b}_{k_x,m} \right) \\ & + \left(\gamma_{k_x} \hat{a}_{k_x,m}^\dagger \hat{d}_{k_x,m} + \gamma_{k_x}^* \hat{d}_{k_x,m}^\dagger \hat{a}_{k_x,m} \right), \end{aligned} \quad (2.26)$$

onde, $\beta_{k_x} = e^{\frac{ik_x a_{cc}}{2}}$ e $\gamma_{k_x} = e^{ik_x a_{cc}}$. Devido ao grande número de átomos envolvidos na equação (2.27), os auto-valores são determinados computacionalmente, onde o somatório em m é transformado na matriz (2.27) abaixo. Note que a matriz é composta por blocos de tamanho 4×4 , onde cada um descreve um nanoribbon. A diagonal principal será preenchida, conforme será descrito no próximo tópico, por médias que dependem da quantidade de elétrons para simular efeitos de interação de coulomb. As bandas de energia oriundas da diagonalização desta matriz serão apresentados no capítulo de resultados, onde será mostrado a variação do gap de energia em função da distância entre átomos quando uma força mecânica é aplicada. Um aspecto importante da matriz (2.27) é que esta pode ser menos esparsa ao considerar o hopping entre segundos vizinhos. Para este caso, seguindo a nomenclatura dentro do retângulo pontilhado da figura 2.7, os elementos a serem preenchidos seriam entre pontos vermelhos, vermelhos e verde claro, ou seja, assumindo $m=1$ os elementos (1,5), (1,4) e (1,7) seriam preenchidos com o valor t' descrito nos parágrafos anteriores.

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & \beta_{k_x}^* & 0 & \gamma_{k_x} & 0 & \beta_{k_x}^* & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_{k_x} & 0 & \gamma_{k_x}^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{k_x} & 0 & \beta_{k_x}^* & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{k_x}^* & 0 & \beta_{k_x} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{k_x}^* & 0 & \gamma_{k_x} & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_{k_x} & 0 & 0 & 0 & \beta_{k_x} & 0 & \gamma_{k_x}^* & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{k_x}^* & 0 & \gamma_{k_x} & 0 & \beta_{k_x}^* & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{k_x}^* & 0 & \beta_{k_x} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \beta_{k_x}^* & 0 & \gamma_{k_x} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \beta_{k_x} & 0 & \gamma_{k_x}^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \gamma_{k_x}^* & 0 & \beta_{k_x}^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \gamma_{k_x}^* & 0 & \beta_{k_x} & 0 \end{pmatrix}_{4M \times 4M} \quad (2.27)$$

2.2 Self Consistent Field Theory

No tópico anterior foi descrito como encontrar as bandas de energia do grafeno através de sua estrutura geométrica, assim como a constrição em relação ao eixo y leva a abertura do gap energético entre banda de valência e condução, necessária para aplicações como semicondutor. Entretanto, agora o termo de interação entre elétrons deve ser considerado devido o acoplamento da rede à eletrodos alterar a quantidade de cargas no material, e consequentemente a tensão.

De maneira genérica, as interações eletrônicas presentes numa ligação π entre orbitais p_z de carbono pode ser ilustrada conforme a figura 2.8. As interações são apresentadas espacialmente de forma que, R_{AB} é a distância atômica entre os átomos, r_{ij} a distância entre elétrons, e r_{Ai} , r_{Bj} , r_{Bi} , r_{Aj} as distâncias entre elétron e átomos. O número atômico dos átomos é dado por $Z_{A,B}$, enquanto que rótulos i, j e A, B são uma generalização caso o sistema possua mais elementos. Este sistema pode ser considerado como de muitas partículas por envolver interações entre

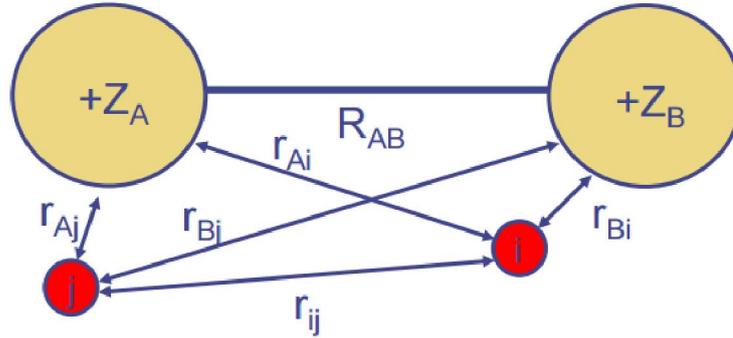


Figura 2.8: Ilustração de um sistema composto por dois núcleos e dois elétrons; R_{AB} é a distância atômica entre os núcleos, r_{ij} distância entre elétrons, e r_{iA} , r_{jB} , r_{iB} , r_{jA} são as distâncias entre elétrons e átomos.

elétrons, e sua solução aproximada é baseada numa vertente não-adiabática de modelos *ab-initio*. Inúmeros trabalhos já foram realizados nesta área [54]-[57], os quais a referência [58] demonstra didaticamente como aplicar este método à uma molécula de Hidreto de Lítio (LiH). Nesse sentido, é suficiente dizer, para os temas de estudo aqui propostos, que uma possível solução de auto-valores $\hat{\mathbf{H}}_e|\Phi_i\rangle = E_e|\Phi_i\rangle$ pode ser obtido com o auxílio do determinante de Slater,

$$|\Phi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi_N(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \varphi_i(2) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi_N(N) \end{vmatrix}, \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.28)$$

onde N é a máxima quantidade de elétrons, e os números $1, 2, \dots, N$ são todas as possíveis posições destes elétrons - *as linhas constituem os diferentes orbitais, e as colunas as respectivas possíveis posições*. A exclusão de Pauli limita o número de elétrons para apenas dois com spins contrários em cada orbital φ_i . Os produtos

advindos deste determinante constituem uma soma de permutas entre orbitais e posição, que podem ser equacionados de maneira mais elegante ao definir um operador $\hat{\mathbf{A}}$ como um somatório de todas as permutas possíveis,

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\hat{\mathbf{1}} - \sum_{kl} \hat{\mathbf{P}}_{kl} + \sum_{klm} \hat{\mathbf{P}}_{klm} - \dots \right]. \quad (2.29)$$

O operador $\hat{\mathbf{A}}$ atua nos orbitais da diagonal principal do determinante (2.28), com $\hat{\mathbf{1}}$ sendo a matriz identidade, $\hat{\mathbf{P}}_{kl}$ todas as permutas entre dois elétrons, e $\hat{\mathbf{P}}_{klm}$ todas as permutas entre três elétrons. A alternância de sinal garante a exclusão de Pauli. Com a definição deste operador, a equação (2.28) passa a ser simplificada como,

$$|\Phi_i\rangle = \hat{\mathbf{A}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)] = \hat{\mathbf{A}}|\chi\rangle, \quad (2.30)$$

onde $|\chi\rangle$ denota a multiplicação dos orbitais da diagonal principal do determinante (2.28). O operador de Born-Oppenheimer [59]-[60] para um sistema como o da figura 2.8 é modelado conforme,

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}_e &= \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,A \rangle} \frac{Z_A}{4\pi\epsilon_0(R_A-r_i)} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{1}{4\pi\epsilon_0(r_i-r_j)} + \frac{1}{2} \sum_{\langle A,B \rangle} \frac{Z_A \cdot Z_B}{4\pi\epsilon_0(R_A-R_B)} \\ \hat{\mathbf{H}}_e &= \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{ne} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} + \hat{\mathbf{V}}_{AB}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

onde cada termo significa respectivamente, a energia cinética de cada elétron $\hat{\mathbf{T}}_e$, potencial coulombiano entre elétrons e núcleo $\hat{\mathbf{V}}_{ne}$, repulsão coulombiana entre elétrons $\hat{\mathbf{V}}_{ee}$, e repulsão coulombiana entre núcleos $\hat{\mathbf{V}}_{AB}$.

A equação (2.31) e a Figura 2.8 mostram que quando $A = i$ os dois primeiros termos da equação (2.31) produzem um operador para a energia sítio, e quando $A \neq i$ produzem um operador para a energia de acoplamento de elétrons com átomos vizinhos (t e t' do tópico anterior). O termo $\hat{\mathbf{V}}_{ee}$ é dependente das posições de dois elétrons, o que torna cada elétron individual dependente dos $(N - 1)$ elétrons. Já

o termo $\hat{V}_{\mathbf{nn}}$ é dependente apenas da posição entre átomos diferentes, e sua ação não produz efeito algum nos auto-estados porque as funções de onda dos orbitais dependem somente das posições dos elétrons [57]. Nesses moldes, o Hamiltoniano de Born-Oppenheimer (2.31) pode ser separado em operadores de elétrons livres $\hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{Ai}}$ e uma parcela dependente dos $(N - 1)$ elétrons $\hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{ij}}$ conforme a equação (2.32),

$$\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{e}} = \sum_{A,i} \hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{Ai}} + \sum_{i>j} \hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{ij}} + \hat{V}_{\mathbf{AB}}. \quad (2.32)$$

Toda dificuldade em resolver a equação de Schrödinger para o Hamiltoniano da equação (2.32) vem de $\hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{ij}}$, porque conforme se entende dos trabalhos [55]-[61], é através deste termo que energias de afinidade e interações aparecem. De toda forma, existe uma possibilidade de considerar a interação entre elétrons através de uma forma aproximada denominada Self Consistent Field Theory, onde a repulsão do elétron N é dado pela média dos $N - 1$ elétrons restantes. É neste ponto onde o link com o formalismo das funções de Green de não-equilíbrio não equilíbrio de Green acontece, pois a média produzida pela nuvem eletrônica é resolvida, já com a presença de eletrodos acoplados, de maneira auto consistente.

A melhor maneira de observar a dependência auto consistente de campo é analisando a média de cada operador da equação (2.32) separadamente. Para isso, toma-se ao acaso um elétron na posição $r_i = 1$ de spin \uparrow e a ação dos dois primeiros operadores da equação (2.29) em $|\chi\rangle$ conforme,

$$\begin{aligned} \langle \chi | \hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{A1}} | \chi \rangle_{\uparrow} &= \langle \varphi_N(N) \cdots \varphi_2(2) \varphi_1(1) | \hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{A1}} | \varphi_1(1) \varphi_2(2) \cdots \varphi_N(N) \rangle \\ &= \langle \varphi_1(1) | \hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{A1}} | \varphi_1(1) \rangle \langle \varphi_2(2) | \varphi_2(2) \rangle \cdots \langle \varphi_N(N) | \varphi_N(N) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dr_1 \varphi_{1\uparrow}^*(1) \hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{A1}} \varphi_{1\uparrow}(1) \int_{-\infty}^{\infty} dr_2 \varphi_{2\uparrow}^*(2) \varphi_{2\uparrow}(2) \cdots \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned}
\langle \chi | \hat{\mathbf{h}}_{A1} \hat{\mathbf{P}}_{12} | \rangle_{\uparrow} &= \langle \varphi_N(N) \cdots \varphi_2(2) \varphi_1(1) | \hat{\mathbf{h}}_{A1} | \varphi_2(1) \varphi_1(2) \cdots \varphi_N(N) \rangle \\
&= \langle \varphi_1(1) | \hat{\mathbf{h}}_{A1} | \varphi_2(1) \rangle \langle \varphi_1(2) | \varphi_2(2) \rangle \cdots \langle \varphi_N(N) | \varphi_N(N) \rangle \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dr_1 \varphi_{1\uparrow}^*(1) \hat{\mathbf{h}}_{A1} \varphi_{2\uparrow}(1) \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}_2 \varphi_{1\uparrow}^*(2) \varphi_{2\uparrow}(2) \cdots \quad (2.34)
\end{aligned}$$

Não há necessidade de analisar a permuta além dos dois primeiros termos porque o hamiltoniano de Born-Oppneheimer atua no máximo sobre dois elétrons consecutivos. A primeira integral obtida na equação (2.33) resulta na energia intra-sítio e de hopping entre os átomos. Isto significa que quando o elétron na posição $r_i = 1$ está localizado próximo do átomo, ou seja, $A = 1$, a média resultante é a energia intra-sítio, e quando $A \neq 1$ a média obtida é a energia de atração que o átomo vizinho exerce sobre o elétron da posição $r_i = 1$. A segunda integral da equação (2.33), ou sequência multiplicativa de integrais, são iguais a unidade devido a ortonormalidade das funções de onda dos elétrons. As equações abaixo resumem esta descrição,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dr_1 \varphi_{1\uparrow}^*(1) \hat{\mathbf{h}}_{11} \varphi_{1\uparrow}(1) = \varepsilon_{11} \quad (2.35)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dr_1 \varphi_{1\uparrow}^*(1) \hat{\mathbf{h}}_{21} \varphi_{1\uparrow}(1) = t_{21}, \quad (2.36)$$

onde o operador $\hat{\mathbf{h}}_{A1}$ é rotulado com $A = 1$ na equação (2.35) e $A = 2$ na equação 2.36.

Por outro lado a equação (2.34), devido a ortonormalidade entre as funções de onda de orbital, produz uma média igual a zero na segunda integral. Seria diferente de zero caso o grafeno apresentasse propriedades magnéticas, onde um elétron próximo ao sítio $A = 1$ saltasse para o átomo no sítio $A = 2$ invertendo seu spin. Contudo, para isto seria necessário somar o operador de spin Pauli ao operador $\hat{\mathbf{h}}_{A1}$ para propriedades magnéticas, fato este desconsiderado neste trabalho devido

ao foco nas propriedades semicondutoras do grafeno.

Para o operador $\hat{\mathbf{D}}_{ij}$ o procedimento é o mesmo mas com a presença de integrais duplas, pois o cálculo envolve dois elétrons e não mais a atração de coulomb de um elétron à um núcleo,

$$\begin{aligned}
\langle \chi | \hat{\mathbf{D}}_{12} | \chi \rangle_{\uparrow} &= \langle \varphi_N(N) \cdots \varphi_2(2) \varphi_1(1) | \hat{D}_{12} | \varphi_2(1) \varphi_1(2) \cdots \varphi_N(N) \rangle \\
&= \langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \hat{\mathbf{D}}_{12} | \varphi_1(1) \varphi_2(2) \rangle \cdots \langle \varphi_N(N) | \varphi_N(N) \rangle \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dr_1 dr_2 \varphi_{1\uparrow}^*(1) \varphi_{2\uparrow}^*(2) \hat{\mathbf{D}}_{12} \varphi_{1\uparrow}(1) \varphi_{2\uparrow}(2) \cdots \quad (2.37)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \chi | \hat{\mathbf{D}}_{12} \hat{P}_{12} | \chi \rangle_{\uparrow} &= \langle \varphi_N(N) \cdots \varphi_2(2) \varphi_1(1) | \hat{\mathbf{D}}_{12} | \varphi_2(1) \varphi_1(2) \cdots \varphi_N(N) \rangle \\
&= \langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \hat{\mathbf{D}}_{12} | \varphi_2(1) \varphi_1(2) \rangle \cdots \langle \varphi_N(N) | \varphi_N(N) \rangle \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dr_1 dr_2 \varphi_{1\uparrow}^*(1) \varphi_{2\uparrow}^*(2) \hat{\mathbf{D}}_{12} \varphi_{2\uparrow}(1) \varphi_{1\uparrow}(2) \cdots \quad (2.38)
\end{aligned}$$

A equação (2.38) mostra que, ao contrário da equação (2.34), a permuta entre dois orbitais não anula a média devido ao argumento das integrais depender da posição de dois elétrons diferentes. A única possibilidade de separar as integrais das equações (2.37) e (2.38) é supor que a repulsão eletrônica de um elétron sob os $(N - 1)$ é fraca. Isto permite considerar que a posição $r_j = 2$ referente ao elétron $r_i = 1$, no terceiro termo da equação (2.31), permanece praticamente inalterado. Logo, $r_j = 2$ é considerado uma constante, possibilitando separar as duas integrais conforme,

$$\begin{aligned}
\langle \chi | \hat{\mathbf{D}}_{12} | \chi \rangle_{\uparrow} &= \int_{-\infty}^{\infty} dr_1 \varphi_{2\uparrow}^*(1) \hat{\mathbf{D}}_{12} \varphi_{1\uparrow}(1) \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}_2 \varphi_{2\uparrow}^*(2) \varphi_{2\uparrow}(2) \\
&\quad \langle \chi | \hat{\mathbf{D}}_{12} | \chi \rangle_{\uparrow} = u_{21} \langle \hat{n}_{22} \rangle_{\uparrow}. \quad (2.39)
\end{aligned}$$

Na equação (2.39) u_{21} é a amplitude de repulsão entre elétrons calculada da primeira integral. A segunda integral é a média da quantidade de elétrons vizinhos referente

ao elétron na posição $r_i = 1$. Esta equação mostra a dependência auto consistente de campo, pois o cálculo da amplitude u_{12} pode ser obtida pelo conhecimento dos orbitais que, enquanto que a média $\langle n_{22} \rangle$ pode ser obtida diretamente do formalismo de Green de não equilíbrio. De maneira semelhante a equação (2.39), a equação (2.38) pode ser reescrita como,

$$\begin{aligned} \langle \chi | \hat{\mathbf{D}}_{12} \hat{\mathbf{P}}_{12} | \chi \rangle_{\uparrow} &= \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}_1 \varphi_{1\uparrow}^*(\mathbf{1}) \hat{\mathbf{K}}_{12} \varphi_{2\uparrow}(\mathbf{1}) \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}_2 \varphi_{2\uparrow}^*(\mathbf{2}) \varphi_{1\uparrow}(\mathbf{2}) \\ \langle \chi | \hat{\mathbf{D}}_{12} \hat{P}_{12} | \chi \rangle &= K_{12} \langle \hat{n}_{22} \rangle_{exch} \end{aligned} \quad (2.40)$$

onde $\hat{\mathbf{D}}_{12} \hat{\mathbf{P}}_{12} = \hat{\mathbf{K}}_{12}$ e K_{ij} a amplitude de repulsão de spins iguais intra sítio. A maneira com a qual a segunda integral de (2.40) está escrita anula a média devido a ortonormalidade entre os orbitais e a orientação dos spins. O caso em que a equação (2.40) é diferente de zero seria se os orbitais na mesma posição espacial tivessem spins contrários, ou seja,

$$\begin{aligned} \langle \chi | \hat{\mathbf{D}}_{12} \hat{\mathbf{P}}_{12} | \chi \rangle_{\uparrow} &= \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}_1 \varphi_{1\uparrow}^*(\mathbf{1}) \hat{\mathbf{K}}_{12} \varphi_{2\downarrow}(\mathbf{1}) \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}_2 \varphi_{2\uparrow}^*(\mathbf{2}) \varphi_{1\downarrow}(\mathbf{2}) \\ \langle \chi | \hat{\mathbf{D}}_{12} \hat{P}_{12} | \chi \rangle &= K_{12} \langle \hat{n}_{22} \rangle_{exch} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Tanto na equação (2.40) quanto na (2.41), a segunda integral é referida como, do inglês, termo de *Exchange*, sendo uma consequência da natureza quântica do problema. Ele captura a repulsão entre elétrons de spins opostos numa mesma posição.

O último termo no hamiltoniano (2.32), $\hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{AB}}$, é geralmente desprezado porque os átomos são considerados fixos em suas respectivas posições. Contudo, a modelagem para capturar deformações oriundas de forças mecânicas requer a consideração da energia média advinda do deslocamento dos átomos de suas posições de equilíbrio. No capítulo 3 será apresentado com mais detalhes o acréscimo deste termo no hamiltoniano (2.32) no cálculo do transporte.

Considerando as equações de (2.33) à (2.41) a energia total presente no canal,

para um spin up, dos problemas aqui tratados é dado pela média do operador (2.32) conforme,

$$E_{\uparrow} = \sum_{\langle A,i \rangle} \langle \varphi_i | \hat{\mathbf{h}}_{A,i} | \varphi_i \rangle_{\uparrow} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (u_{i,j} \langle n_j \rangle_{\uparrow} + K_{i,j} \langle n_i \rangle_{exch}) + \langle \hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{AB}} \rangle \quad (2.42)$$

Na base de operadores de criação e aniquilação a equação (2.42) toma uma forma semelhante à equação (2.11), porém com as interações entre elétrons presente no somatório com rótulos iguais,

$$\hat{\mathbf{H}}_c = \sum_{i\sigma} E_{i\sigma} \left(\hat{a}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{b}_{i\sigma} + \hat{b}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{i\sigma} \right) - t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} \left(\hat{a}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{b}_{j\sigma} + \hat{b}_{j\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{i\sigma} \right) + \hat{V}_{ab}. \quad (2.43)$$

O termo $E_{i\sigma}$ na equação (2.43) é dado quando $A = i$ no primeiro termo da equação (2.42), resultando em,

$$E_{i\sigma} = -qV_g + u_{ij} \langle n_{j\sigma} \rangle + K_{ij} \langle n_i \rangle_{exch} \quad (2.44)$$

onde V_g é acrescentado devido a presença do gate para simular respostas de transporte de transistores. Outro aspecto importante é que as variáveis u e K são calculadas pelas integrais das equações (2.39) e (2.41), e podem ser consideradas constantes em cada átomo devido a simetria do grafeno. As médias presentes na equação (2.44) serão obtidas pelo formalismo de Green de não-equilíbrio, que será descrito no próximo tópico deste capítulo. O parâmetro de hopping t é calculado conforme já exposto na equação (2.36), onde através desta integral é possível obter novos valores de hopping quando uma força mecânica alterar a distância entre os átomos.

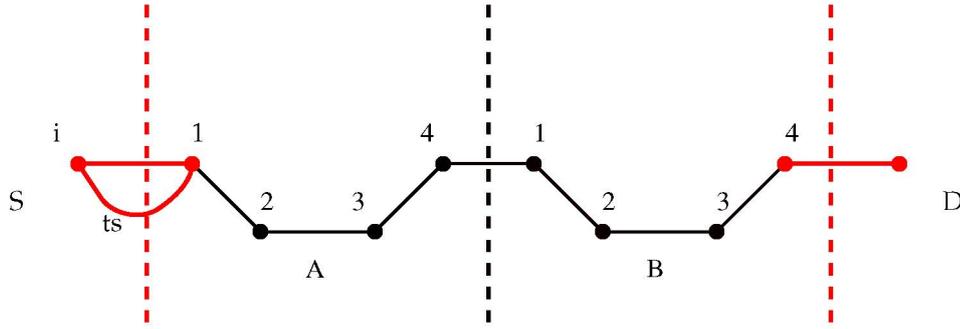


Figura 2.9: Ilustração de uma estrutura composta por dois sub-sistemas A e B de meio nanoribons tal que a discretização no eixo y , como descrito na seção 2.1, possui $m=1$. Os pontos vermelhos denotam o acoplamento com os eletrodos (S) e (D) de amplitude energética t_s .

2.3 Método de Green de Não-Equilíbrio

Com as contribuições de Martin e Schwinger [62], o formalismo de Green de Não-Equilíbrio (NEGF) foi inicialmente aplicado com sucesso por Matsubara [63] na década de 1950 à sistemas de bulk. O objetivo na época era comparar o formalismo com medidas dos coeficientes de condutividade elétrica e térmica de metais [64, 65]. Após estas primeiras aplicações, Kadanoff e Baym [66], e Keldysh [67], na década de 1960, usaram pela primeira vez este formalismo para análise de sistemas quânticos de múltiplas partículas. As técnicas por eles desenvolvidas permitiu determinar o transporte de sistemas quânticos que incorporam fenômenos de interação entre partículas quando este é submetido à eletrodos externos. Os trabalhos de Kadanoff e Baym, e Keldysh produzem os mesmos resultados, e ambos tem o mesmo alicerce teórico proposto por Martin e Schwinger de que efeitos de interações entre multiplas partículas deve ser tratado pela mecânica quântica estatística [68, 69].

Todavia, e ao que interessa este trabalho, o formalismo NEGF é uma ferramenta extremamente poderosa e amplamente aplicado nos dias atuais para estudar propriedades físicas de materiais conforme se observa nas referencias [70]-[75].

A metodologia aqui apresentada é a aplicação do formalismo de Keldysh à figura 2.9, onde está ilustrado um dispositivo cujo canal é construído por dois sub-sistemas, A e B, separados pela linha preta tracejada. Cada sub-sistema é a ilus-

tração de meio nanoribbon, ou conforme apresentado na seção 2.1, discretizados em \mathbf{y} com $m=1$ e com hamiltoniano de cada sub-sistema dado pelas equações (2.43) e (2.44). Matricialmente cada sub-sistema é modelado pelo primeiro bloco 4x4 da matriz (2.27), onde cada elemento da diagonal é dado pela equação (2.44). As linhas vermelhas tracejadas ilustram a separação entre o canal e os eletrodos, sendo t_s a amplitude da energia de acoplamento. O formalismo é bem geral, logo é estendível para casos onde $m>1$.

O primeiro passo para aplicar o formalismo de Keldysh é determinar a corrente elétrica que flui entre o eletrodo (S) e o canal do dispositivo, que no caso da figura 2.9 dá-se entre o átomo i do eletrodo (S) e o átomo 1 de carbono. Nestes moldes, a corrente elétrica entre o eletrodo e o canal é definida pela taxa de variação do numero de elétrons no eletrodo, ou seja,

$$I_S = -q \langle \dot{\hat{N}}_S \rangle \quad (2.45)$$

onde q é a carga elétrica do elétron e $\dot{\hat{N}}_S$ é a derivada temporal do operador número do eletrodo (S). Vale ressaltar que uma equação análoga pode ser definida para o eletrão (D). A derivada do operador numero é obtida através da equação de Heisenberg,

$$I_S = -\frac{e}{\hbar} \langle [\hat{\mathbf{H}}, \hat{N}_S] \rangle \quad (2.46)$$

com $\hat{\mathbf{H}}$ sendo a soma dos hamiltonianos do eletrodo (S), do canal e do hamiltoniano de tunelamento entre eletrodo e canal,

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_c + \hat{\mathbf{H}}_s + \hat{\mathbf{H}}_T. \quad (2.47)$$

Os hamiltonianos \hat{H}_s e \hat{H}_T são dados respectivamente pelas equações,

$$\hat{\mathbf{H}}_s = \sum_{i\sigma} \epsilon_i \hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}, \quad (2.48)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_T = \sum_{i\sigma} \left(t_s \hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}^\dagger \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma} + t_s^* \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{i\sigma} \right), \quad (2.49)$$

enquanto que o hamiltoniano do canal é dado pela equação (2.43). Como se pode observar, a equação (2.48) é o hamiltoniano do elétron livre tal que os operadores $\hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}^\dagger$ ($\hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}$) criam e aniquilam elétrons dentro do eletrodo (S). Na equação (2.49) $\hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}^\dagger$ ($\hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}$) criam e aniquilam elétrons no primeiro átomo do canal quando estes são criados, aniquilados no eletrodo (S), conforme ilustrado na figura 2.7. O parâmetro de hopping t_s depende das características físicas entre cada material, que no caso deste trabalho é entre Níquel e carbono. A equação (2.43) mostra que $\hat{\mathbf{H}}_c$ também é dependente de um valor de hopping entre carbonos, e nesse caso é calculado pela integral (2.36). No capítulo 3 será descrito como foi obtido o valor da amplitude de t_s e do parâmetro de hopping entre carbonos na presença de uma força mecânica.

Substituindo a equação (2.47) em (2.46), e após de realizar as operações de comutação, fica possível mostrar que somente os comutadores $[\hat{\mathbf{H}}_S, \hat{\mathbf{N}}_s]$ e $[\hat{\mathbf{H}}_S, \hat{\mathbf{N}}_T]$ são diferentes de zero. Desta forma, a equação de Heisenberg é reduzida a,

$$I_s = -\frac{q}{\hbar} \langle [\hat{\mathbf{H}}_S, \hat{\mathbf{N}}_s] \rangle - \frac{q}{\hbar} \langle [\hat{\mathbf{H}}_T, \hat{\mathbf{N}}_s] \rangle. \quad (2.50)$$

O primeiro comutador é calculado conforme mostrado a seguir

$$[\hat{\mathbf{H}}_S, \hat{\mathbf{N}}_s] = \sum_{ij\sigma\sigma'} \epsilon_{i\sigma} \left[\hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}, \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'} \right] = \sum_{ij\sigma\sigma'} \epsilon_{i\sigma} [\hat{\mathbf{n}}_{i\sigma}, \hat{\mathbf{n}}_{j\sigma'}] = 0 \quad (2.51)$$

desde que o comutador entre dois operadores número é zero. O próximo comutador a ser determinado é entre o operador número e o hamiltoniano de tunelamento,

$$\left[\hat{\mathbf{H}}_T, \hat{\mathbf{N}}_s \right] = \sum_{ij\sigma\sigma'} t_s \left[\hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}^\dagger \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}, \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'} \right] + \sum_{ij\sigma\sigma'} t_s^* \left[\hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}^\dagger \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}, \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'} \right] \quad (2.52)$$

que para resolvê-lo faz-se uso da identidade

$$[\mathbf{AB}, \mathbf{C}] = \mathbf{A} [\mathbf{B}, \mathbf{C}] + [\mathbf{A}, \mathbf{C}] \mathbf{B}. \quad (2.53)$$

O uso da identidade acima permite escrever a equação (2.52) como,

$$\begin{aligned} \left[\hat{\mathbf{H}}_T, \hat{\mathbf{N}}_s \right] &= \sum_{ij\sigma\sigma'} \left(t_s \hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}^\dagger \left[\hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}^\dagger, \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'} \right] + t_s \left[\hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}^\dagger, \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'} \right] \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma} \right) + \\ &\quad \sum_{ij\sigma\sigma'} \left(t_s^* \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}^\dagger \left[\hat{\mathbf{s}}_{i\sigma'}, \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'} \right] + t_s^* \left[\hat{\mathbf{a}}_{1\sigma'}^\dagger, \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'} \right] \right) \end{aligned} \quad (2.54)$$

de tal forma que o segundo e o quarto comutadores que envolvem $\hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}^\dagger$ são nulos devido à relação de anticomutação $[\hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}^\dagger, \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}^\dagger] = 0$. Com isto os termos diferentes de zero levam ao resultado,

$$\left[\hat{\mathbf{H}}_T, \hat{\mathbf{N}}_s \right] = \sum_{ij\sigma\sigma'} \left(t_s \left[\hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}^\dagger, \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'} \right] \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma} + t_s^* \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma'}^\dagger \left[\hat{\mathbf{s}}_{i\sigma'}, \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'} \right] \right), \quad (2.55)$$

onde os comutadores entre os operadores $\hat{\mathbf{s}}^\dagger(\hat{\mathbf{s}})$ são simplificados usando a identidade,

$$[\mathbf{A}, \mathbf{BC}] = [\mathbf{A}, \mathbf{B}] \mathbf{C} - \mathbf{C} [\mathbf{A}, \mathbf{C}], \quad (2.56)$$

levando ao resultado abaixo,

$$\begin{aligned} \left[\hat{\mathbf{H}}_T, \hat{\mathbf{N}}_s \right] &= \sum_{ij\sigma\sigma'} \left(t_s \left[\hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}^\dagger, \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'}^\dagger \right] \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'} - \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'}^\dagger \left[\hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}^\dagger, \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'} \right] \right) \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma} + \\ &\quad \sum_{ij\sigma\sigma'} \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma'}^\dagger t_s^* \left(\left[\hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}, \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'}^\dagger \right] \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'} - \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'}^\dagger \left[\hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}, \hat{\mathbf{s}}_{j\sigma'} \right] \right). \end{aligned} \quad (2.57)$$

Fica fácil notar através das relações de comutação entre férmions que a equação (2.57) passa a ser escrita como,

$$\left[\hat{\mathbf{H}}_T, \hat{\mathbf{N}}_s \right] = \sum_{i\sigma} \left(-t_s \hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}^\dagger \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma} + t_s^* \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{i\sigma} \right) \quad (2.58)$$

Substituindo as equações (2.51) e (2.58) em (2.50) chega-se à uma expressão de corrente para o eletrodo (S),

$$I_s = -\frac{q}{\hbar} \sum_{i\sigma} \left(-t_s \langle \hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}^\dagger \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma} \rangle + t_s^* \langle \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}^\dagger \hat{\mathbf{s}}_{i\sigma} \rangle \right) \quad (2.59)$$

A equação (2.59) é válida para todo o tempo τ , de forma que as médias podem ser reescritas como

$$I_s = -\frac{q}{\hbar} \sum_{i\sigma} \left(-t_s \langle \hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}(\tau) \rangle + t_s^* \langle \hat{\mathbf{a}}_{1\sigma}^\dagger(\tau) \hat{\mathbf{s}}_{i\sigma}(\tau) \rangle \right). \quad (2.60)$$

As médias dentro dos parênteses da equação (2.60) são definições de funções de Green, mas para tempos iguais. Uma possibilidade de garantir as médias como funções de Green menores é aplicar o método de Keldysh descrito no apêndice B mas considerando somente o segundo termo da expressão (B.5) conforme,

$$Tr \left\{ \rho_0 \hat{\mathbf{T}}_\tau \left[\left(\frac{i}{\hbar} \oint_c dw \hat{\mathbf{s}}_0^\dagger(w) t_s \hat{\mathbf{a}}_1(w) \right) \hat{\mathbf{c}}_i(\tau) \hat{\mathbf{c}}_j^\dagger(\tau') \right] \right\}. \quad (2.61)$$

onde foi omitido o rótulo de spin σ e aplicado somente para o primeiro termo da equação (2.60). Os tempos representados nos operadores $\hat{\mathbf{c}}_0(\tau) \hat{\mathbf{c}}_1^\dagger(\tau')$ devem levar à uma função de Green que tenha a sequência de tempo partindo de τ em direção à w e após τ novamente, assim os tempos nas médias da equação (2.60) é mantida. Como descrito no apêndice B, para que a função seja uma função de Green menor

um operador $\hat{U}(\tau_\alpha, \infty)\hat{U}(\infty, \tau_\beta)$ é inserido para quebrar a curva de contorno em duas partes onde τ e τ' fiquem, respectivamente, no ramo superior e inferior. Com esta divisão em ramos do contorno, os tempos passam a ser variáveis reais e o ramo de retorno, sentido $\infty \rightarrow -\infty$, permite considerar τ' igual à τ . Os rótulos i e j de $\hat{c}_i(\tau)\hat{c}_j^\dagger(\tau')$ são escolhidos para que ao aplicar o teorema de Wick não haja possibilidade de encontrar funções de Green com rótulos trocados, ou seja $i = 0$ e $j = 1$. Aplicando o teorema de Wick a equação (2.61) passa a ser escrita como

$$Tr \left\{ \rho_0 \hat{T}_\tau \left[\left(\frac{i}{\hbar} \oint_c dw \langle \hat{c}_0(\tau) \hat{a}_0(w) \rangle t_s \langle \hat{a}_1(w) \hat{c}_1^\dagger(\tau') \rangle \right) \right] \right\} \quad (2.62)$$

onde após a quebra da curva de contorno em dois ramos esta passa a ser uma equação de Green menor. Desta forma, conforme ilustrado na figura B.2 do apêndice B, a variável w também pode ser alocada tanto no ramo superior ou inferior, dando origem a dois termos que precisam ser subtraídos. Logo, considerando as integrais embutidas, a equação (2.62) passa a ser escrita como,

$$\langle \hat{s}_0^\dagger(\tau) \hat{a}_1(\tau) \rangle = \left\{ g_{1,1}^T t_s g_{0,0}^< - g_{1,1}^< t_s g_{0,0}^{\bar{T}} \right\}, \quad (2.63)$$

e substituindo na equação (2.60),

$$I_s = \frac{q}{\hbar} \left\{ g_{1,1}^T t_s g_{0,0}^< t_s - g_{1,1}^< t_s g_{0,0}^{\bar{T}} t_s \right\}. \quad (2.64)$$

Substituindo $g_{1,1}^T$ por $(g_{1,1}^r + g_{1,1}^<)$ e $g_{1,1}^{\bar{T}}$ por $(g_{0,0}^< - g_{0,0}^r)$, conforme as regras do apêndice C, a equação (2.64) passa a ser escrita como,

$$I_s = \frac{q}{\hbar} \left\{ g_{1,1}^r t_s g_{0,0}^< t_s + g_{1,1}^< t_s g_{0,0}^< t_s - g_{1,1}^< t_s g_{0,0}^< t_s + g_{1,1}^< t_s g_{0,0}^a t_s \right\} \quad (2.65)$$

$$I_s = \frac{q}{\hbar} \left\{ g_{1,1}^r t_s g_{0,0}^< t_s + g_{1,1}^< t_s g_{0,0}^a t_s \right\} \quad (2.66)$$

$$I_s = \frac{q}{\hbar} \left\{ g_{1,1}^r \Sigma_s^< + g_{1,1}^< \Sigma_s^a \right\}. \quad (2.67)$$

Tomando a transformada de Fourier e aplicando o somatório referente ao spin a equação (2.67) fica escrita no espaço de energia como,

$$I_s(E) = \frac{2q}{\pi\hbar} \int dE \{g_{1,1}^r(E)\Sigma_s^<(E) + g_{1,1}^<(E)\Sigma_s^a(E)\} \quad (2.68)$$

Para finalizar é importante comentar que o segundo termo da equação (2.60), após aplicar o teorema de Wick, é nulo devido a gerar funções de Green de rótulos diferentes. Uma expressão idêntica à equação (2.68) pode ser encontrada aplicando a mesma metodologia para o eletrodo (D), e para o cálculo da corrente elétrica basta o conhecimento das funções de Green retardada e menor do canal, e das auto energias avançada e menor dos eletrodos.

As equações de Green retardada e menor da equação (2.68) são obtidas usando a técnica de variação temporal, que será apresentada somente para o sub-sistema A porque para derivar as funções do sub-sistema B o procedimento é o mesmo.

A função de Green retardada para o sub-sistema A é definido pela função de heaviside como

$$g_A^r(\tau, \tau') = -i\theta(\tau - \tau')\langle\hat{c}_i(\tau)\hat{c}_j^\dagger(\tau')\rangle, \quad (2.69)$$

onde a variação temporal é tomada em relação ao tempo τ , o que leva à equação

$$i\partial_\tau g_A^r(\tau, \tau') = \delta(\tau - \tau')\langle\hat{c}_i(\tau)\hat{c}_j^\dagger(\tau')\rangle - i\theta(\tau - \tau')\langle\partial_\tau\hat{c}_i(\tau)\hat{c}_j^\dagger(\tau')\rangle. \quad (2.70)$$

Na equação (2.70) $\delta(\tau - \tau')$ é devido a derivada no tempo da função heaviside, e a derivada do operador de aniquilação é dado por,

$$\partial_\tau\hat{c}_j(\tau') = \left[\hat{\mathbf{H}}_c + \hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{AB}} + \hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{T}}, \hat{c}_i\right] \quad (2.71)$$

onde $\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{AB}}$ é o hamiltoniano que acopla os sub-sistemas A e B da figura 2.9, e $\hat{\mathbf{H}}_c$ é o hamiltoniano do sub-sistema A dado pela equação (2.43). Para simplificar a álgebra

os operadores da equação (2.43) serão trocados por \hat{c} e \hat{c}^\dagger , ficando como,

$$\hat{\mathbf{H}}_c = \sum_l E_{l\uparrow} \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_l + \sum_l t_{l+1,l} \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_{l+1} + \sum_l t_{AB} \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_{l+1} + \mathbf{h.c} \quad (2.72)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_c = \mathbf{h}_{\text{pot}} + \mathbf{h}_{\text{cin}} + \mathbf{h}_{\text{ABcin}} \quad (2.73)$$

com $\mathbf{h.c}$ sendo o complexo conjugado do termo cinético, e $\mathbf{h}_{\text{pot,cin}}$ as energias potencial e cinética do sub-sistema A, e $\hat{\mathbf{h}}_{\text{ABcin}}$ a energia cinética de acoplamento ao sub-sistema B.

Para calcular o comutador da equação (2.71) basta usar as relações de comutação para férmions, que para a equação (2.73) é dado por,

$$\left[\hat{\mathbf{h}}_{\text{pot}}, \hat{c}_i \right] = \sum_l E_{l\uparrow} [\hat{c}_i, \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_l] = \sum_l E_{l\uparrow} \delta_{i,l} \hat{c}_l \quad (2.74)$$

$$\left[\hat{\mathbf{h}}_{\text{cin}}, \hat{c}_i \right] = \sum_l \left\{ t_{l+1,l} [\hat{c}_i, \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_{l+1}] + t_{l,l+1} [\hat{c}_i, \hat{c}_{l+1}^\dagger \hat{c}_l] \right\} \quad (2.75)$$

$$= \sum_l (t_{l,l+1} \delta_{i,l} \hat{c}_l + t_{l+1,l} \delta_{i,l+1} \hat{c}_l) \quad (2.76)$$

$$= \sum_{AB} (t_{i+1,i} \hat{c}_{i+1} + t_{i-1,i} \hat{c}_{i-1}) \quad (2.77)$$

$$\left[\hat{\mathbf{h}}_{\text{ABcin}}, \hat{c}_i \right] = (t_{AB} \hat{c}_B + t_{AB} \hat{c}_A). \quad (2.78)$$

Na equação (2.70) a média que multiplica a delta no tempo é igual a delta no espaço, isto se deve a propriedade da própria delta que é válida somente quando $\tau = \tau'$. Desta forma, ao substituir (2.77), (2.74) em (2.71), e o resultado em (2.70) chega-se a seguinte expressão,

$$i\partial_\tau g_A^r(\tau, \tau') = \delta_{i,j} + \sum_l E_{l\uparrow} \delta_{i,l} g_A^r(\tau, \tau') + \sum_l (t_{i+1,i}) g_A^r(\tau, \tau') \quad (2.79)$$

$$+ t_{AB} g_B^r(\tau - \tau') + t_s G^r(\tau - \tau') + \mathbf{h.c} \quad (2.80)$$

onde $G^r(\tau - \tau')$ é a função de green devido a comutação $[\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{T}}, \hat{c}_i]$, dado por

$$G^r(\tau - \tau') = i\theta(\tau - \tau') \langle [\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{T}}, \hat{c}_i] \hat{c}_j^\dagger(\tau') \rangle. \quad (2.81)$$

Substituindo o hamiltoniano $\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{T}}$ na equação (2.81) é possível notar que o resultado é exatamente igual ao segundo termo da equação (B.5), e o mesmo usado para chegar à equação (2.66). Porém, devido à função heaviside a equação (2.81) pode ser reescrita como

$$G^r(\tau - \tau') = g_A^r(\tau - \tau')t_s g_S^r(\tau - \tau')t_s \quad (2.82)$$

Substituindo na equação (2.80) fica,

$$\begin{aligned} i\partial_\tau g_A^r(\tau, \tau') &= \delta_{i,j} + \sum_l E_{l\uparrow} \delta_{i,l} g_A^r(\tau, \tau') + \sum_l (t_{i+1,i}) g_A^r(\tau, \tau') \\ &+ t_{AB} g_B^r(\tau - \tau') + g_A^r(\tau - \tau') t_s g_S^r(\tau - \tau') t_s + \mathbf{h.c.} \end{aligned} \quad (2.83)$$

Tomando a transformada de Fourier no tempo e passando as funções de Green dependentes do sub-sistema A para o lado esquerdo permite escrever,

$$(E - \sum_l E_{l\uparrow} \delta_{i,l} - \sum_l (t_{i+1,i}) - t_s g_S^r(E) t_s) g_A^r(E) = \delta_{i,j} + t_{AB} g_B^r(E) \quad (2.84)$$

$$\mathbf{g}_A^r(E) (\mathbf{E} - \mathbf{H}_c - \Sigma_S^r) = \mathbf{1} + \mathbf{g}_B^r(E) \mathbf{t}_{AB}. \quad (2.85)$$

Uma expressão semelhante pode ser obtida para $g_B^r(\tau - \tau')$, mas notando que $\delta_{i,j} = 0$ devido aos sub-sistemas estarem em posições diferentes no espaço, e ao tomar a transformada de Fourier resulta em,

$$(E - \sum_l E_{l\uparrow} \delta_{i,l} - \sum_l (t_{i+1,i}) - t_s g_D^r(E) t_s) g_B^r(E) = t_{AB} g_B^r(E) \quad (2.86)$$

$$\mathbf{g}_B^r(E) (\mathbf{E} - \mathbf{H}_c - \Sigma_D^r) = \mathbf{g}_A^r(E) \mathbf{t}_{AB}. \quad (2.87)$$

Isolando $\mathbf{g}_B^r(\mathbf{E})$ e substituindo na expressão (2.85) resulta na expressão,

$$\mathbf{g}_A^r(E) = \mathbf{g}_A^{r0}(E) + \mathbf{g}_A^r(E) \mathbf{t}_{AB} \mathbf{g}_A^{r0}(E) \mathbf{t}_{AB} \mathbf{g}_A^{r0}(E) \quad (2.88)$$

$$\mathbf{g}_A^r(E) = \mathbf{g}_A^{r0} [\mathbf{1} - \mathbf{t}_{AB} \mathbf{g}_B^{r0} \mathbf{t}_{AB} \mathbf{g}_A^{r0}]^{-1}, \quad (2.89)$$

onde $g_A^{r0} = [\mathbf{E} - \mathbf{H}_c - \Sigma_S^r(E)]^{-1}$ e $g_B^{r0} = [\mathbf{E} - \mathbf{H}_c - \Sigma_D^r(E)]^{-1}$.

A função de Green menor é obtida de mesma maneira, porém como esta não depende da função heaviside a variação temporal fica expressa como:

$$i\partial_\tau g_A^r(\tau, \tau') = -i\theta(\tau - \tau') \langle \partial_\tau \hat{\mathbf{c}}_i(\tau) \hat{\mathbf{c}}_j^\dagger(\tau') \rangle. \quad (2.90)$$

com a variação temporal do operador $\hat{\mathbf{c}}_i(\tau)$ dado pela mesma equação de comutação (2.71). Substituindo a equação (2.71) em (2.90) e realizando as comutações dadas pelas equações (2.74)- (2.78) permite escrever a função de green menor do ponto A como,

$$i\partial_\tau g_A^<(\tau, \tau') = \sum_l E_{l\uparrow} \delta_{i,l} g_A^<(\tau, \tau') + \sum_l (t_{i+1,i}) g_A^<(\tau, \tau') \quad (2.91)$$

$$+ t_{AB} g_A^<(\tau - \tau') + G^<(\tau - \tau') + \mathbf{h.c} \quad (2.92)$$

onde a função de Green $G^<(\tau - \tau')$ é dado pelo termo dentro dos colchetes da equação (2.66), o que leva à,

$$i\partial_\tau g_A^<(\tau, \tau') = \sum_l E_{l\uparrow} \delta_{i,l} g_A^<(\tau, \tau') + \sum_l (t_{i+1,i}) g_A^<(\tau, \tau') + g_A^r(\tau - \tau') \Sigma_S^< \\ + t_{AB} g_B^<(\tau - \tau') + g_A^<(\tau - \tau') t_s g_S^<(\tau - \tau') t_s + \mathbf{h.c}, \quad (2.93)$$

onde $\Sigma_s^a = t_s g_s^a(\tau - \tau') t_s$. Tomando a transformada de Fourier e passando os termos dependentes de $g_A^<(E)$ para o lado esquerdo a equação fica escrita como

$$\mathbf{g}_A^<(E) (\mathbf{E} - \mathbf{H}_c - \Sigma_S^a(E)) = \mathbf{g}_A^r(E) \Sigma_S^< + \mathbf{g}_B^<(E) \mathbf{t}_{AB} \quad (2.94)$$

e rearranjando as matrizes

$$\mathbf{g}_A^<(E) = \mathbf{g}_A^r(E) \Sigma_S^< \mathbf{g}_A^{a0}(E) + \mathbf{g}_B^<(E) \mathbf{t}_{AB} \mathbf{g}_A^{a0}(E) \quad (2.95)$$

onde

$$\mathbf{g}_A^{r0}(E) = (\mathbf{E} - \mathbf{H}_c - \Sigma_S^a). \quad (2.96)$$

De mesma maneira, escrevendo a função de Green menor do sub-sistema B, levando em conta que este está conectado ao eletrodo (D), resulta em

$$\mathbf{g}_B^<(E) (\mathbf{E} - \mathbf{H}_c - \Sigma_D^r(E)) = \mathbf{g}_B^r(E) \Sigma_D^< \quad (2.97)$$

que rearranjando os termos,

$$\mathbf{g}_B^<(E) = \mathbf{g}_B^r(E) \Sigma_D^< \mathbf{g}_B^{r0}, \quad (2.98)$$

onde,

$$\mathbf{g}_B^{r0}(E) = (\mathbf{E} - \mathbf{H}_c - \Sigma_D^r) \quad (2.99)$$

Substituindo a equação (2.97) em (2.95), a função de Green menor para o sub-sistema A fica escrito como

$$\mathbf{g}_A^<(E) = \mathbf{g}_A^r(E) [\Sigma_S^<(E) + \mathbf{g}_B^r(E) \Sigma_D^<(E) \mathbf{g}_B^{r0}(E) \mathbf{t}_{AB}] \mathbf{g}_A^a. \quad (2.100)$$

onde o termo entre colchetes pode ser simplificado para

$$[\Sigma_S^<(E) + \mathbf{g}_B^r(E) \Sigma_D^<(E) \mathbf{g}_B^{r0}(E) \mathbf{t}_{AB}] = \Sigma_S^<(E) + \Sigma_{AB,D}^<, \quad (2.101)$$

onde $\Sigma_{AB,D}^<$ contém as informações de acoplamento do sub-sistema B e do sub-sistema B ao eletrodo (D).

Capítulo 3

Efeito da Tensão Mecânica no Grafeno

Neste capítulo será apresentado duas metodologias para cálculo da corrente elétrica num transistor de efeito de campo (FET), as duas metodologias consideram a ação de uma tensão mecânica. A primeira metodologia é um modelo elaborado pela Universidade Pierre e Marie Curie (UPMC), onde o esforço é a elaboração de modelos computacionais compactos para uso no design de circuitos integrados, com foco na confecção de circuitos compostos por sensores sensíveis ao toque usando o grafeno. O segundo é a aplicação do método de não equilíbrio de Green apresentado nesta tese, com os efeitos de tensão mecânica sendo considerados no hamiltoniano de canal. A proposta da UPMC é comparar os modelos para verificar a eficácia de seu modelo compacto na captura dos fenômenos físicos na presença de uma tensão mecânica. Vale ressaltar que a descrição referente ao modelo semi-analítico será um breve resumo, conforme autorização dada pela instituição.

3.1 Potencial Elétrico em Ambos os Modelos

A figura 3.1 ilustra um FET com canal composto por nanoribbons de grafeno e sujeito a uma força de tensão ao longo do canal. O modelo, semi-analítico, de-

envolvido na UPMC, e o modelo aqui apresentado, foram usados para calcular a corrente elétrica que flui nesta estrutura. Como ambos possuem níveis de complexidades diferentes, foi proposto que ao menos os dois modelos apresentassem uma estrutura numérica comum para o cálculo dos fenômenos eletrostáticos.

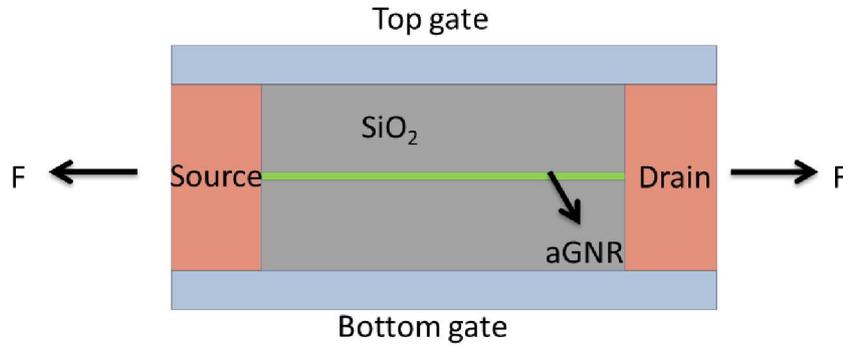


Figura 3.1: Ilustração de um transistor, ao qual o canal é composto por nanoribbons de grafeno, sujeito a uma força de deformação F

Quando uma fonte de energia externa é conectada aos eletrodos uma variação espacial do potencial eletrostático no canal emerge, e a maneira de calcular sua variação espacial é através das equações de Laplace e Poisson,

$$\vec{\nabla} \cdot (\epsilon \vec{\nabla} \phi_L) = 0 \quad (3.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\epsilon \vec{\nabla} \phi_c) = \rho \quad (3.2)$$

onde ϵ modela a permissividade elétrica no espaço do dielétrico, e $\phi_{L,c}$ são os potenciais de Laplace e Poisson do perfil eletrostático espacial. Ambas as equações são resolvidas considerando potenciais como condições de contorno dados por, $\phi_{L,c} = v_S$, $\phi_{L,c} = v_D$ e $\phi_{L,c} = v_g$, e ρ sendo a densidade espacial de cargas dentro do canal do FET. A solução das equações (3.1) e (3.2) demanda muito poder computacional através de métodos como o dos elementos finitos ou de diferenças finitas, e para simplificar, a eletrostática foi obtida por um modelo elétrico equivalente baseado por capacitâncias.

As junções entre os eletrodos (S) e (D) com o canal são modeladas por capa-

capacitâncias equivalentes C_S e C_D , respectivamente. A interface entre o gate e o canal também possui uma capacitância denominada por C_g , e que depende do material usado como dielétrico, que para ambos os modelos foi considerado o dióxido de silício. A figura 3.2 ilustra o conceito de circuito equivalente usado na modelagem.

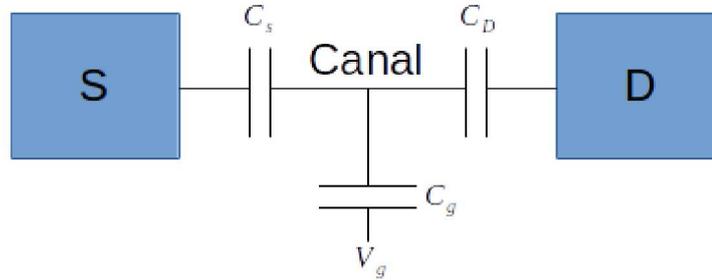


Figura 3.2: Ilustração do circuito equivalente usado para modelar as capacitâncias. C_S capacitância entre fonte (S) e canal, C_D capacitância entre canal e Dreno (D), C_g capacitância entre canal e gate

Nestas condições, a variação da carga no canal pode ser modelada como,

$$q \cdot \Delta N_E = C_S \dot{\phi}_c + C_G \cdot (\phi_c - v_G) + C_D \cdot (\phi_c - v_D) \quad (3.3)$$

onde as variáveis $v_{S,G,D}$ são as tensões aplicadas nos eletrodos fonte (S), gate (G), dreno (D), e ϕ_c modela o perfil eletrostático pontual no transistor. Ao isolar ϕ_c da equação (3.3) o potencial eletrostático no canal pode ser equacionado como

$$\phi_c = q \cdot \frac{\Delta N_E}{C_E} + \left(\frac{C_G}{C_E} \cdot v_G + \frac{C_D}{C_E} \cdot v_D \right), \quad (3.4)$$

com $C_E = C_S + C_G + C_D$. Note que o termo em parênteses na equação (3.4) modela o perfil eletrostático no canal do FET, sendo os eletrodos condições de contorno variável. v_S não está presente na equação (3.4) pois este é considerado como tensão de referência, ou seja $v_S = 0$. Já o primeiro termo da equação (3.4) exprime a alteração no perfil eletrostático quando elétrons são injetados no canal através das junções. Nestes moldes, a equação (3.4) nada mais é do que uma versão simplificada da soma das equações (3.1) e (3.2), cuja energia é obtida multiplicando a equação (3.4) pela carga elétrica,

$$U_c = q^2 \cdot \frac{\Delta N_E}{C_E} + U_L \quad (3.5)$$

com $U_L = q \cdot \left(\frac{C_G}{C_E} \cdot v_G + \frac{C_D}{C_E} \cdot v_D \right)$. A equação (3.5) é responsável por deslocar a densidade de estados para cima ou para baixo no canal, porém levando em conta os limites impostos pelos eletrodos de fonte (S) e dreno (D) nesta excursão.

As equações (3.3) a (3.5) são usadas como base de cálculo do potencial em ambos os modelos. A diferença, conforme ilustra a figura 3.3, está no bloco verde, onde o modelo simplificado calcula a corrente através de expressões analíticas aproximadas para a energia e tensão mecânica no canal, porém, usa o método numérico de bisseção no cálculo do potencial no canal. Já o modelo da presente tese usa o formalismo de Green de Não-Equilíbrio para determinar a carga e a corrente no canal, e as variações energéticas advindas da tensão mecânica são calculadas na matriz do hamiltoniano do canal dada pela equação (2.43), com os elementos obtidos usando as equações (2.36) e (2.44).

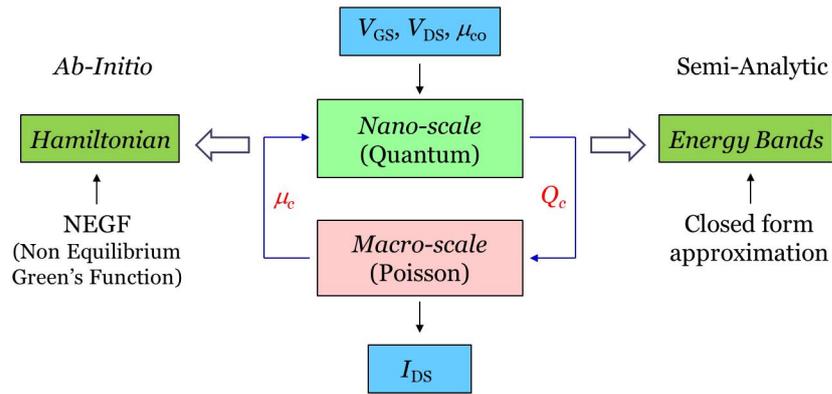


Figura 3.3: Diagrama em blocos ilustrando as diferenças e similaridades usadas em ambos os modelos

3.2 Modelo Semi-Analítico

Na seção 2.1 foi descrito como foi modelado o grafeno finito ao longo do eixo y . O principal objetivo foi, através do uso da segunda quantização, demonstrar que

a estrutura finita pode ser representada matricialmente pela equação (2.27). Esta etapa foi crucial porque o uso das propriedades geométricas do grafeno permite obter um gap de energia de módulo semelhante a de um semicondutor.

Entretanto, diferente do que fora descrito na seção 2.1, o modelo semi-analítico considera uma expressão para bandas de energia do grafeno finito em \mathbf{y} através de condições de contorno de Dirichlet nas funções de onda do elétron conforme,

$$\psi(\mathbf{y} = \frac{-\mathbf{a}}{2}) = \psi(\mathbf{y} = w + \frac{\mathbf{a}}{2}) = 0. \quad (3.6)$$

Na equação (3.6), as funções de onda são obtidas através da solução da equação de Schrödinger, com a largura do canal dada por $w = (N - 1) \frac{\mathbf{a}}{2}$ e \mathbf{a} a distância entre átomos conforme ilustra a figura 3.4 abaixo, N é o número de átomos ao longo de \mathbf{y} .

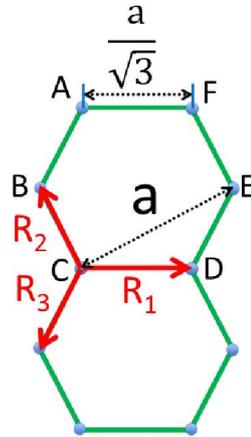


Figura 3.4: Ilustração de um nanoribbon de grafeno contendo as definições de distâncias usadas

Após a inserção destas condições na solução da equação de Schrödinger é possível determinar a quantização de K_y , no espaço recíproco, que é dado por,

$$k_{y,\alpha} = \frac{2\pi}{w + \mathbf{a}} = \frac{2\pi}{\frac{(N-1)\mathbf{a}}{2} + \mathbf{a}} = \frac{2\alpha\pi}{(N+1)\mathbf{a}} \quad (3.7)$$

onde $\alpha = 1, \dots, N$ é a quantidade de sub-bandas de energia formadas. Com isso, a dependência em k_y na expressão (2.18) pode ser substituída pela equação (2.37),

resultando em

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x \mathbf{a}}{2}\right) A_{\alpha} + 4A_{\alpha}^2}, \quad (3.8)$$

onde $A_{\alpha} = \cos\left(\frac{\pi\alpha}{N+1}\right)$.

Na presença de tensão mecânica os átomos de carbono são separados por uma distância relativa d , conforme mostra a figura 3.5 abaixo, e isto permite mudar a dependência em k_x na equação (3.8) para $(1+d)k_x$. Para a dependência em k_y ,

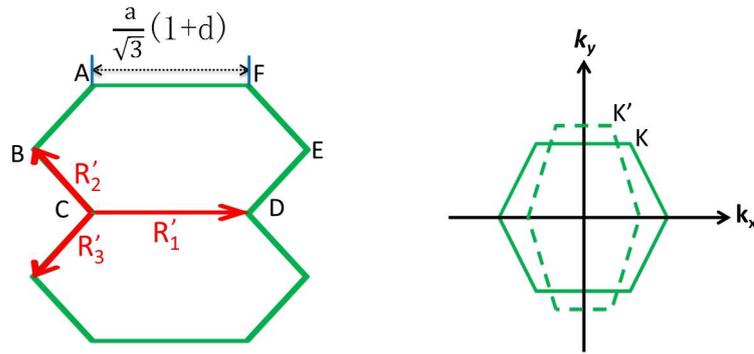


Figura 3.5: Ilustração de um nanoribbon de grafeno após a aplicação de uma tensão mecânica. A distância entre os átomos é deslocada de uma distância relativa d . O aumento da distância entre os átomos causa uma diminuição nos vetores da rede recíproca.

após a tensão mecânica, a alternativa é mudar a condição de contorno de Dirichlet para um novo valor de w que depende da constante de deformação de Poisson do material ν_g , que no modelo compacto é considerado aproximadamente 0,145, logo,

$$w' = w(1 - \nu_g d). \quad (3.9)$$

Desta forma as novas condições de contorno para \mathbf{y} ficam escritas como

$$\psi(\mathbf{y} = \frac{-\mathbf{a}}{2}(1 - \nu_g d)) = \psi(\mathbf{y} = (1 - \nu_g d)(w + \frac{\mathbf{a}}{2})) = 0 \quad (3.10)$$

e as novas quantizações em relação ao eixo \mathbf{y} ficam equacionadas como,

$$(1 - \nu_g d)(w + a)k_{y,\alpha}^d = 2\pi \quad (3.11)$$

$$k_{y,\alpha}^d = \frac{2\pi}{\frac{N+1}{2}\alpha(1 - \nu_g d)} \quad (3.12)$$

$$A_\alpha = \cos \left[(1 - \nu_g d) \frac{\mathbf{a}}{2} \frac{2\alpha\pi}{(N+1)\mathbf{a}(1 - \nu_g d)} \right] \quad (3.13)$$

com $k_{y,\alpha}^d$ sendo a dependência em \mathbf{y} no espaço recíproco devido ao distanciamento entre os átomos de carbono. Substituindo as equações (3.12) e (3.13) em (2.18), resulta em

$$E_{\pm}^d(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \left[(1 + d) \frac{\sqrt{3}\mathbf{a}k_x^d}{2} \right] A_\alpha + 4A_\alpha^2}, \quad (3.14)$$

onde A_α da equação (3.13) pode ser simplificada e escrita como

$$A_\alpha = \cos \left[(1 - \nu_g d) \frac{\mathbf{a}k_y^d}{2} \right]. \quad (3.15)$$

Com todo o trabalho analítico envolvido para acoplar a alteração da geometria nas bandas de energia, a equação (3.15) não captura nenhuma variação de gap por considerar o valor de hopping constante. Para contornar este problema o modelo semi-analítico considera pequenas variações nas posições dos átomos para gerar uma aproximação linear do parâmetro de hopping. Este formalismo é baseado no estudo feito na referência [76], e produz como resultado uma pequena variação em k_y , que é considerado nas equações (3.14) e (3.15), para um hopping constante, no que resulta em

$$E_\alpha^d(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \left[(1 + d) \frac{\sqrt{3}\mathbf{a}k_x^d}{2} \right] A_\alpha + 4A_\alpha^2}, \quad (3.16)$$

onde A_α é dado por

$$A_\alpha = \cos\left(\frac{\pi\alpha}{N+1} - \Delta k_y\right) \quad (3.17)$$

$$\Delta k_y = -\frac{\sqrt{3}}{2}s_t(1 + \nu_g)d \quad (3.18)$$

Na equação (3.18) s_t é uma constante advinda do formalismo descrito em [76], e seu valor é $s_t \approx 1,29$, o parâmetro de hopping continua constante.

As equações (3.12) e (3.16)- (3.18) são suficientes para determinar uma equação para densidade de estados baseado no modelo de Drude. O primeiro passo é expandir a equação (3.16) em série de Taylor, onde os dois primeiros termos da expansão simplificam a equação (3.16) para,

$$E_\alpha^{ME}(k) = \sqrt{E_\alpha^d + \frac{\hbar k^2}{2M_\alpha^d}}. \quad (3.19)$$

A massa efetiva M_α^d é determinada igualando o segundo termo da equação (3.19) e o termo originado da expansão em série de Taylor do cosseno em (3.16), resultando em,

$$M_\alpha^d = -\frac{2}{3} \frac{\hbar^2 (E_\alpha^{ME}(0))^2}{a^2 t^2 (1+d)^2 A_\alpha}. \quad (3.20)$$

Desta maneira, a densidade de estados é obtida através da equação de Drude como

$$D_\alpha^{EM} = \frac{2}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{M_\alpha^d}{2(E_\alpha^{ME}(k) - E_\alpha^{ME}(0))}}. \quad (3.21)$$

O cálculo da corrente através de barreiras Schottky é feita com o auxílio do formalismo de Landauer-Büttiker [77], dado por

$$I_l(\phi_c) = \frac{q}{\pi \hbar} \sum_\alpha \int_0^{E_\alpha} dE \frac{T_S(A_s)T_D(A_s)}{T_S(A_s) + T_D(A_s) - T_S(A_s)T_D(A_s)} [f(\eta_{\alpha,s}^l) - f(\eta_{\alpha,d}^l)] \quad (3.22)$$

$$(3.23)$$

onde $l = e, h$ é um rótulo para corrente de elétrons ou buracos, o somatório é referente a quantidade total de sub-bandas existentes no grafeno, $f(\eta)$ é a função de Fermi que depende do potencial no canal,

$$\eta_{\alpha, S(D)}^e = \frac{E - q\phi_c + E_{\alpha}^d(0) - qv_{S(D)}}{k_b T} \quad (3.24)$$

$$\eta_{\alpha, S(D)}^h = -\eta_{\alpha, S(D)}^e. \quad (3.25)$$

As transmissões $T_S(A_s)$ e $T_D(A_s)$ dependem da amplitude da barreira Schottky A_s , que para este modelo $A_s = -0.5\text{eV}$. As equações para as transmissões foram encontradas usando o método WKB através do procedimento publicado no trabalho dos físicos Wentzel, Kramers e Brillouin [78].

O potencial do canal é calculado de maneira auto-consistente através do conhecimento da carga total no canal, equação (3.3), e através do auxílio da densidade de estados e transmissão conforme,

$$Q(\phi_c) = \frac{q}{\pi\hbar} \sum_{\alpha} \int_0^{E_{\alpha}} dE D_{\alpha}^{EM} \left[\frac{T_S(2 - T_D)}{T^*} f(\eta_{\alpha, s}^l) - \frac{T_D(2 - T_S)}{T^*} f(\eta_{\alpha, d}^l) \right] \quad (3.26)$$

onde é considerado que dependência da barreira de Shottky está implícita nas transmissões, e também.

$$T^* = T_S + T_D - T_S T_D. \quad (3.27)$$

Para finalizar é importante ressaltar a semelhança do lado esquerdo da igualdade da equação (3.26) com a da equação (3.3), pois $q\Delta N_E = Q(\phi_c)$. A corrente é calculada após estas duas equações convergirem, pois assim ϕ_c é encontrado e substituído nas equações (3.24) e (3.25).

3.3 NEGF e Ab-Initio

A metodologia considerada nesta seção é o resumo das equações definidas no tópico de fundamentação teórica. Para a correta elaboração do procedimento numérico existe a necessidade do uso de funções de base para o hopping t_s entre os átomos do eletrodo e do canal, e de uma função de base para o orbital p_z dos carbonos. O cálculo destes valores, com e sem tensão mecânica, estão presentes em todo o formalismo numérico dentro das funções equilíbrio de Green conforme a descrição a seguir.

No formalismo de Green de não-equilíbrio foi apresentado a metodologia de Keldysh aplicado para a figura 2.9, onde foi derivada a equação da corrente para o acoplamento entre o eletrodo (S) e o canal. Contudo, uma equação idêntica pode ser obtida para o acoplamento entre canal e eletrodo (D), e por conservação da carga a corrente que flui do eletrodo (S) para o canal deve ser igual a do canal para o eletrodo (D), ou seja,

$$I_S = I_D. \quad (3.28)$$

Logo, basta usar a equação de corrente que flui entre eletrodo (S) para o canal, dada por,

$$I_S(E) = \frac{2q}{\pi\hbar} \int dE \{g_{1,1}^r(E)\Sigma_s^<(E) + g_{1,1}^<(E)\Sigma_s^a(E)\}, \quad (3.29)$$

para realizar o estudo do transporte. Na equação (3.29) as funções de green retardada e menor estão definidas para o primeiro átomo de carbono no canal, e para um átomo no eletrodo através dos termos de auto-energia avançada e menor. Porém, esta equação pode ser generalizada para todos os átomos que acoplam o eletrodo (S) ao canal ao longo do eixo \mathbf{y} , e para isto basta somar as correntes seguindo a lógica ilustrada na figura 3.6 abaixo. Ou seja, basta somar as correntes cuja a operação entre as matrizes no integrando da equação (3.29) possuam os rótulos (1, 1), (5, 5), (9, 9) até a quantidade máxima de átomos ao longo do eixo \mathbf{y} .

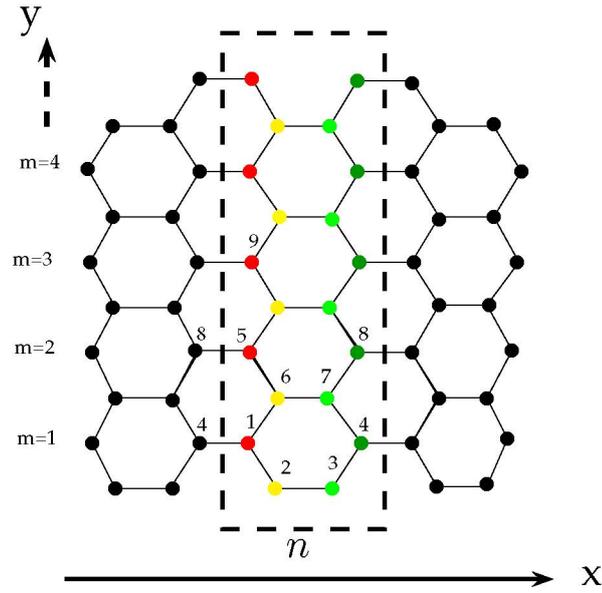


Figura 3.6: O retângulo ilustra o subsistema A acoplado ao eletrodo S seguindo a numeração apresentada. Esta numeração generaliza as funções de Green na equação de corrente (3.29), significando que os rótulos de $g_{5,5}^r(E)$, $g_{9,9}^r(E)$, ... devem ser também considerados.

As operações dentro do integrando da equação (3.29) são tratadas como matrizes porque para estar de acordo com o modelo semi-analítico é preciso que cada sub-sistema A e B, da figura 2.9, contenha 24 átomos ao longo do eixo \mathbf{y} . Os 24 átomos leva a formação de 24 sub-bandas, 12 para banda de condução e 12 para banda de valência. Desta forma as funções de Green retardada e menor, e as energias próprias menor e avançada são escritas como matrizes, com a matriz da função de Green retardada do sub-sistema A equacionado como,

$$\mathbf{g}_{A}^{r0}(E) = [\mathbf{E} - \mathbf{H}_c - \Sigma^r_S]^{-1}. \quad (3.30)$$

A matriz \mathbf{E} é diagonal e definido no início do modelo numérico por um vetor de energias espaçados pelo passo de energia ΔE . A diagonal da matriz \mathbf{E} é preenchida por um único elemento deste vetor energia para cada passo ΔE . O termo \mathbf{H}_c é escrito computacionalmente conforme a matriz (2.27), mas com os elementos β_{k_x} e γ_{k_x} calculadas conforme a equação 2.36 e diagonal principal dada pela equação

(2.44), conforme a matriz (3.31) para $m=2$.

$$\hat{\mathbf{H}}_c = \begin{pmatrix} E_{1\uparrow} & \beta_{k_x}^* & 0 & \gamma_{k_x} & 0 & \beta_{k_x}^* & 0 & 0 \\ \beta_{k_x} & E_{2\uparrow} & \gamma_{k_x}^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{k_x} & E_{3\uparrow} & \beta_{k_x}^* & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{k_x}^* & 0 & \beta_{k_x} & E_{4\uparrow} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_{5\uparrow} & \beta_{k_x}^* & 0 & \gamma_{k_x} \\ \beta_{k_x} & 0 & 0 & 0 & \beta_{k_x} & E_{6\uparrow} & \gamma_{k_x}^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{k_x}^* & 0 & \gamma_{k_x} & E_{7\uparrow} & \beta_{k_x}^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{k_x}^* & 0 & \beta_{k_x} & E_{8\uparrow} \end{pmatrix}_{4M \times 4M} \quad (3.31)$$

A matriz Σ_S é calculada conforme,

$$\Sigma_S = \mathbf{t}_s \mathbf{g}_S^r \mathbf{t}_s \quad (3.32)$$

onde as matrizes de hopping entre os átomos de carbono do canal com os do eletrodos seguem a lógica apresentada na figura 3.6. Para para $m=2$ na figura 3.6 tem-se,

$$\mathbf{t}_s = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -t_s & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t_s & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t_s \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t_s & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.33)$$

A matriz de Green retardada para o eletrodo (S) é diagonal conforme o hamiltoniano dado pela equação (2.48), ou seja, no caso da equação (3.32), para $m=2$, a matriz \mathbf{g}_S^r seria 8×8 com toda diagonal preenchida com o valor do potencial aplicado $qv_s + sb$,

com sb o valor da barreira da junção e ϵ um valor do vetor \mathbf{E} ,

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\epsilon - qv_s - sb} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\epsilon - qv_s - sb} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\epsilon - qv_s - sb} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\epsilon - qv_s - sb} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\epsilon - qv_s - sb} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\epsilon - qv_s - sb} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\epsilon - qv_s - sb} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\epsilon - qv_s - sb} \end{pmatrix}.$$

Como foi mostrado na seção 2.3, o sub-sistema A é acoplado ao B, que por sua vez fica acoplado ao eletrodo (D) através das equações,

$$\mathbf{g}_A^r(E) = \mathbf{g}_A^{r0}(E) + \mathbf{g}_A^r(E) \mathbf{t}_{AB} \mathbf{g}_B^{r0}(E) \mathbf{t}_{AB} \mathbf{g}_A^{r0}(E) \quad (3.34)$$

$$\mathbf{g}_A^r(E) = \mathbf{g}_A^{r0} [1 - \mathbf{t}_{AB} \mathbf{g}_B^{r0} \mathbf{t}_{AB} \mathbf{g}_A^{r0}]^{-1}. \quad (3.35)$$

onde $\mathbf{g}_A^{r0} = \mathbf{g}_B^{r0}$. De forma semelhante a função de Green menor também tem sua representação matricial dependente dos acoplamentos do eletrodo (D) ao sub-sistema B, dado pelas equações abaixo,

$$\mathbf{g}_A^<(E) = \mathbf{g}_A^r(E) \Sigma_S^< \mathbf{g}_A^{a0}(E) + \mathbf{g}_{AB}^<(E) \mathbf{t}_{AB} \mathbf{g}_A^{a0}(E), \quad (3.36)$$

onde \mathbf{g}_A^{a0} é a matriz de Green avançada, e $\mathbf{g}_{AB}^<$ é dado por,

$$\mathbf{g}_{AB}^<(E) = \mathbf{t}_{AB} \mathbf{g}_B^{r0}(E) \Sigma_D^< \mathbf{g}_B^{r0}(E). \quad (3.37)$$

As matrizes de Green avançadas são obtidas tomando o complexo conjugado das matrizes de green retardada. Substituindo a equação (3.37) em (3.36) a expressão para a matriz de Green menor no sub-sistema A sob acoplamento do sub-

sistema B fica equacionada por,

$$\mathbf{g}_A^<(E) = \mathbf{g}_A^r(E) [\Sigma_S^< + \mathbf{t}_{AB} \mathbf{g}_B^{r0}(E) \Sigma_D^< \mathbf{g}_B^{r0}(E) \mathbf{t}_{AB}] \mathbf{g}_A^a. \quad (3.38)$$

Para as matrizes de auto energia menor, $\Sigma_{S,D}^<$, faz-se uso da expressão (2.66), onde foi equacionando que,

$$\Sigma_S^<(E) = \mathbf{t}_s \mathbf{g}_S^<(E) \mathbf{t}_s \quad (3.39)$$

$$\Sigma_D^<(E) = \mathbf{t}_d \mathbf{g}_D^<(E) \mathbf{t}_d, \quad (3.40)$$

onde o rótulo usado $g_{0,0}^<$ foi substituído pelo rótulo (S) ou (D) para denotar que as matrizes de Green menores são referentes aos eletrodos. Substituindo a relação $\mathbf{g}_{S,D}^<(\mathbf{E}) = \mathbf{g}_{S,D}^a(\mathbf{E}) - \mathbf{g}_{S,D}^r(\mathbf{E})$, e sabendo que o hamiltoniano que modela os eletrodos é para elétrons livres, as equações (3.39) e (3.40) passam a ser multiplicadas pela função de Fermi,

$$\Sigma_S^<(\mathbf{E}) = f_S(E) [\mathbf{t}_s \mathbf{g}_S^a(\mathbf{E}) \mathbf{t}_s - \mathbf{t}_s \mathbf{g}_S^r(\mathbf{E}) \mathbf{t}_s] \quad (3.41)$$

$$\Sigma_D^<(\mathbf{E}) = f_D(E - qv_D) [\mathbf{t}_d \mathbf{g}_D^a(\mathbf{E}) \mathbf{t}_d - \mathbf{t}_s \mathbf{g}_D^r(\mathbf{E}) \mathbf{t}_d]. \quad (3.42)$$

A dependência da função de Fermi é fácil de ser observada quando o formalismo de Keldysh é aplicado para o elétron livre, ou seja, equação (B.6) do apêndice B. Como não há contorno a ser resolvido a média passa a depender somente da distribuição de cargas ρ_0 de condição de equilíbrio, que é calculada pela função de partição,

$$\rho = f_{S,D}(E) = \frac{\exp(\frac{-E_{S,D}}{k_B T})}{Tr[\exp(\frac{-E_{S,D}}{K_b T})]}. \quad (3.43)$$

Quando o traço na equação (3.43) é tomado considerando apenas a existência de elétrons nos eletrodos, ou seja, somar o denominador de 0 a 1, a função de Fermi torna-se um caso particular desta equação, e o resultado é a sua multiplicação à função de Green dos eletrodos. A equação de Fermi também deve estar escrita de

maneira matricial com todos os elementos da diagonal dados pela expressão,

$$f_{s,D}(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon - qv_{s,D}}{k_B T}\right)}, \quad (3.44)$$

onde ϵ é um dos elementos do vetor definido em \mathbf{E} .

O cálculo dos valores dos elementos t_s da matriz (3.33) foi realizado com o auxílio da integral dada pela equação (2.36), mas para materiais diferentes. O material escolhido para modelar os eletrodos é o níquel, e esta escolha é devido a grande resistência a corrosão, e robustez mecânica para ligações do tipo Ni-C. Porém, o problema é que para usar o níquel como eletrodo a integral (2.36) deve ser resolvida para orbitais s, p_x do carbono e $4s$ do níquel. Para tal, o valor de t_s foi encontrado usando o método de combinação de orbitais atômicos aplicando as etapas vistas na referência [58], mas para uma base da ligação σ do grafeno formada por orbitais hidrogenoides dado por,

$$\varphi_{2s}(r_i) = \sqrt{\frac{1}{32\pi r_0^3}} \left(2 - \frac{r_i}{r_0}\right) \quad (3.45)$$

$$\varphi_{2p_x}(r_i) = \sqrt{\frac{1}{16\pi r_0^3}} \frac{r}{r_0} \exp\left(-\frac{r_i}{2r_0}\right) \text{sen}(\theta) \cos(\phi), \quad (3.46)$$

e para orbital $4s$ do Níquel,

$$\varphi_{4s}(r_i) = \frac{1}{96} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} (24 - 36r_i + 12r_i^2 - r_i^3) 74,08 \exp\left(-\frac{r_i}{2}\right), \quad (3.47)$$

com r_0 o raio de Bohr nas equações (3.45) e (3.46). Aplicando a integral da equação (2.36), um valor de $t_s \approx -2.291\text{eV}$ é obtido, e $sb \approx -0.51\text{eV}$ é obtido para da equação (2.35). O valor do hopping $\mathbf{t}_{\mathbf{AB}}$ será descrito a seguir.

No caso de quando uma tensão mecânica é aplicada ao grafeno os valores dos parâmetros de hopping da matriz $\mathbf{t}_{\mathbf{AB}}$, e também os de hopping contidas no

hamiltoniano $\hat{\mathbf{H}}_c$, são alterados. Para captar o efeito deste fenômeno à corrente do dispositivo é necessário considerar o termo $\mathbf{V}_{\mathbf{AB}}$ somado à $\mathbf{h}_{A,i}$ na equação (2.32), ou seja,

$$\hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{iA}} = \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,A \rangle} \frac{Z_A}{4\pi\epsilon_0(R_A(1+d) - r_i)} + \frac{1}{2} \sum_{\langle A,B \rangle} \frac{Z_A \cdot Z_B}{4\pi\epsilon_0(R_A - R_B)(1+d)}$$

onde, conforme a figura 3.4, d é a distância relativa entre os átomos. Os números atômicos para o carbono são dados por $Z_A = Z_B = 6$, vindos de sua estrutura eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$ conforme descrito na seção 2.1. A tensão mecânica aplicada é modelada classicamente através da lei de Hooke, onde a energia potencial sentida pelas ligações entre átomos é dada pela expansão de segunda ordem em série de Taylor como,

$$T(R_{A,B}) = T(0) + \frac{dT}{dR_{A,B}} R_{A,B} + \frac{1}{2} \frac{d^2T}{dr_{A,B}^2} R_{A,B}^2. \quad (3.48)$$

O segundo termo da equação (3.4) é nulo porque a energia potencial no ponto em torno de $r = 0$ de equilíbrio é zero. Já a derivada total de segunda ordem no terceiro termo é a constante de elasticidade da lei de Hooke k_H , pois removendo o termo nulo da equação (3.41) a expressão resultante é a integral de,

$$F(R_{A,B}) = k_H R_{A,B}. \quad (3.49)$$

A constante de elasticidade pode ser calculada usando a constante de Poisson ν_g , como a usada no modelo semi-analítico, e o módulo de Young através da expressão,

$$k_H = \frac{1}{3} \left(\frac{Y}{1 - 2\nu_g} \right). \quad (3.50)$$

Desta forma, a energia potencial devido a uma tensão mecânica é equacionada como

$$T(R_{A,B}(1+d)) = \frac{1}{3} \left(\frac{Y}{1-2\nu_g} \right) (R_{A,B}(1+d))^2, \quad (3.51)$$

onde com o conhecimento da distância relativa d e da constante de Hooke k_H fica possível atribuir distâncias e tensões mecânicas diferentes entres os átomos da estrutura hexagonal. O módulo de Young usado foi retirado do ensaio de espectroscopia de Raman para uma folha de Grafeno publicada na referencia [79], onde o valor obtido foi de $Y = 2,4TPa$.

Reunindo todos estas considerações referente à tensão mecânica, o hamiltoniano $\hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{iA}}$ passa a ser reescrito como,

$$\hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{iA}}^d = \hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{iA}} + \frac{1}{3} \left(\frac{Y}{1-2\nu_g} \right) (R_{A,B}(1+d))^2 \quad (3.52)$$

com os novos parâmetros de hopping calculados conforme,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dr_1 \varphi_{i\uparrow}^*(1) \hat{\mathbf{h}}_{Ai} \varphi_{i\uparrow}(1) = t_{21} \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dr_i \varphi_{i\uparrow}^*(r_i) \hat{\mathbf{h}}_{iA}^d \varphi_{i\uparrow}(r_i) = t_{iA}. \quad (3.53)$$

Um ponto importante a ser destacado é que o valor de hopping do acoplamento entre os sub-sistemas A e B são iguais porque a ligação é entre carbonos, e o formato da matriz $\mathbf{t}_{\mathbf{AB}}$ é topologicamente igual à matriz (3.3), mas com elementos diferentes de t_s . A função para o orbital p_z é determinado forçando a diagonalização da matriz (2.27) através da função de base,

$$\varphi(r_i) = \sqrt{\frac{\lambda^5}{\pi}} \cos(\theta) \exp(-\lambda r_i) \quad (3.54)$$

onde é obtido um valor de $\lambda = 2.18$. Este mesmo orbital é usado para calcular u_{ij} e K_{ij} na equação de interação (2.42) com as integrais (2.39) e (2.41).

Conforme exposto até aqui, o cálculo da corrente depende basicamente das matrizes de Green retardada e avançada, onde as matrizes de energia própria menor e

avançada diferem basicamente devido a função de Fermi. As matrizes que envolvem o eletrodo (D) são obtidas de maneira análoga, pois os átomos são conectados seguindo a mesma lógica apresentada na figura 3.6. O último ponto a ser apresentado antes da exposição do diagrama em blocos é o cálculo da quantidade de portadores, $\langle n_{i\uparrow} \rangle$ e $\langle n \rangle_{exch}$, que entra na diagonal da matriz (3.31). Analisando as semelhanças entre as equações (B.29) e (3.38) pode-se concluir que a expressão (3.38) é a mesma expansão de (B.29), mas como só há dois sub-sistemas a matriz de Green menor do sub-sistema A acaba apresentando a forma exata vista na equação (3.38). Também como exposto na seção 2.3, o procedimento de Keldysh envolve a derivada no tempo do operador número, representada na comutação das médias na equação (2.59). Logo, é possível concluir que a quantidade total de portadores é dada por,

$$\langle n_i \rangle = N_e = \frac{1}{2\pi i} \int dE \mathbf{g}_{\mathbf{A}}^{\leq}(E). \quad (3.55)$$

A média de *exchange* é desprezada devido ao grafeno não apresentar sensibilidade magnética, a maioria dos artigos publicados nesta área usam o campo magnético em escala de Tesla para observar efeitos Hall [80]. Contudo, a equação (3.55) é uma funcional que depende novamente da quantidade de elétrons dentro do canal, que está implícito na equação (3.30) por \mathbf{H}_c , sendo necessário uma solução auto consistente conforme apresenta o diagrama em blocos da figura 3.6.

Os passos no diagrama são resumidos conforme: Inicializa as constantes essenciais para o modelo, o valor de hopping é calculado para uma distância relativa d definida, as amplitudes de interação entre elétrons também são calculadas nesta etapa. O próximo passo é definir um vetor de energia com valores separados por um passo ΔE , onde um valor específico deste vetor é colocado na diagonal de \mathbf{E} da equação (3.30). Com este mesmo valor de energia as quantidades menores $\mathbf{g}_{\mathbf{A}}^{\leq}$ e $\mathbf{g}_{\mathbf{B}}^{\leq}$ são calculadas e armazenadas até o último elemento do vetor de energia. Após o cálculo das matrizes menores para todo o vetor de energia, a próxima etapa é calcular as integrais de $\mathbf{g}_{\mathbf{A}}^{\leq}$ e $\mathbf{g}_{\mathbf{B}}^{\leq}$ para obter a quantidade total de cargas elétricas, e substituir o resultado na equação (3.4) para encontrar o valor do potencial ϕ_c .

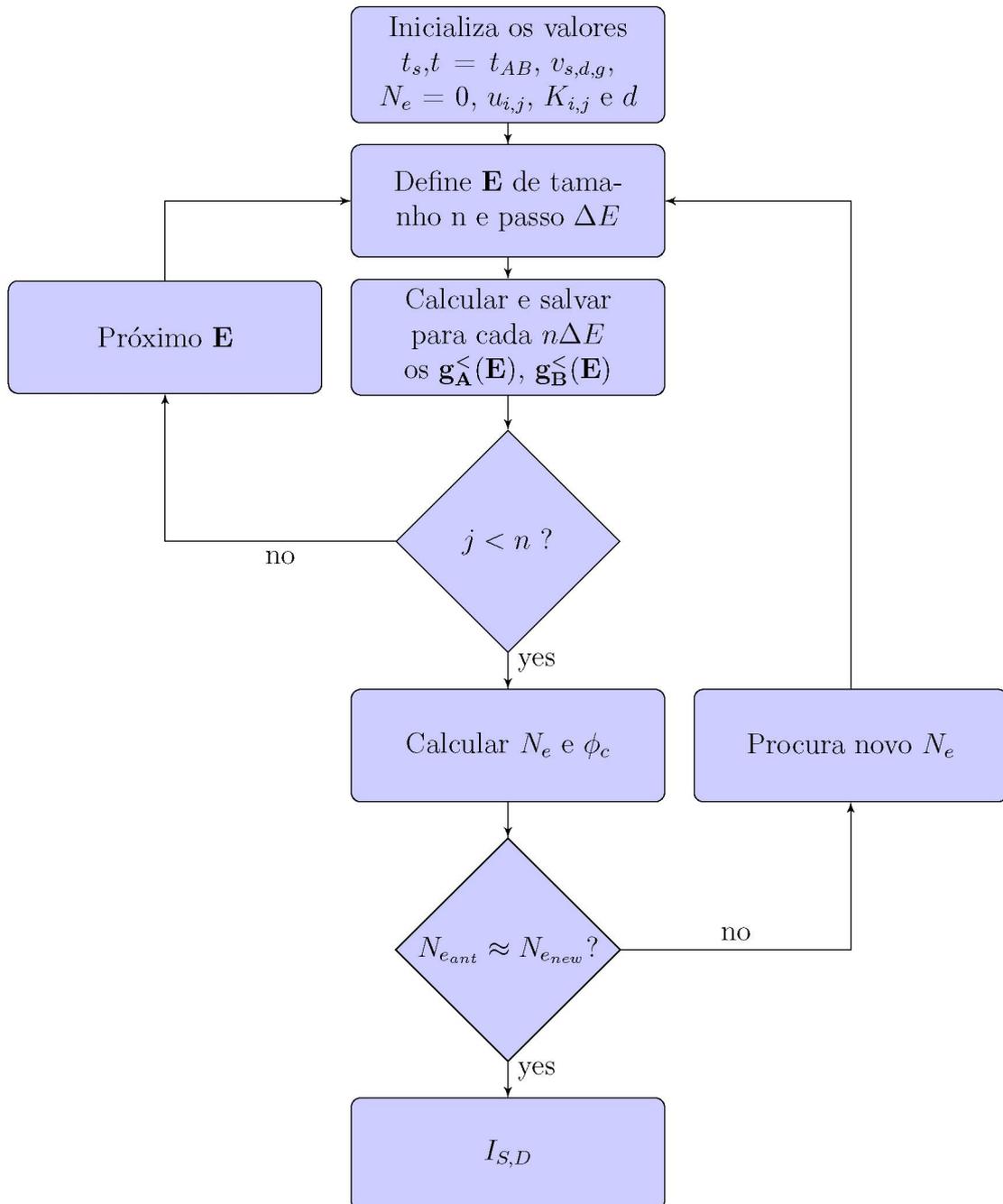


Figura 3.7: Fluxograma usado para calcular a corrente elétrica num transistor FET de grafeno

A quantidade de cargas calculada é substituída novamente no hamiltoniano \mathbf{H}_c , e todo o processo de cálculo das matrizes de Green realizada novamente. Após isso uma nova quantidades de carga é encontrada e comparada com quantidade de cargas anterior, e quando a diferença entre as cargas for aproximadamente nula o modelo converge e o potencial do canal corrigido. No capítulo 5 será apresentado os resultados obtidos com essa metodologia para diferentes tensões mecânicas, e também as comparações com os resultados obtidos pelo modelo semi-analítico.

Capítulo 4

Estudo da Gradual Constrição no Grafeno

É de consenso científico que parâmetros experimentais usados na produção do grafeno como, tamanho da amostra, características da borda, substrato e impurezas, produzem uma larga variedade de propriedades eletrônicas. Porém, o controle destes parâmetros em amostras pequenas é um desafio imenso, pois as suas ocorrências possuem um certo grau de imprevisibilidade que afetam igualmente as propriedades eletrônicas das amostras produzidas. O estudo teórico do impacto que as deformações tem no transporte podem auxiliar na redução da imprevisibilidade destas ocorrências.

Baseado nestes aspectos, o formalismo de não equilíbrio de Green será aplicado para estudar o transporte eletrônico num dispositivo de grafeno de contatos metálicos. O dispositivo será modelado considerando variações dos principais parâmetros que alteram a constrição como o ângulo, e largura do centro do canal. O modelo aqui apresentado tem uma característica diferente do apresentado no capítulo anterior, pois, para acomodar toda extensão da deformação, um espaço computacional maior precisa ser usado. Todo espaço computacional é separado em layers, onde as funções de Green de um respectivo layer carrega a informação do layer adjacente.

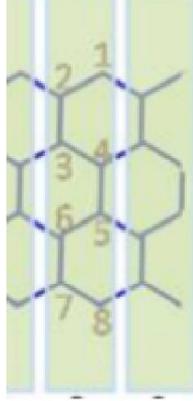


Figura 4.2: ilustração da disposição dos átomos em cada layer

eixo x e 32 átomos ao longo do eixo y . Devido à região de constrição, admite-se que os 32 primeiros layers de cada lado formam uma região de distorção de bandas (Bend Bending), e não são afetados pela constrição. Por este motivo, estes layers são considerados em equilíbrio térmico com os eletrodos. Os auto-valores e auto-vetores de cada layer são obtidos com a aplicação do hamiltoniano \hat{H} e a expansão linear de orbitais atômicos (LCAO) conforme a equação,

$$\sum_{\langle j\alpha \rangle} c_{j\alpha} \hat{H}_j p_{j\alpha} = \sum_{\langle j\alpha \rangle} (\epsilon_j) c_{j\alpha} p_{j\alpha}. \quad (4.1)$$

Na equação 4.1 os orbitais que formam a ligação σ foram desconsiderados por serem fortemente localizados e não contribuirão para o transporte eletrônico, e p_j é o orbital que forma a ligação π entre dois carbonos. Nesse caso, o somatório em α pode ser omitido, pois assume-se que existe apenas um orbital para cada átomo na posição j . Um detalhe importante a ser descrito é que o número inteiro j denota a discretização dos orbitais na direção y dos layers. Os coeficientes c_j são determinados através do uso da ortonormalidade dos orbitais entre átomos vizinhos, e para isso basta multiplicar a equação 4.1 pelo complexo conjugado $p_{j'}^*$ e integrar no espaço, formando a equação,

$$\sum_{\langle j'j \rangle} \left(\int dr p_{j'}^* \hat{H}_j p_j \right) c_j = \sum_{\langle j'j \rangle} \left(\int dr p_{j'}^* (\epsilon_j) p_j \right) c_j. \quad (4.2)$$

O hamiltoniano \hat{H} usado neste modelo depende somente do primeiro termo da equação 2.31 conforme

$$\hat{H}_j = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A}{R_A - r_j} - \mu_j, \quad (4.3)$$

onde μ_j é o potencial eletrostático nos átomos devido a presença de uma fonte externa acoplada aos eletrodos Source (D) e Drain (D). A equação 4.3 pode ser simplificada ao embutir os dois primeiros termos num único operador \hat{H}' conforme,

$$\hat{H}_j = \hat{H}'_j - \mu_j \hat{n}_j. \quad (4.4)$$

Usando estas considerações, a projeção mostrada na equação 4.2 pode ser reescrita como uma matriz, onde os elementos com $j \neq j'$ modelam o hopping entre átomos vizinhos no layer conforme,

$$\begin{pmatrix} \mu_1 - \epsilon_1 & \int dr p_1^* \hat{H}'_{12} p_2 & 0 & \cdots \\ \int dr p_2^* \hat{H}'_{21} p_1 & \mu_2 - \epsilon_2 & \int dr p_2^* \hat{H}'_{23} p_3 & \cdots \\ 0 & \int dr p_3^* \hat{H}'_{32} p_2 & \mu_3 - \epsilon_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

O valor do potencial eletrostático proveniente da fonte externa é constante em j na diagonal principal no layer, logo $\mu_j = \mu_{j+1}$.

A matriz 4.5 modela apenas um layer da figura 4.1, e este está acoplado à layers vizinhos tanto pela esquerda quanto pela direita. Assumindo, por exemplo, que os átomos numerados entre duas linhas brancas da figura 4.2 denotam o layer n , o layer $n + 1$ fica acoplado ao layer n respeitando a seguinte lógica: $(j, i) =$

$(1, 2), (4, 3), (5, 6), \dots$, com i sendo a discretização em \mathbf{y} do layer $n + 1$. Cada átomo do layer $n + 1$ cuja posição i esteja acoplado ao átomo j do layer n sugere que os átomos acoplados ao longo de i no layer $n + 1$ também sejam modelados por uma equação semelhante a 4.5. Desta forma, cada layer só está acoplado ao seu vizinho se existir uma energia de equilíbrio entre ambos, o que leva a adição, na equação de ambos os layers, de um novo termo também dependente dos orbitais atômicos. Então, assumindo i a variável que discretiza o eixo y do layer $n + 1$, e Γ_{ij} o novo termo de acoplamento energético, dois layers consecutivos do dispositivo da figura 4.1 passam a ser modelados pelo sistema de equações

$$\sum_j c_j \hat{H}_j p_j = \sum_j \epsilon_j c_j p_j + \sum_j \Gamma_{ij} c_j p_j \quad , \quad (4.6)$$

$$\sum_i c_i \hat{H}_i p_i = \sum_i \epsilon_i c_i p_i + \sum_i \Gamma_{ij} c_i p_i. \quad (4.7)$$

Caso os átomos não estejam acoplados segundo a lógica (j, i) , o termo Γ_{ij} é nulo, e as equações produzem auto-valores e auto-vetores exatamente iguais para seus respectivos layers. Aplicando o somatório em j na equação 4.7 e o somatório em i na equação (4.6), fica possível isolar $\Gamma_{ij} c_i p_i$ em qualquer uma das equações, resultando em,

$$\sum_{\langle ij \rangle} c_j \left(\hat{H}_{ij} - \epsilon_{ij} \right)_n p_j = \sum_{\langle ji \rangle} \left(\hat{H}_{ji} - \epsilon_{ji} \right)_{n+1} c_i p_i. \quad (4.8)$$

O lado esquerdo da equação 4.8 modela o layer n enquanto a do lado direito modela o layer $n + 1$, e elas não se anulam quando há rótulos cruzados nos somatórios de cada lado da equação. A consequência física é que os termos cruzados servem como um casamento de energia entre as bandas de energia de cada layer. Para observar matematicamente este comportamento basta, num processo semelhante à equação 4.2, realizar a projeção de p_j^* na equação 4.8, resultando em

$$\sum_{\langle ij \rangle} c_j \int dr p_j^* \left(\hat{H}_{ji} - \epsilon_{ji} \right)_n p_j = \sum_{\langle ij \rangle} \int dr p_j^* \left(\hat{H}_{ij} - \epsilon_{ij} \right)_{n+1} c_j p_i. \quad (4.9)$$

Os rótulos da equação 4.9 podem evoluir dentro dos somatórios de duas maneiras diferentes, onde a primeira é se $i = j$ em ambos os lados da equação, o que pode ser interpretado como uma repulsão energética entre os dois layer pois $(\mu_j)_n = (\mu_i)_{n+1}$. A segunda maneira é quando os rótulos são cruzados, sequência mostrada na equação 4.9, ou seja, $i = j$ no layer n e $i \neq j$ no layer $n + 1$. A consequência é a dependência dos auto-vetores no layer n com os do layer $n + 1$. Substituindo o operador \hat{H} pela equação 4.4 encontra-se a forma matricial de cada termo da igualdade 4.9 como,

$$[t]_{n+1} = \sum_{\langle ij \rangle} \int dr p_i^* \left(\hat{H}'_{ij} - \epsilon_{ij} \right)_{n+1} p_j \quad (4.10)$$

$$\mathbf{t}_{\mathbf{n}, \mathbf{n}+1} = \begin{pmatrix} 0 & -t & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & -t & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}, \quad (4.11)$$

$$[h]_n = \sum_{\langle ij \rangle} \int dr p_j^* \left(\hat{H}'_{ij} - \epsilon_{ij} \right)_L p_j + \sum_{\langle ij \rangle} \int dr p_j^* (\mu_j) p_j, \quad (4.12)$$

$$\mathbf{h}_{\mathbf{n},\mathbf{n}} = \begin{pmatrix} \mu_j & -t & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ -t & \mu_j & -t & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -t & \mu_j & -t & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -t & \mu_j & -t & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & -t & \mu_j & -t & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \epsilon & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}, \quad (4.14)$$

onde $[t]_{n,n+1}$ é a matriz de acoplamento do layer $n + 1$ ao layer n , e $[h]_{nn}$ é o Hamiltoniano do layer n isolado. A matriz $[E]$ é uma matriz diagonal advinda de ϵ_{ij} quando $i = j$.

4.2 Auto-vetores e Matriz de Green

Conforme exposto pela equação 4.9, os auto-vetores do layer n dependem do layer $n + 1$ através da expansão dos orbitais e suas constantes a determinar c_i , que matricialmente podem ser escritos através de um vetor como,

$$[c]_n = \mathbf{h}_{\mathbf{n},\mathbf{n}}^{-1} \mathbf{t}_{\mathbf{n},\mathbf{n}+1} [c]_{n+1}. \quad (4.15)$$

O conhecimento destes auto-vetores $[c]_n$ não é necessário devido ao formalismo de Green de não-equilíbrio ser uma técnica matricial que já fornece quantidades mensuráveis tais como, transmissão e corrente. Contudo, os auto-vetores podem auxiliar na construção de uma função de Green onde as propriedades físicas de um layer ficam salvas às informações do layer adjacente através da matriz $\mathbf{t}_{n,n+1}$. Esta característica assemelha-se a uma propriedade de memória advinda da causalidade da função de Green retardada, e pode ser aproveitada na modelagem de estruturas maiores.

Esta característica marcante da causalidade é observada na equação 4.15 quando, a grosso modo, a razão entre auto-vetores de layers diferentes são interpretados como progressão geométrica, de tal forma que o auto-vetor $[c]_n$ pode ser expandido como,

$$[c]_n = (\mathbf{1} + \mathbf{g}_{nn}\mathbf{t}_{n,n+1} + \mathbf{g}_{nn}\mathbf{t}_{n,n+1}\mathbf{g}_{nn}\mathbf{t}_{n,n+1} + \cdots) [c]_{n+1} \quad (4.16)$$

com $\mathbf{g}_{nn} = \mathbf{h}_{nn}^{-1}$ sendo a função de Green do layer n , e $\mathbf{h}_{nn}^{-1}\mathbf{t}_{n,n+1}$ a razão da progressão. De forma semelhante a expansão geométrica dos auto-vetores do layer $n + 1$ segue a mesma regra, porém este é dependente do layer $n + 2$ conforme,

$$[c]_{n+1} = (\mathbf{1} + \mathbf{g}_{n+1,n+1}\mathbf{t}_{n+1,n+2} + \mathbf{g}_{n+1,n+1}\mathbf{t}_{n+1,n+2}\mathbf{g}_{n+1,n+1}\mathbf{t}_{n+1,n+2} \cdots) [c]_{n+2} \quad (4.17)$$

Assim sendo, fica óbvio concluir que cada auto-vetor possui sua expansão em série geométrica, que partindo de $n = 0$ à $n = L$ formam um sistema de equações de séries infinitas,

$$[c]_0 = (\mathbf{1} + \mathbf{g}_{0,0}\mathbf{t}_{0,1} + \mathbf{g}_{0,0}\mathbf{t}_{0,1}\mathbf{g}_{0,0}\mathbf{t}_{0,1} + \cdots) [c]_1 \quad (4.18)$$

⋮

$$[c]_L = (\mathbf{1} + \mathbf{g}_{L,L}\mathbf{t}_{L,L+1} + \mathbf{g}_{L,L}\mathbf{t}_{L,L+1}\mathbf{g}_{L,L}\mathbf{t}_{L,L+1} + \cdots) [c]_{L+1}. \quad (4.19)$$

As quantidades $[c]_0$ e $[c]_{L+1}$, assim como $\mathbf{t}_{0,1}$ e $\mathbf{t}_{L,L+1}$ são respectivamente, os auto-

vetores e as matrizes de acoplamento entre os átomos do canal com os do eletrodo à esquerda (S) e à direita (D) do dispositivo, conforme ilustrado na figura 4.1. Note que cada auto-vetor de um respectivo layer pode ser substituído no seu anterior, por exemplo, $[c]_{n+3}$ pode ser substituído em $[c]_{n+2}$ e assim sucessivamente. Quando $[c]_1$, já contendo o efeito de todos os outros layers, for substituído na equação 4.19 o resultado é a composição das propriedades físicas de todos os layers em um único layer, com as matrizes de Green \mathbf{g}_{nn} e de acoplamento $\mathbf{t}_{n,n+1}$ formando um somatório expresso por,

$$\mathbf{g}_{nn} = \mathbf{g}_{nn}^{\text{rL}} + \sum_{\langle op \rangle} \mathbf{g}_{no}^{\text{rL}} \mathbf{t}_{op} \mathbf{g}_{in}. \quad (4.20)$$

A equação 4.20 é conhecida como série de Dyson, onde \mathbf{g}^{rL} se refere à matriz de Green retardada que acopla os layers à esquerda, ou seja, partindo de $n = 0$, o cálculo na matriz \mathbf{g}_{11} depende das informações de \mathbf{g}_{00} , e assim sucessivamente.

Seguindo este mesmo procedimento, também é possível definir uma série de Dyson que salva as informações dos layers conectados à direita, ou seja, partindo do eletrodo (D) onde $n = L + 1$,

$$\mathbf{g}_{nn} = \mathbf{g}_{nn}^{\text{rD}} + \sum_{\langle op \rangle} \mathbf{g}_{no} \mathbf{t}_{op} \mathbf{g}_{pn}^{\text{rD}}. \quad (4.21)$$

Com todas as informações da estrutura concentradas num único layer o formalismo descrito no tópico 2.3 pode ser aplicado normalmente para o cálculo do transporte de carga.

4.3 Construção do Modelo

A construção do modelo numérico é feito através das equações de Dyson (4.20) e (4.21), e o primeiro passo é considerar o acoplamento do eletrodo (S), com $n = 0$, ao layer $n = 1$ à esquerda. Então, basta expandir o somatório da equação (4.20) conforme,

$$\mathbf{g}_{11} = \mathbf{g}_{11}^{\text{rL}} + \mathbf{g}_{01}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{00}\mathbf{g}_{01} + \mathbf{g}_{10}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{01}\mathbf{g}_{11} + \mathbf{g}_{11}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{10}\mathbf{g}_{01} + \mathbf{g}_{11}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{11}\mathbf{g}_{11}. \quad (4.22)$$

Observe que o segundo e último termo da equação (4.22) são nulos porque as matrizes \mathbf{t}_{00} e \mathbf{t}_{11} não modelam acoplamento entre layers, esta matriz só não é nula nos casos \mathbf{t}_{01} e \mathbf{t}_{10} . O terceiro termo também é nulo, mas devido ao termo $\mathbf{g}_{10}^{\text{rL}}$ não ser uma matriz de Green de um layer, ou seja, só não seria nulo caso os rótulos fossem iguais como no caso do quarto termo. Nesse sentido, a equação (4.22) fica simplificada ao primeiro e ao quarto termo somente conforme,

$$\mathbf{g}_{11} = \mathbf{g}_{11}^{\text{rL}} + \mathbf{g}_{11}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{10}\mathbf{g}_{01}, \quad (4.23)$$

entretanto, a equação (4.23) é dependente do termo \mathbf{g}_{01} que pode ser expandida novamente em série de Dyson, o que resulta em,

$$\mathbf{g}_{01} = \mathbf{g}_{01}^{\text{rL}} + \mathbf{g}_{00}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{00}\mathbf{g}_{01} + \mathbf{g}_{00}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{01}\mathbf{g}_{11} + \mathbf{g}_{01}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{01}\mathbf{g}_{01} + \mathbf{g}_{01}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{11}\mathbf{g}_{11}. \quad (4.24)$$

Pelas mesmas razões que levaram ao cancelamento dos termos descritos na equação (4.22) as matrizes \mathbf{t}_{00} , $\mathbf{g}_{01}^{\text{rL}}$ são nulas, o que simplifica a equação (4.24) para,

$$\mathbf{g}_{01} = \mathbf{g}_{00}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{01}\mathbf{g}_{11}. \quad (4.25)$$

Ao substituir a equação (4.25) na equação (4.23) o resultado é uma matriz de Green exata,

$$\mathbf{g}_{11} = \mathbf{g}_{11}^{\text{rL}} + \mathbf{g}_{11}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{10} (\mathbf{g}_{00}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{01}\mathbf{g}_{11}) \quad (4.26)$$

$$((\mathbf{E} - \mathbf{h}_{11}) - \mathbf{t}_{10}\mathbf{g}_{00}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{01}) \mathbf{g}_{11} = \hat{\mathbf{1}} \quad (4.27)$$

onde foi usado a relação $(\mathbf{g}_{11}^{\text{rL}})^{-1} = (\mathbf{E} - \mathbf{h}_{11})$, e $\mathbf{g}_{00}^{\text{rL}}$ a matriz de Green do eletrodo. Definindo a matriz Σ_{10} que descreve o acoplamento energético entre eletrodo (S)Source e o primeiro layer $n = 1$, a equação (4.27) fica,

$$((\mathbf{E} - \mathbf{h}_{11}) - \Sigma_{10}) \mathbf{g}_{11} = \hat{\mathbf{1}} \quad (4.28)$$

$$\Sigma_{10} = \mathbf{t}_{10} \mathbf{g}_{00}^{\text{rL}} \mathbf{t}_{01} \quad . \quad (4.29)$$

Seguindo os mesmos procedimentos, porém considerando conexões à direita, equação (4.21), a matriz de Green do layer $n = L$ fica determinado como

$$((\mathbf{E} - \mathbf{h}_{\text{LL}}) - \Sigma_{\text{L,L+1}}) \mathbf{g}_{\text{LL}} = \hat{\mathbf{1}} \quad (4.30)$$

$$\Sigma_{\text{L,L+1}} = \mathbf{t}_{\text{L,L+1}} \mathbf{g}_{\text{L+1,L+1}}^{\text{rL}} \mathbf{t}_{\text{L+1,L}} \quad . \quad (4.31)$$

As matrizes de Green \mathbf{g}_{00} e $\mathbf{g}_{\text{L+1,L+1}}$ dependem das características dos eletrodos, onde a maneira de determiná-las é considera-los grandes o suficiente para tratar os elétrons como livres. Desta forma, os eletrodos são definidos como estruturas periódicas perfeitas também separadas em layers como a figura 4.1, mas com a característica de que cada layer são exatamente iguais tanto à esquerda quanto à direita, e isto possibilita encontrar estas matrizes recursivamente como,

$$\mathbf{g}_{00}^{\text{Sr}} = ((\mathbf{E} - \mathbf{h}_{11}) - \mathbf{t}_{10} \mathbf{g}_{00}^{\text{Sr}} \mathbf{t}_{01})^{-1}, \quad (4.32)$$

$$\mathbf{g}_{\text{L+1,L+1}}^{\text{Dr}} = ((\mathbf{E} - \mathbf{h}_{\text{LL}}) - \mathbf{t}_{\text{L,L+1}} \mathbf{g}_{\text{L+1,L+1}}^{\text{Dr}} \mathbf{t}_{\text{L+1,L}})^{-1}. \quad (4.33)$$

As matrizes \mathbf{h}_{11} , \mathbf{h}_{LL} , \mathbf{t}_{10} e $\mathbf{t}_{\text{L,L+1}}$ podem ser as mesmas usadas no grafeno, equações (4.11) e (4.13), justamente devido às dimensões dos eletrodos, ou seja, não fará

diferença adicionar um layer de grafeno aos milhões de átomos existentes nos metais.

Após a convergência das equações (4.32) e (4.33), o próximo passo é aplicar as equações (4.29) e (4.31) para encontrar $\mathbf{g}_{11}^{\text{rL}}$ e $\mathbf{g}_{\text{LL}}^{\text{rD}}$, e por sua vez usar os resultados para encontrar $\mathbf{g}_{22}^{\text{rL}}$ partindo de (S) e $\mathbf{g}_{159,159}^{\text{rD}}$ partindo de (D). Nesse sentido, um procedimento iterativo onde o layer atual depende do layer anterior é construído até o layer central do canal com a sequência de equações,

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_{2,2}^{\text{rL}} &= ((\mathbf{E} - \mathbf{h}_{2,2}) - \mathbf{t}_{2,1}\mathbf{g}_{1,1}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{1,2})^{-1}, \\ &\vdots \\ \mathbf{g}_{47,47}^{\text{rL}} &= (\mathbf{E} - \mathbf{h}_{47,47} - \mathbf{t}_{47,46}\mathbf{g}_{46,46}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{46,47})^{-1} \end{aligned} \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_{159,159}^{\text{rD}} &= ((\mathbf{E} - \mathbf{h}_{159,159}) - \mathbf{t}_{159,160}\mathbf{g}_{160,160}^{\text{rD}}\mathbf{t}_{160,159})^{-1}, \\ &\vdots \\ \mathbf{g}_{49,49}^{\text{rD}} &= (\mathbf{E} - \mathbf{h}_{49,49} - \mathbf{t}_{49,50}\mathbf{g}_{50,50}^{\text{rD}}\mathbf{t}_{50,49}). \end{aligned} \quad (4.35)$$

Quando $n = 48$ o dispositivo fica separado em dois sub-sistemas como o discutido no tópico 2.3, mas com os efeitos de todos os layers anteriores concentrados num único através das matrizes de acoplamento Σ_{S} e Σ_{D} conforme,

$$\mathbf{g}_{48,48}^{\text{rL}} = (\mathbf{E} - \mathbf{h}_{48,48} - \Sigma_{\text{S}} - \Sigma_{\text{D}})^{-1}, \quad (4.36)$$

$$\Sigma_{\text{D}} = \mathbf{t}_{48,49}\mathbf{g}_{49,49}^{\text{rD}}\mathbf{t}_{49,48}, \quad (4.37)$$

$$\Sigma_{\text{S}} = \mathbf{t}_{47,48}\mathbf{g}_{47,47}^{\text{rL}}\mathbf{t}_{48,47}. \quad (4.38)$$

As matrizes essenciais para o cálculo da corrente como, matrizes de Green menor e avançada, energias de contatos menores e avançadas, seguem a metodologia descrita no tópico 2.3.

As informações referentes à constrição da geometria do dispositivo da figura 4.1 é feito alterando as matrizes (4.13) e (4.11), onde elimina-se ligações atômicas através de uma equação de erro que depende de uma equação de reta de inclinação θ com o eixo y ,

$$\Delta y = \operatorname{tg}(90^\circ - \theta) \frac{n}{L} \Delta x + \frac{\mathbf{w}}{2} \quad (4.39)$$

$$e = \frac{n}{L} \Delta x_a - \Delta x \quad (4.40)$$

Vale a pena ressaltar que a equação (4.39) modela a metade superior do dispositivo, onde Δx é o tamanho de cada layer e $\frac{n}{L}$ é a discretização do eixo x . A simetria da estrutura permite obter as ligações eliminadas da parte inferior através da rotação em 180° da equação (4.39) ao redor do eixo x . A posição de cada átomo nos eixos x e y são conhecidos devido a discretização espacial do modelo, logo, para cada layer existe um átomo com uma posição Δx_a correspondente à uma posição Δy . Substituindo o valor de Δy na equação (4.39) produzirá como resultado um valor Δx maior ou menor do que Δx_a do layer em questão. A magnitude desta diferença é determinada pela equação erro (4.40), onde, se esse for negativo significa que o átomo está dentro do cone de constrição (região sem átomos na figura 4.1), e esta ligação é removida das matrizes através da nulidade de t . Caso contrário, o átomo permanece nas matrizes e não existe ligação para ser removida. Este procedimento é realizado toda vez que a matriz de Green do layer é calculada, pois as matrizes h_{nn} , $t_{n,n+1}$, $t_{n-1,n}$ e seus respectivos complexos conjugados devem estar com as respectivas ligações removidas.

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo é apresentado alguns dos resultados obtidos com o formalismo de não equilíbrio de Green, onde no primeiro tópico é demonstrado as curvas obtidas para o estudo do efeito de tensão mecânica num transistor de efeito de campo. No segundo tópico é apresentado os resultados obtidos para a estrutura da figura 4.1.

5.1 Resultados com Tensão Mecânica

Com o formalismo de não equilíbrio de Green foram produzidos resultados para um FET que apresenta um canal composto por 24 átomos ao longo do eixo y e dois sub-sistemas conectados como o da figura 2.9. A temperatura de operação para todas as curvas simuladas foi de $25^\circ C$, ou $k_B T = 25 meV$. A capacitância inicial entre gate e canal foi calculada usando a fórmula,

$$C_g = \frac{5.5510^{-11} \epsilon_r \epsilon_0}{\log_{10} \left(3, 81 \frac{l_{ox}}{0,8W} \right)} \quad (5.1)$$

onde $\epsilon_r = 3,9$, é a constante dielétrica do dióxido de silício, $l_{ox} = 3nm$ a espessura do dielétrico e $w = 5nm$ a largura do do canal. Para observar a potencial aplicação deste dispositivo como um sensor foram plotadas a carga total $qN_e = Q(C)$ no canal em função das tensões aplicadas para dois casos. O primeiro foi o cálculo das cargas

considerando os valores de hopping e de sítio ($sb = -0.51eV$) entre eletrodo e canal calculado conforme descrito na seção 3.3, e o segundo caso foi alteração manual do valor de $sb = -0.51eV$ para $sb = 0.51eV$ na tentativa de forçar uma barreira ôhmica como a realizada na referência [81]. A figura 5.1 abaixo mostra estes resultados, onde estão plotados a carga total no canal em função das tensões de gate v_g e da tensão de dreno v_D . Nas curvas 5.1a) e 5.1b) são plotados os resultados para a

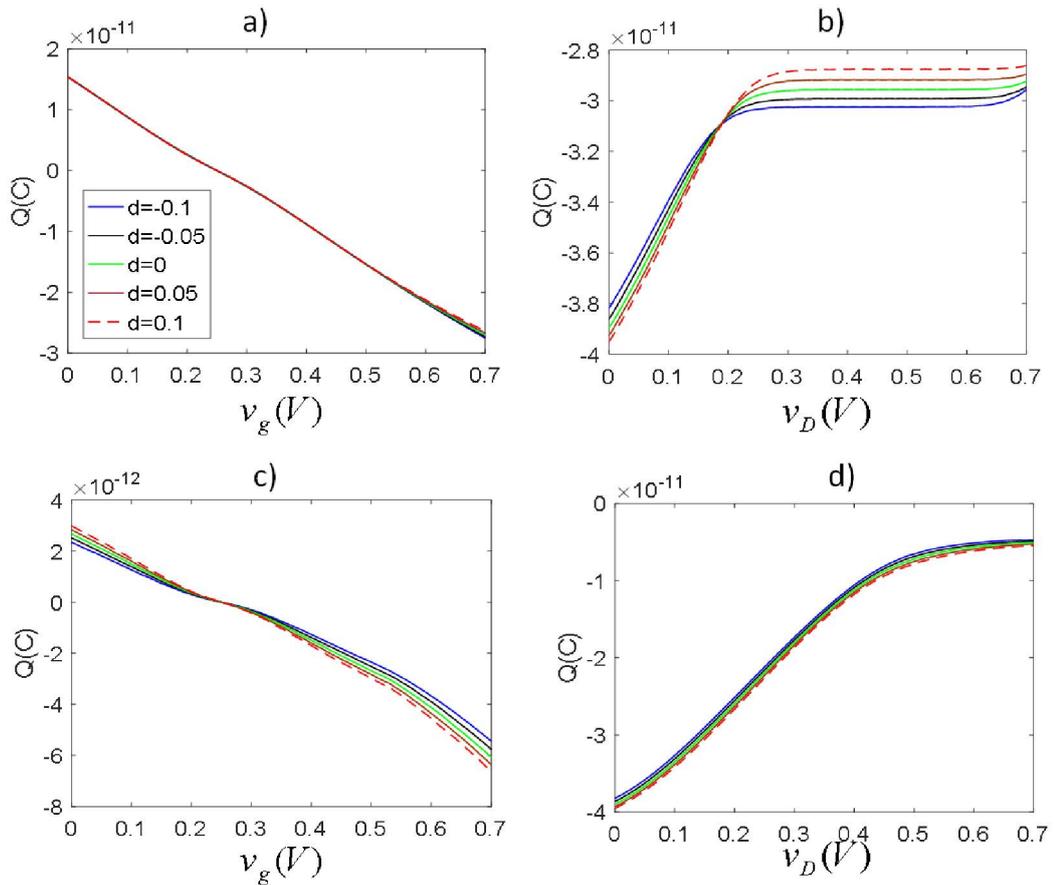


Figura 5.1: Carga total no canal $qN_e = Q(C)$ em função das tensões de gate v_g e de dreno v_D . Em a) e b) está plotado os resultados para a alteração da altura da barreira de contato entre canal e eletrodo. Em c) e d) estão plotados os resultados para a barreira calculada conforme a seção 3.3.

barreira ôhmica manualmente setada para várias distâncias relativas, enquanto que as curvas 5.1c) e 5.1d) mostram os resultados para o cálculo conforme descrito na seção 3.3 de uma junção Shottky, também para vários casos de distância relativa.

Como se pode observar nas figuras 5.1a) e 5.1c), existe uma considerável diferença no armazenamento da carga para os dois gêneros de junções. Mas o que chama a atenção é que na figura 5.1a) a presença de uma tensão mecânica na junção tipo ôhmica mantém a capacitância entre gate e canal praticamente constante, mesmo se a tensão de gate for variada. Já na figura 5.1b), para o caso da variação das tensões de dreno, a junção ôhmica proporciona uma sensível variação da capacitância com o acúmulo de cargas no canal, que na presença de uma tensão mecânica uma apreciável variação da capacitância também aparece. Estas características observadas nas figuras 5.1a) e 5.1b) fazem sentido, pois o custo de uma capacitância de gate constante é o fluxo contínuo de elétrons, sem um enorme acúmulo de cargas no canal. Este tipo de comportamento torna os contatos ôhmicos extremamente atrativos para a aplicação do FET como um sensor de toque justamente porque num circuito integrado o controle é feito no gate, e uma capacitância livre de interações devido as outras junções permite essa aplicação. O transporte é muito próximo ao balístico, qualquer oscilação nas curvas é advinda do termo de interação entre elétrons adicionada na equação (2.44).

Tendo em vista que a construção de contatos ôhmicos ainda é um desafio em junções metal semiconductor feito de grafeno, uma análise dos efeitos de contatos Shottky merece atenção. A figura 5.1c) mostra que, ao contrário da junção ôhmica, a capacitância de gate varia consideravelmente, o que implica num acúmulo de cargas no canal devido aos contatos Shottky funcionarem como uma armadilha para os elétrons. A barreira Shottky dificulta o fluxo de cargas para o eletrodo, e leva ao acúmulo de cargas no canal produzir uma relação constante entre a tensão de gate em função da tensão no canal, como mostra a figura 5.2c). Esta característica dificulta o fluxo de cargas em direção aos eletrodos e, conseqüentemente, aumenta a capacitância da junção. Esta característica é observada na figura 5.2d), onde a tensão do canal é muito maior que na junção ôhmica observada na figura 5.2c). Outro aspecto importante é que uma tensão maior no canal numa barreira Shottky atrapalha a alteração da capacitância vinda da tensão mecânica, ou seja, as capa-

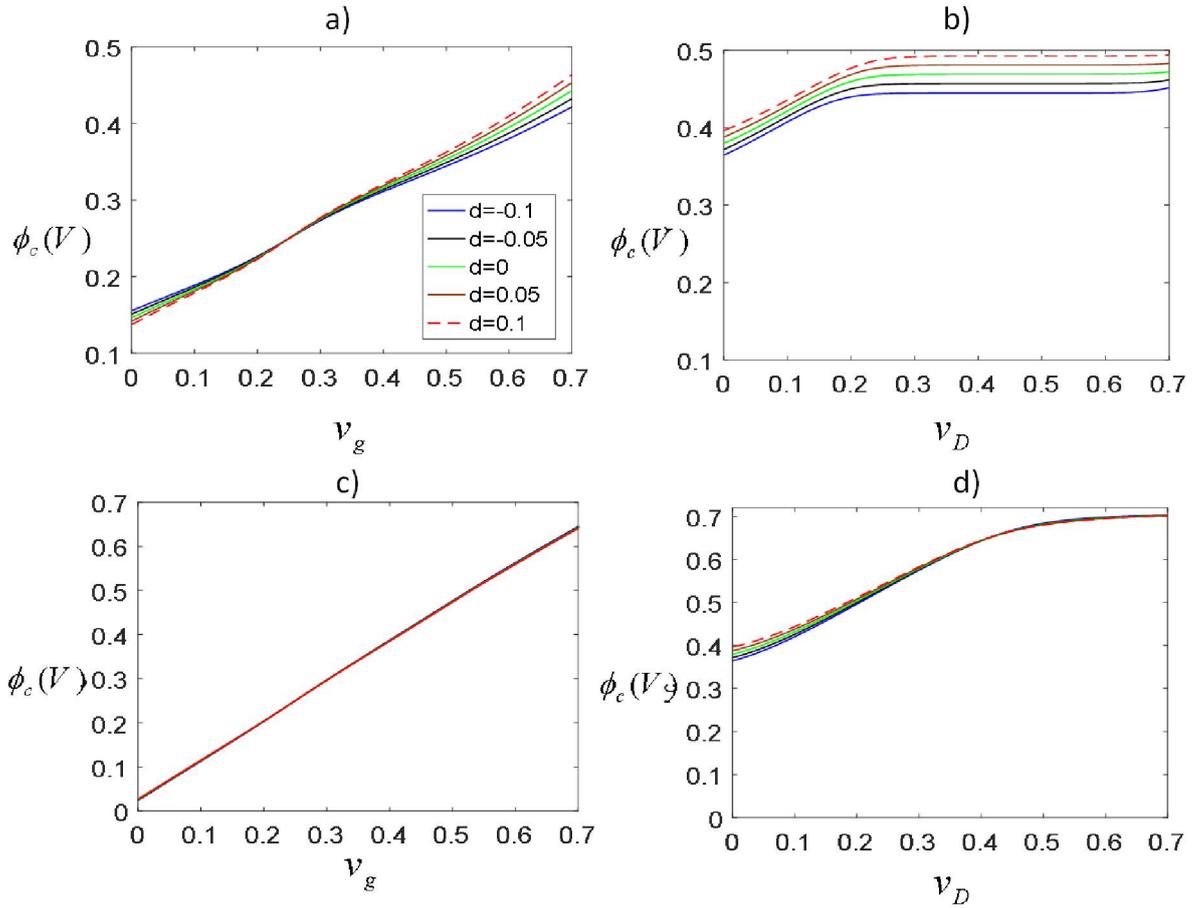


Figura 5.2: Tensão ϕ_c no canal em função das tensões de gate v_g e de dreno v_{ds} . Nas figuras a) e b) é apresentado os resultados para a alteração da altura da barreira de contato entre canal e eletrodo $sb = 0,51eV$, e na figura b) os resultados para a barreira calculada conforme a seção 3.3, $sb = -0,51eV$

citâncias parasitas são da mesma ordem de grandeza ou maiores, como mostra a figura 5.1d).

Com a barreira Schottky podendo mascarar os efeitos de tensão mecânica, é importante analisar as curvas de corrente de dreno para esta junção. Este aspecto é uma característica muito estudada pelo laboratório de nanoeletrônica da UPMC, e desta forma, para saber se o modelo semi-analítico captura os efeitos de tensão mecânica no canal numa barreira Schottky, foi proposto a comparação entre os modelos da seguinte forma. O primeiro passo foi comparar as bandas de energias produzidas pela equação (3.8) com as obtidas pela diagonalização da matriz (2.7)

considerando segundos vizinhos. Para o cálculo do hopping na diagonalização da matriz (2.7) foi usando o orbital da equação (3.54), onde as integrais foram feitas com o auxílio da função `integrate` do matlab, e resultou aproximadamente $t \approx -2.67\text{eV}$ para primeiros vizinhos e $t \approx -0.1\text{eV}$ para segundos vizinhos. A figura 5.3 ilustra

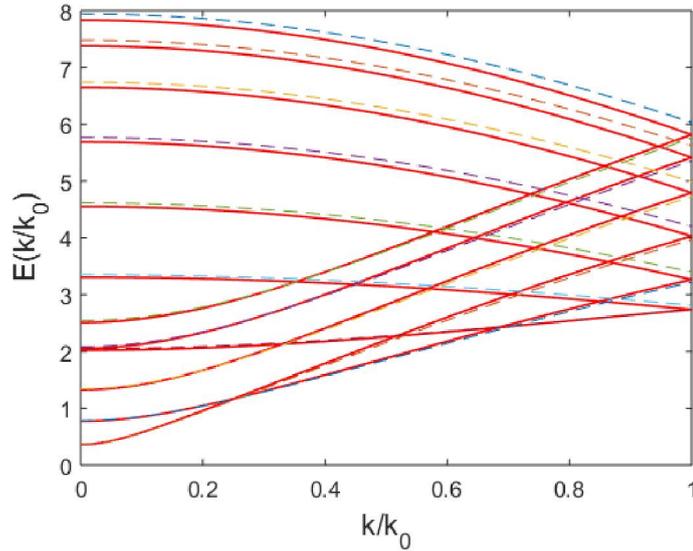


Figura 5.3: Bandas de energia para 12 de carbono ao longo do eixo \mathbf{y} . As linhas tracejadas são oriundas da equação (3.8), enquanto que as contínuas são devido diagonalização da matriz (3.8)

as semelhanças entre os dois modelos para as bandas, onde curvas tracejadas são produzidas pela equação (3.8), enquanto que as linhas sólidas são oriundas da diagonalização da matriz (2.7). Como se pode observar o acoplamento de segundos vizinhos leva a uma pequena variação em energia somente para as bandas superiores, mantendo as três primeiras bandas praticamente iguais. Esta característica permite concluir que o modelo para primeiros vizinhos usado no modelo compacto é suficiente para descrever as propriedades elétricas do transporte.

Outra comparação foi referente à densidade de estados, que no modelo semi-analítico é equacionando através do modelo de Drude usando a expansão em série de Taylor na primeira sub-banda da curva de dispersão, enquanto que no modelo de não equilíbrio de Green todas as sub-bandas são consideradas no cálculo. A diferença entre os dois modelos pode ser vista pela figura 5.4, onde a curva 5.4.a)

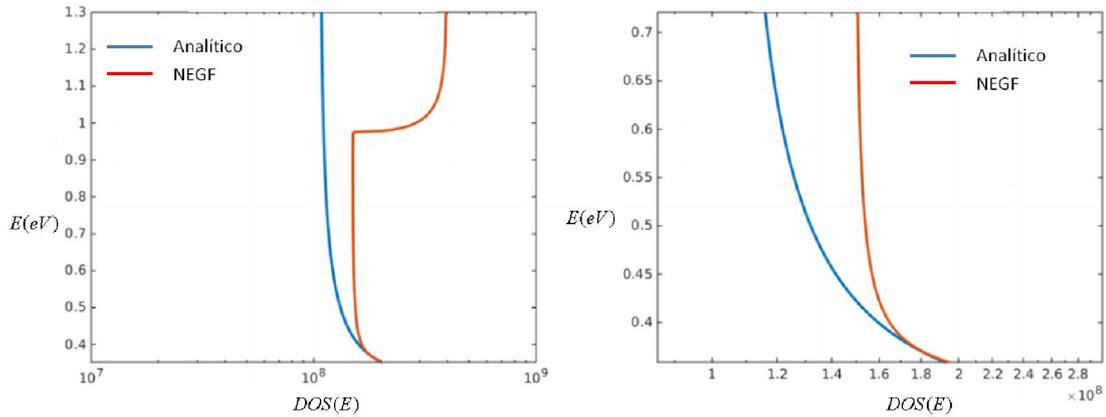


Figura 5.4: Densidade de Estados do grafeno obtidos pelo modelo semi-analítico (Curva em azul) e pelo Formalismo de Green de Não-Equilíbrio (Curva em Vermelho).

confirma que os modelos são semelhantes próximo ao ponto de mínimo da banda de condução. Contudo, próximo a energia de $1eV$ o formalismo de Green começa a capturar o efeito da segunda banda, enquanto que a usada no modelo semi-analítico segue crescendo exponencialmente. A figura 5.4.b) mostra com maior aproximação a região de equivalência dos modelos.

Sendo as bandas de energias e as densidades de estados equivalentes, na região de mínimo da banda de condução, o próximo passo é obter curvas de corrente para o transistor FET sobre efeito de tensão mecânica. Como foi descrito no tópico 3.2, o formalismo semi-analítico considera uma variação do hopping linearmente dependente do parâmetro S_t , que no modelo de bandas, essencial para determinar a densidade de estados, aparece no termo A_α , deixando o valor do gap de energia variando linearmente com a distância relativa. A figura 5.5 ilustra este comportamento em função da distância relativa. Desta forma, para comparar os dois modelos foi proposto analisar as curvas de corrente para quatro distâncias relativas, dentre estas o ponto de máximo, observado pelo ponto amarelo da figura 5.5, a ausência de deformação relativa observado no ponto azul, e os casos de uma distâncias relativas próximas, ilustradas pelos pontos verde e vermelho. Os resultados obtidos são mostrados na figura 6.1, onde em a) estão plotadas correntes de canal em função

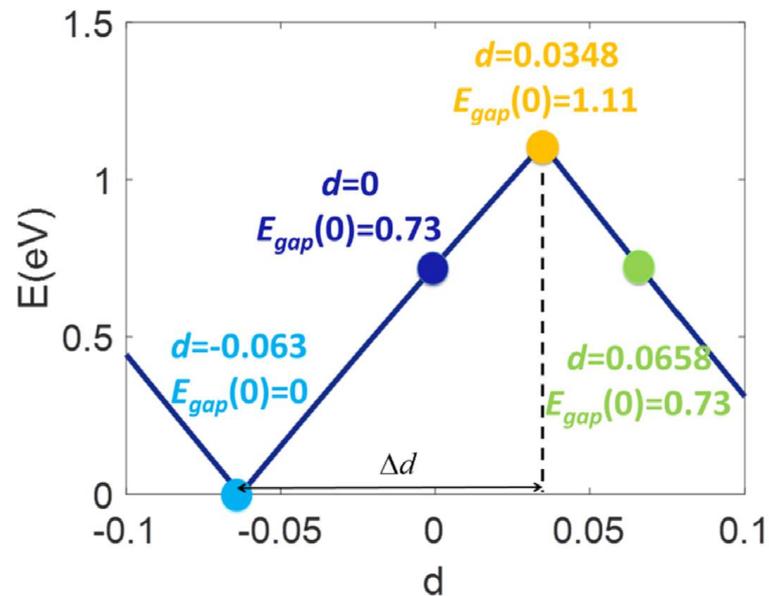


Figura 5.5: Variação do gap em função da distância relativa para o modelo semi-analítico

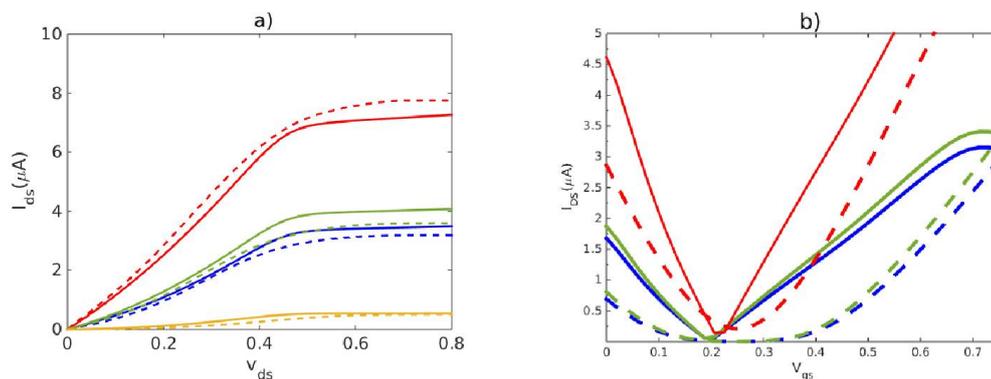


Figura 5.6: Curvas de corrente para diferentes distâncias relativas. Figura a) Corrente no canal em função da tensão entre fonte (S) e dreno (D). Figura b) Corrente no canal em função do potencial de gate. As curvas em azul, verde, amarelo e vermelho são para $d = 0$, $d = 0.068$, $d = 0.0348$ e $d = 0.08$, respectivamente

da tensão entre fonte (S) e dreno (D), enquanto que em b) estão plotadas corrente de canal em função da tensão de gate. As curvas tracejadas foram obtidas pelo modelo semi-analítico, enquanto que as curvas contínuas através do método de não equilíbrio de Green. As distâncias relativas para cada cor são mostradas na figura 6.1. Como se observa, ao variar a distância relativa, pode-se notar pouca diferença entre o modelo analítico e o baseado em NEGF, o que significa que o modelo compacto captura de forma correta as principais características físicas envolvidas numa tensão mecânica aplicada nos nanoribbons do canal do FET. Chama-se a atenção para a distância relativa $d = 0.034$, em que em ambos os modelos apareceu uma diferença no nível de corrente. Isto se deve ao tipo de contato Shottky entre os eletrodos e o canal, que no caso do modelo semi-analítico foi setado com um potencial que é nulo no centro do canal do dispositivo que cresce exponencialmente até atingir $sb = (-0.5 + v_{S,D})eV$ nos contatos. No modelo NEGF, além de existir o valor de barreira Schottky de $sb \approx -0,51eV$, também há o valor de acoplamento, mas ambas tratadas átomo a átomo entre os eletrodos, característica essa não considerada no modelo semi-analítico. A figura 5.7 ilustra estas diferenças tanto para variações de tensão de dreno quanto de gate.

Nas curvas observadas ena figura 5.6b) estão plotadas as curvas de corrente em função da tensão de gate, para uma tensão fixa de dreno de $v_d = 0.75V$. Os resultados apontam que a presença de tensão mecânica altera a forma com o qual o FET entra em saturação quando uma tensão de gate é aplicada. Contudo, no modelo NEGF, pode-se notar que ao contrário do apresentado pelo modelo semi-analítico, o FET responde mais rapidamente à variações de gate. Isto deve-se principalmente ao termo de interação entre elétrons que derruba levemente o valor do gap do grafeno, e também devido às diferenças em modelar os contatos em cada modelo. No modelo semi-analítico os contatos não são tratados átomo a átomo, mas sim como uma barreira refletiva. Contudo, este modelo compacto é capaz de descrever com uma boa precisão as respostas em corrente de uma junção Shottky.

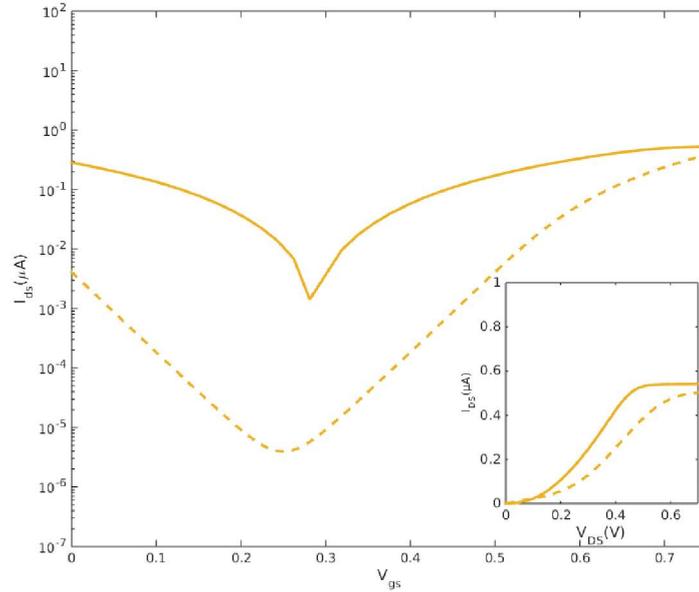


Figura 5.7: Curva da corrente do Dreno em função da tensão de gate em escala log. No gráfico menor é a apresentada a corrente de dreno em função da tensão de dreno. Ambos os gráficos são para a distância relativa $d = 0.0348$

5.2 Resultados Para o Grafeno com Constrição

Foram produzidos resultados para a estrutura da figura 4.1, onde para tal foi considerando a temperatura $T = 4,2K$. Os resultados contemplam primeiro uma análise teórica do problema, e por segundo a observação e constatação destas previsões segundo o modelo construído numericamente. As simulações numéricas consideraram os casos onde o ângulo de constrição θ foi variado mantendo a largura w fixa, e para um ângulo θ e w variável.

Teoricamente, a diagonalização da equação 4.5 para um layer n produz como resultado uma matriz simétrica de Toeplitz (Matrizes tridiagonais) conforme as equações analíticas,

$$E_{mk} = -\mu_n + 2t \cos\left(\frac{k\pi}{w_n + 1}\right) \quad (5.2)$$

$$|E_{mk}\rangle = \frac{1}{N} \begin{pmatrix} \Psi_{mk,1} \\ \Psi_{mk,1} \\ \vdots \\ \Psi_{mk,z} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

onde N é um fator de normalização, o rótulo k é um inteiro definido como $k = \{1, 2, \dots, w_m\}$. As probabilidades na equação (5.3) são definidas como $\Psi_{mk,z} = \sin\left(\frac{zk\pi}{w_m+1}\right)$, com $z = 1, 2, \dots, w_m - 1$. Analisando a equação (5.2) é possível concluir que a quantidade de auto-estados discretos e de auto-energias no layer n depende diretamente da quantidade de átomos no layer em questão. Quanto maior for o número de átomos, maior será os estados acessíveis e menor será a diferença energética entre eles. A figura 5.8 mostra esta característica na constelação de auto-energias E_{nk} plotada através da equação (5.2) como função do número de átomos w_n em cada layer. Observe que o número de auto-energias num determinado layer n é igual ao número de átomos neste mesmo layer, por isso é possível inferir que quanto maior for w_n menor é a diferença energética entre layers consecutivos. Pode-se facilmente dizer que as auto-energias no caso $w_n \rightarrow \infty$, tendem para o contínuo. Vale a pena ressaltar que o acoplamento dos eletrodos afetam a densidade de estados deixando as funções de cada auto-estado mais largas, ou seja, as auto-energias na constelação apresentam uma área maior no espaço.

Conforme a seção 2.4, a transmissão $T(E)$ é definida como o quadrado da matriz S , onde, este permite interpretar que cada auto-estado dos w_n possíveis pode estar acoplado aos w_{n+1} possíveis estados do layer $n + 1$ através da matriz $t_{n,n+1}$. Outro detalhe, que está mostrado na equação (4.17), é que cada auto-estado é fortemente dependente do acoplamento entre estes layers, e isso gera a recursividade matemática observada, logo, todos os caminhos possíveis limitados entre os dois eletrodos (S)Source e (D)Dreno contemplam não só a soma de todos os caminhos

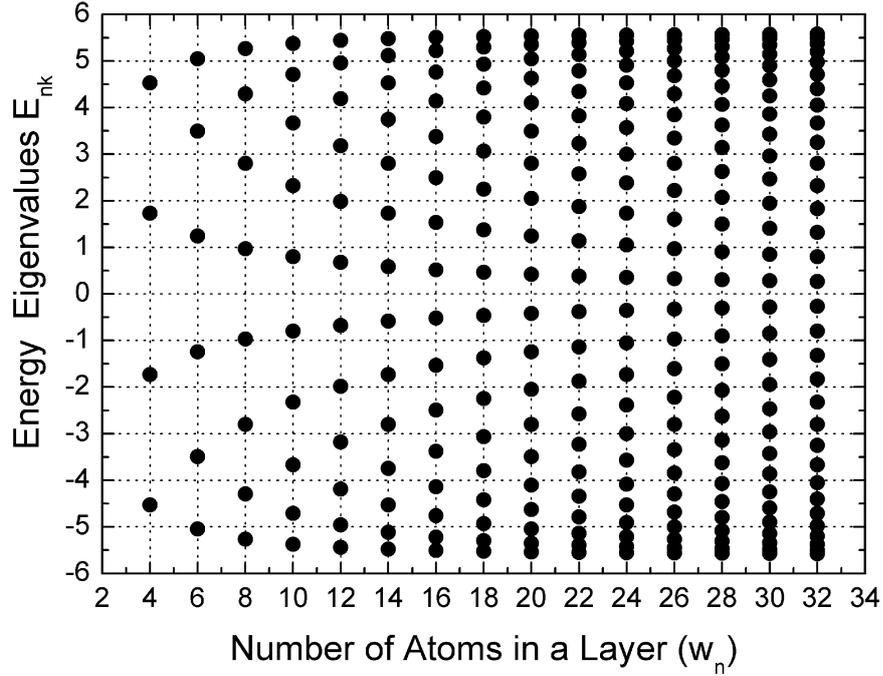


Figura 5.8: Auto Estados

possíveis mas também o produto entre os layers, ou seja, a transmissão pode ser escrita aproximadamente como,

$$T(E) = \left| \sum_{k=1}^{w_n} \sum_{k'=1}^{w_{n+1}} \prod_n \frac{\langle E_{n+1,k'} | \mathbf{t}_{n,n+1} | E_{nk} \rangle}{(E - E_{nk})} \right|^2, \quad (5.4)$$

Como se pode observar, considerar todos os caminhos possíveis entre os eletrodos (S) e (D) através de uma equação analítica para transmissão (5.4) é uma tarefa impossível. De toda forma, uma interpretação teórica pode ser obtida ao retirar o produtório ao aplicar o logaritmo em ambos os lados da equação (5.4), o que resulta na equação,

$$T(E) = \left| \sum_{k=1}^{w_n} \sum_{k'=1}^{w_{n+1}} e^{\{\sum_n \ln[\langle E_{n+1,k'} | \mathbf{t}_{n,n+1} | E_{nk} \rangle] - \sum_n \ln[(E - E_{nk})]\}} \right|^2. \quad (5.5)$$

Observe que o último somatório na exponencial da equação (5.5) depende

unicamente da equação (5.2), produzindo indeterminações quando $E = E_{nk}$ que podem ser modeladas por impulsos $\delta(E - E_{kn})$ conforme a equação,

$$T(E) \sim \left| \sum_{k=1}^{w_n} \sum_{k'=1}^{w_{n+1}} \prod_n \langle E_{n+1,k'} | \mathbf{t}_{n,n+1} | E_{nk} \rangle \delta(E - E_{nk}) \right|^2. \quad (5.6)$$

Com a equação (5.6) é possível interpretar o cenário de contração de duas maneiras: a) quando o argumento da função Delta for aproximadamente igual para sucessivos layers, é suposto um casamento de auto-energias entre estes layers. b) é possível argumentar, diminuindo o número de átomos w_n , que as auto-energias entre layers consecutivos tornam-se discretos, anulando alguns produtórios dentro do somatório. O cenário a) é justificado ao imaginar o dispositivo sem contração, onde, no limite, os somatórios presentes na equação (5.6) são substituídos por integrais. Isso permite transformar a função delta de Dirac numa função heaviside Θ ,

$$T(E) \sim \left| \int dk \int dk' \prod_n \langle E_{n+1,k'} | \mathbf{t}_{n,n+1} | E_{nk} \rangle \delta(E - E_{nk}) \right|^2, \quad (5.7)$$

$$T(E) \sim \left| \int dk' \prod_n \langle E_{n+1,k'} | \mathbf{t}_{n,n+1} | E_{nk} \rangle \Theta(E - E_{nk}) \right|^2. \quad (5.8)$$

Ao aumentar a energia, a função de heaviside é deslocada para níveis superiores de energia, implicando numa superposição de funções heaviside e a transmissão apresenta um padrão em forma de escadas.

O cenário b) é mais difícil de interpretar, mas pode ser justificado com o auxílio da equação (5.2), que terá um aumento na oscilação quando w_n é reduzido (contração). Este padrão de oscilação obviamente significa aumento de energia, ou seja, é previsto impulsos $\delta(E - E_{nk})$ na transmissão em pontos específicos do eixo das energias, e estes impulsos serão deslocados conforme o aumento da contração. Os somatórios nesse caso não podem ser mais aproximados por integrais devido ao maior espaçamento energético entre auto-energias quando átomos são removidos, ou

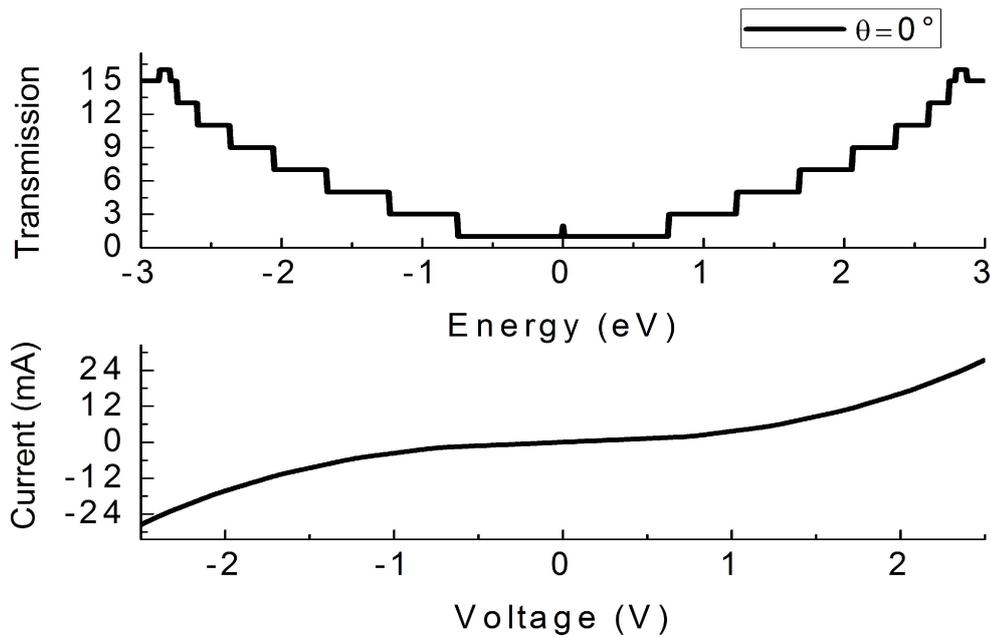


Figura 5.9: Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde não há contração no dispositivo, $\theta = 0^\circ$. Como pode ser visto, até para baixos valores de energia E a probabilidade de transmissão é pronunciada. Conforme previsto, a transmissão é construída como somatórios de funções heaviside deslocadas em energia.

seja, a discretização energética é pronunciada.

Para confirmar a análise teórica descrita no início deste tópico o formalismo de não equilíbrio de Green foi aplicado para dois casos. No primeiro caso o número de átomos no centro da contração foi mantido fixa $w_n = 2$, enquanto que a borda de corte foi variada entre $\theta = 0^\circ$ à $\theta = 19^\circ$. O acoplamento do grafeno com os eletrodos é feita na configuração de armchair, enquanto que as bordas foram modeladas na configuração zigzag. A figura 5.9 apresenta os resultados para a transmissão e corrente na ausência de contração, onde se pode observar que a transmissão apresenta a configuração de funções heaviside deslocadas em energia, confirmando a previsão descrita pelo cenário a). A curva da corrente apresenta um formato suave devido a alta probabilidade da transmissão, mesmo para baixos valores de energia. As figuras 5.10 à 5.12 mostram as curvas de Transmissão e corrente para os casos onde $\theta = 6^\circ$, $\theta = 12^\circ$ e $\theta = 19^\circ$. Como pode se observar o ângulo de corte apresenta um enorme impacto nestas curvas, apresentando picos que são maiores quanto maior for

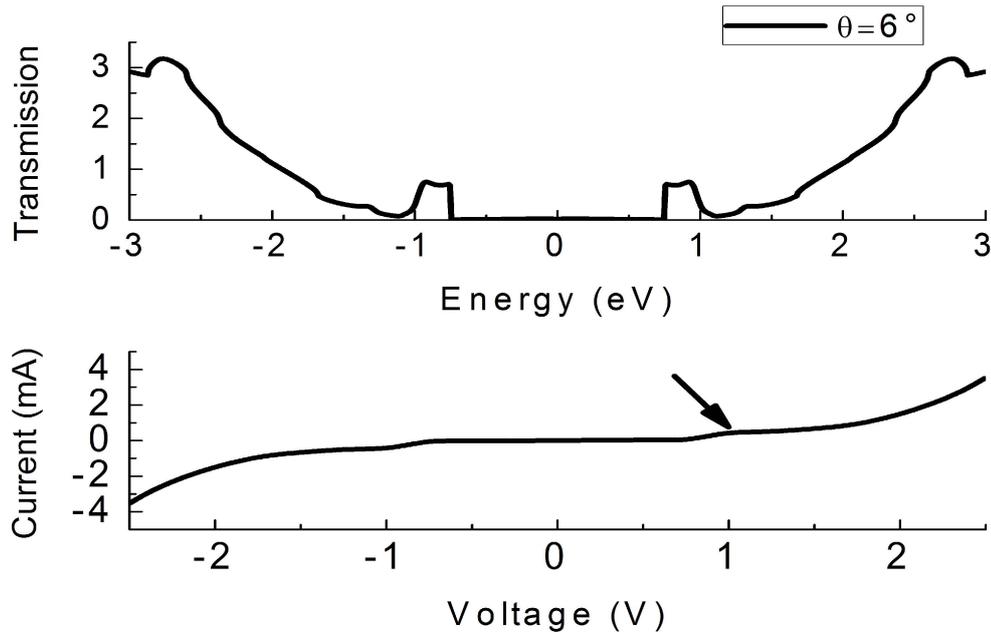


Figura 5.10: Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde $\theta = 6^\circ$. Por consequência dos picos observados na curva de transmissão, a corrente sofre uma distorção conforme mostra a seta.

a constrição, estando de acordo com a previsão descrita pelo cenário b). Observe o deslocamento dos picos na energia $|E|$ conforme a constrição se torna mais pronunciada. Quando $\theta = 19^\circ$ a curva da transmissão apresenta dois picos, confirmando a previsão de que apenas poucos produtos são não nulos dentro do somatório da equação (5.6). Por outro lado, ao longo da excursão da energia, a curva da transmissão do dispositivo é reduzida consideravelmente com o aumento da constrição. Para valores de energia, em módulo, menores que a aparição do primeiro pico de energia, a transmissão é praticamente nula quando comparado com o caso de $\theta = 0^\circ$ justamente devido à grande diferença energética entre auto-energias dos layers, basta analisar a figura da constelação 5.8 quando w_n são menores. Basta observar as figuras 5.10 e 5.11 para notar que todas essas características da transmissão afetam diretamente a corrente $I(V)$, pois pequenos picos suaves para valores específicos de tensão são observados. Na figura 5.12 observa-se uma distorção mais pronunciada da curva da corrente nos valores de energia $1eV$ e $2eV$. A magnitude da corrente elétrica é compatível com o formato da transmissão, explicando o porquê que a cor-

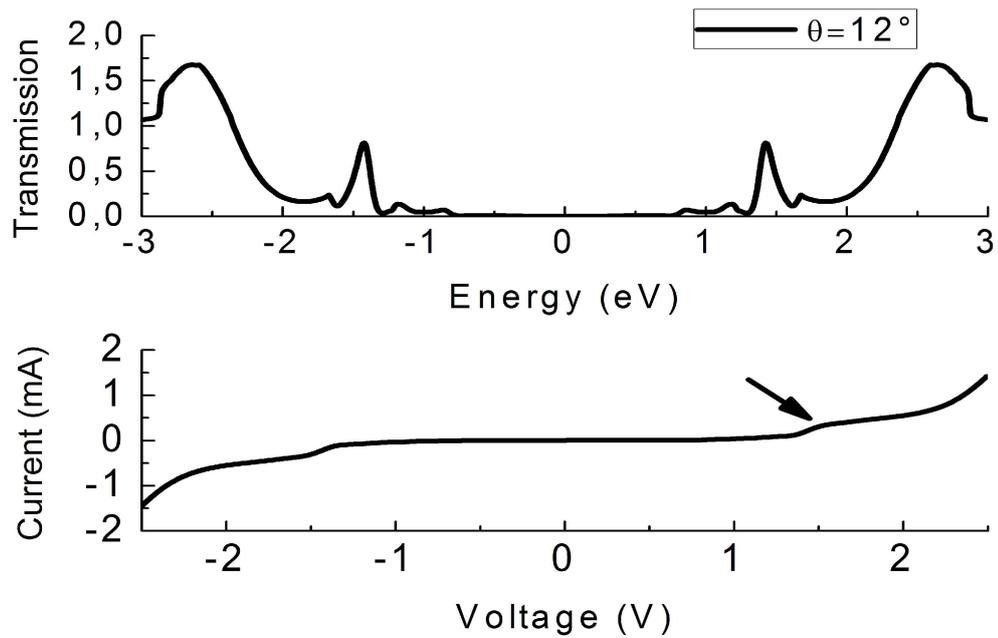


Figura 5.11: Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde $\theta = 12^\circ$. Conforme θ é alterado para valores maiores os picos de transmissão são deslocados para valores maiores de energia em módulo, de acordo com o cenário b). Estas características da transmissão afetam a corrente, apresentando picos que acompanham a excursão do módulo da energia.

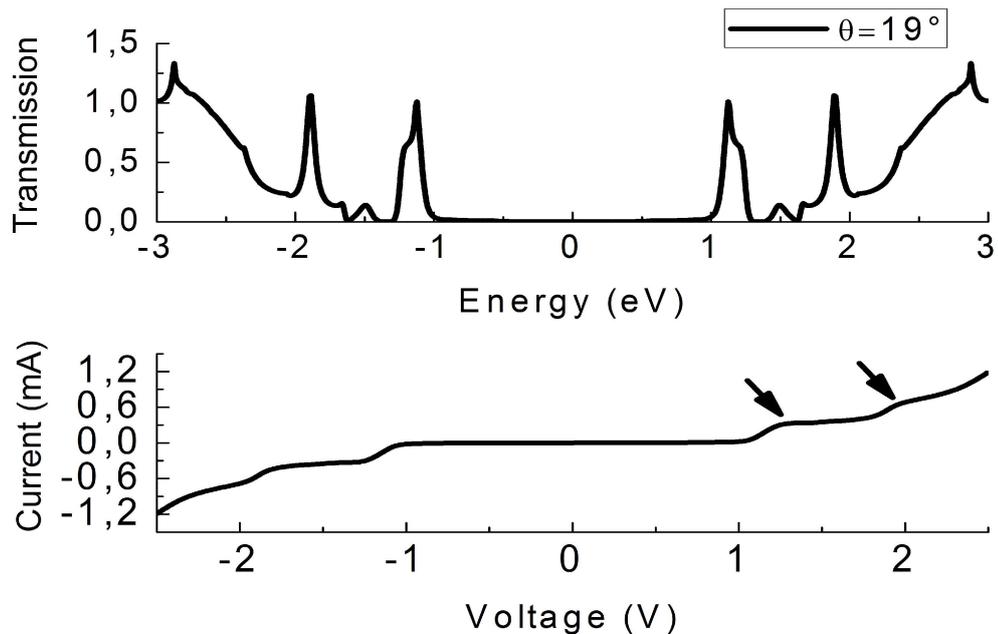


Figura 5.12: Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde $\theta = 19^\circ$. Conforme mais átomos são excluídos do canal do dispositivo as auto-energias nos layers ficam mais distantes, e mais produtos na equação 5.6 são nulos dentro do somatório ressaltando a natureza discreta do problema.

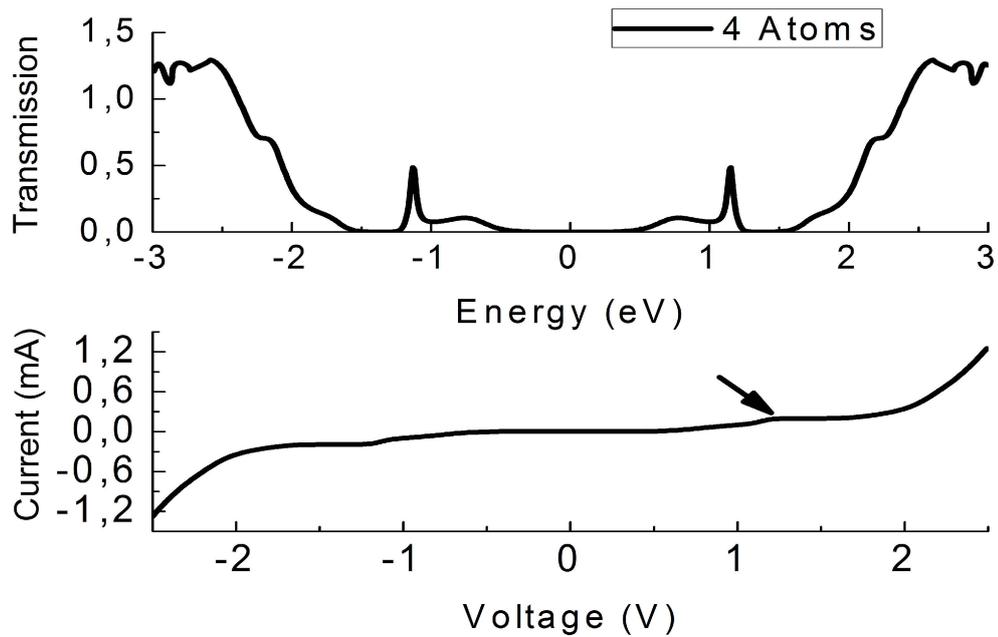


Figura 5.13: Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde $w_n = 4$. As curvas de transmissão e corrente são semelhantes às curvas observadas na figura 5.11, porém, com o aumento do número de átomos no canal possibilita a interpretação de que os auto-estados começam a recuperar sua natureza contínua.

rente elétrica é menor para constrições mais pronunciadas. Para constrições maiores que $\theta = 19^\circ$ mais picos são observados ao longo do eixo da energia, de acordo com as previsões do cenário b), porém, o valor da corrente elétrica não apresenta magnitude o suficiente para aplicações práticas, e por isso optou-se em não considerá-las neste trabalho

O segundo caso da análise numérica considera o ângulo fixo $\theta = 12^\circ$ enquanto que o número de átomos no centro da constrição é alterado de $w_n = 4$ à $w_n = 8$. A escolha de $\theta = 12^\circ$ é devido aos picos de transmissão começarem a pronunciados neste ângulo. As figuras 5.13 e 5.14 ilustram os resultados da transmissão e corrente obtidos pelo modelo numérico construído para larguras de 4, 6 e 8 átomos respectivamente. Para larguras de canal maiores que 8 átomos a transmissão e corrente voltam a apresentar as características de um canal sem constrição, ou seja, se aproximam às curvas da figura 5.9, por isso foi optado em não mostrá-las nos resultados. Conforme esperado, ao aumentar o número de átomos no canal a transmissão e

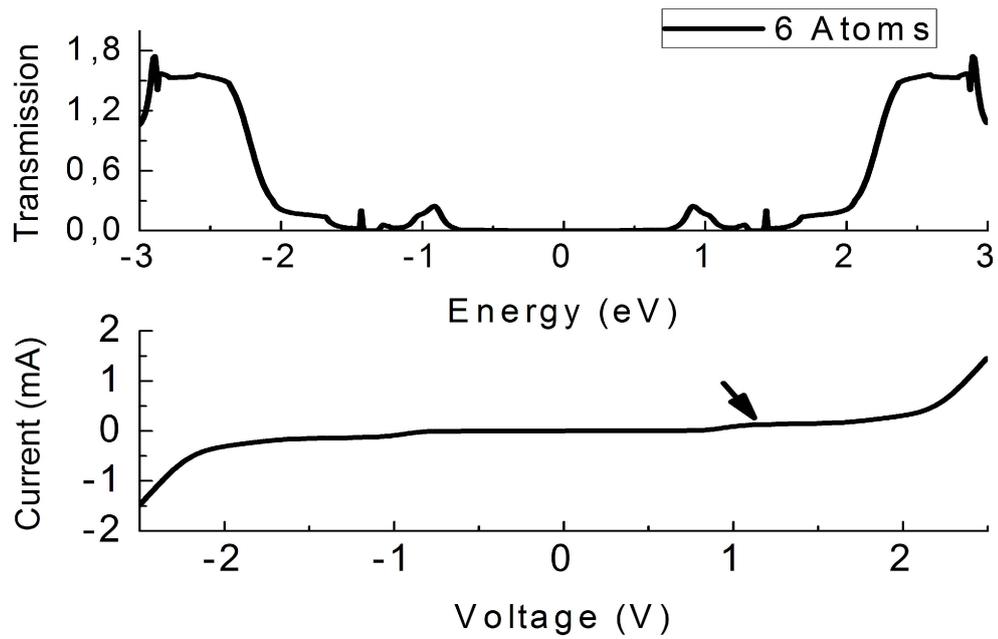


Figura 5.14: Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde $w_n = 6$. A seta na curva da corrente mostra a atenuação do pico para uma constrição de $\theta = 12^\circ$ ao aumentar o número de átomos no canal.

corrente também passam a ter suas magnitudes também aumentadas. O pico observado para $w_n = 4$, figura 5.13 começa a sumir ao aumentar o número de átomos no canal, e isso é um resultado esperado, pois conforme descrito pelo cenário a), a quantidade de auto-estados em cada layer passa a recuperar sua natureza contínua, e um perfeito casamento entre auto-estados de diferentes layers é reestabelecido. A corrente também segue as alterações observadas nas curvas de transmissão, sendo os picos devido à constrição quase imperceptíveis quando w_n é alterado para valores maiores.

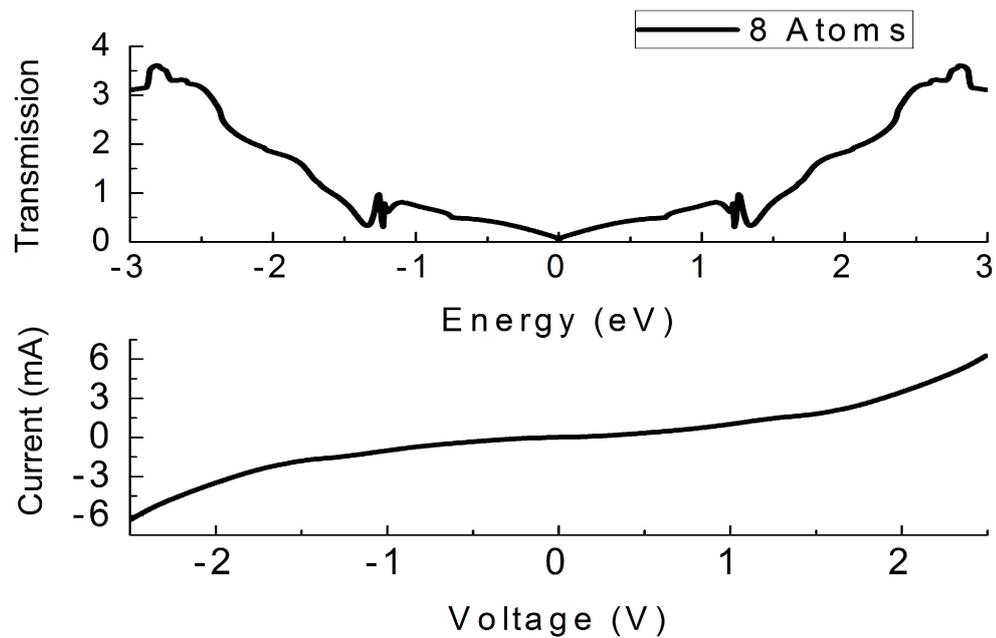


Figura 5.15: Transmissão $T(E)$ e Corrente $I(V)$ para o caso onde $w_n = 8$. Por mais que a curva da transmissão apresenta um formato distorcido, sua amplitude para cada valor de energia, quando comparado ao caso de $\theta = 0^\circ$, leva à conclusão de que mais auto-estados estão livres para auxiliar na condução da corrente elétrica. Observe que os picos são praticamente nulos, e esse resultado reflete na corrente elétrica um padrão suave semelhante à figura 5.9.

Capítulo 6

Conclusões

Através do formalismo de não equilíbrio de Green foram obtidos resultados para os temas de estudo propostos, onde com estes resultados foi possível a elaboração de dois artigos. O primeiro, referente à constrição gradual de uma folha de grafeno foi publicado na revista *Physica E*, enquanto que um segundo artigo, referente a tensão mecânica no grafeno, foi submetido à revista *IEEE* e aguarda a conclusão da revisão. Foram os resultados publicados no primeiro artigo que permitiu a aceitação da Universidade Pierre et Marie Curie em realizar o estudo de um transistor FET, onde o critério foi a participação das atividades do laboratório de nanoeletrônica (L2e) durante oito meses. O foco do laboratório está na construção de transistores de grafeno para aplicações de sensores de toque, onde para isto é necessário a elaboração de métodos compactos que sejam capazes de descrever de forma eficiente o transporte eletrônico. Para avançar nestes objetivos o laboratório L2e possui duas equipes que contribuem constantemente para a realização destas aplicações, sendo uma delas liderada pelo professor David Michel e a outra pelo professor Guido Valério. A equipe do professor David trabalha na confecção de dispositivos a base de grafeno, enquanto que a equipe do professor Guido trabalha na elaboração dos modelos numéricos.

A elaboração dos modelos compactos serve para otimizar as ferramentas usadas no design de circuitos integrados, e devem ser capazes de capturar de produzir

curvas de corrente e tensão na presença dos fenômenos envolvidos de maneira rápida. Os dispositivos construídos pela equipe do professor David tendem a auxiliar na obtenção dos parâmetros usados pelos modelos compactos, mas devido aos grandes desafios envolvidos, principalmente com relação ao tipo de contato formado entre os eletrodos e canal, a alternativa passa a ser a utilização de modelos matemáticos mais pesados como o formalismo de não equilíbrio de Green. Contudo, ambas as equipes, formadas por engenheiros, não apresentavam o domínio deste poderoso formalismo para capturar os efeitos de tensão mecânica e acoplamento entre o eletrodo e canal para materiais diferentes, e a alternativa foi investir para cobrir esta lacuna. Desta forma, durante a estadia no laboratório L2e foi realizado a apresentação de seminários para explicar esta técnica através do formalismo de Keldysh. Os seminários foram separados por temas, onde primeiro foi a explicação da metodologia de Hartree Fock para capturar os efeitos médios de interações entre elétron, e o segundo tema foi o formalismo de Keldysh.

Devido as diferentes formas de introduzir a metodologia de Green, que em sua maior parte não usam o formalismo de Keldysh, explicar esta técnica de forma coesa foi um desafio imenso, o que levou a necessidade de um amplo estudo de inúmeros modelos até estar apto para debater sobre este formalismo.

O bom domínio deste formalismo foi importante porque devido a ele, e devido as necessidades do laboratório, foi possível obter resultados que levaram a elaboração do artigo submetido a revista *IEEE*, pois com ela foi possível modelar um FET com contatos do tipo Shottky e do tipo Ôhmico. O contato tipo Shottky surgiu naturalmente ao modelar o acoplamento entre dois átomos diferentes através do método de minimização de energia usando combinações linear de orbitais atômicos, onde o que ajudou na aplicação deste formalismo foi a experiência com o método dos elementos finitos obtidos durante o mestrado, e a referência [58]. Mas de toda forma, quando o foco é curvas de corrente, não necessariamente existe a necessidade de se elaborar modelos complexos para tratar um problema separado como a dos contatos, porque o formalismo de Green consegue ser poderoso o suficiente para alterar valores e ga-

rantir a convergência do modelo. Isto pode ser observado quando o valor da energia dos contatos foi alterado, o formalismo de Green garantiu a convergência, enquanto que o modelo compacto apresentou problemas neste quesito. E por estes aspectos positivos, durante a estadia na instituição, dois resumos de artigos foram aceitos para conferência, o primeiro foi referente aos resultados apresentados nesta tese, onde foram apresentados na conferência COMPUMAG Deajeau na Coreia do Sul pelo professor Ren Zhuoxiang, e submetidos à revista IEEE. Os resultados usados na elaboração do artigo submetido à IEEE foram desenvolvidos com a colaboração dos professores Guido Valério, Ren Zhuoxiang e César Dartora, e também da doutoranda Yi Zeng. A elaboração dos resultados referentes ao segundo artigo resumo ainda estão em andamento, pois o objetivo é usar as interações elétron-elétron para aplicações de memórias e a equipe do professor Guido ainda trabalha num formalismo compacto para capturar este efeito. A figura abaixo mostra os primeiros resultados obtidos através do formalismo de não equilíbrio de Green desenvolvido com o auxílio do professor César Dartora.

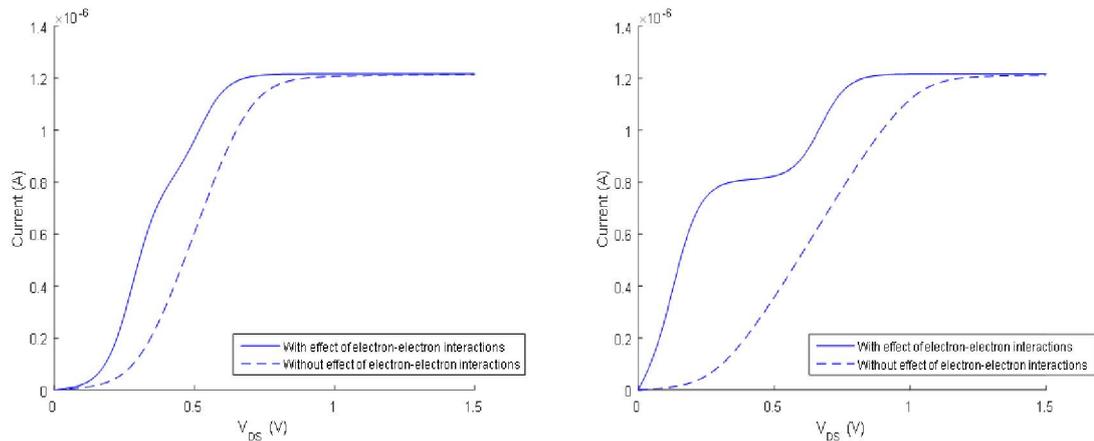


Figura 6.1: Curvas de corrente em função do Dreno para uma molécula ipotética, o valor do potencial de interação foi setado manualmente $u_{ij} = 0.1eV$ e $u_{ij} = 0,25eV$

Vale a pena ressaltar que devido aos bons resultados obtidos a equipe do laboratório L2e ofereceu manter a parceria para trabalhos futuros, onde os transistores que já estão sendo fabricados pela equipe do professor David serão usados na

melhoria e desenvolvimento dos modelos.

Certamente há muito a avançar, e um dos aspectos está em tratar as interações entre elétrons na formulação de Green, mas não através de uma média como a usada no formalismo de Hartree Fock. Porém, o problema é que o formalismo de Green leva ao acoplamento de outras funções de Green que envolve o produto de três ou mais operadores, e técnicas para saber o momento de truncar a sequência de funções depende muito de resultados obtidos em laboratório. Nesta altura o desenvolvimento de modelos compactos é impraticável. Espera-se dar continuidade ao uso deste formalismo, mesclando com técnicas ab-initio para simular estruturas mais complexas. Uma inspiração para este tipo de trabalho reside na tese elaborada pelo Professor Ezequiel Costa Siqueira [82], onde o acoplamento de eletrodos ferromagnéticos também está sendo estudado, mas ainda não há resultados devido a problemas da construção matricial dos eletrodos com o canal.

Para finalizar, é importante ressaltar que os resultados obtidos no artigo publicado na revista *Physica E* estão sendo usados pela equipe do professor Guido, o seu objetivo é elaborar um modelo compacto através da proposta de uma função de potencial que modele o formato da deformação apresentada.

Apêndice A

Versão de Interação e Operador de Deslocamento

A versão de interação considera o hamiltoniano separado em duas parcelas, onde a primeira é a soma de $\hat{\mathbf{H}}_c$ e $\hat{\mathbf{H}}_s$, e a segunda é a perturbação dada pelo hamiltoniano de tunelamento $\hat{\mathbf{H}}_T(\tau)$ dependente do tempo.

$$\hat{\mathbf{H}}(\tau) = \hat{\mathbf{H}}' + \hat{\mathbf{H}}_T(\tau). \quad (\text{A.1})$$

Os auto-valores na versão de Schrödinger são calculados através da equação,

$$i\hbar\partial_\tau|\psi_s(\tau)\rangle = \left(\hat{\mathbf{H}}' + \hat{\mathbf{H}}_T(\tau)\right)|\psi_s(\tau)\rangle, \quad (\text{A.2})$$

e a versão de interação, já com a parcela perturbativa em $|\psi_s(\tau)\rangle$ como,

$$i\hbar|\psi_I(\tau)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{H}}'\tau}|\psi_s(\tau)\rangle. \quad (\text{A.3})$$

A derivada em relação ao tempo da equação (A.3) leva a expressão abaixo,

$$\partial_\tau|\psi_I(\tau)\rangle = \frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{H}}'e^{\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{H}}'\tau}|\psi_s(\tau)\rangle - \frac{i}{\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{H}}'\tau}\partial_\tau|\psi_s(\tau)\rangle, \quad (\text{A.4})$$

que substituindo a derivada temporal do lado direito da equação resulta em

$$\begin{aligned}\partial_\tau|\psi_I(\tau)\rangle &= \frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{H}}'|\psi_I(\tau)\rangle - \frac{i}{\hbar}\left(\hat{\mathbf{H}}' + \hat{\mathbf{H}}_T(\tau)\right)|\psi_I(\tau)\rangle, \\ \partial_\tau|\psi_I(\tau)\rangle &= \hat{\mathbf{H}}_T(\tau)|\psi_I(\tau)\rangle.\end{aligned}\quad (\text{A.5})$$

A equação (A.5) pode ser reescrita com o auxílio de um operador de deslocamento temporal que atua no auto-estado de menor energia,

$$i\hbar\partial_\tau\hat{\mathbf{U}}(\tau, \tau_0)|\psi_I\rangle = \hat{\mathbf{H}}_T(\tau)\hat{\mathbf{U}}(\tau, \tau_0)|\psi_I\rangle. \quad (\text{A.6})$$

A derivada parcial do lado esquerdo da equação (A.6) pode ser aproximada por uma expressão por diferenças finitas conforme,

$$\frac{\hat{\mathbf{U}}(\tau + \delta\tau, \tau_0) - \hat{\mathbf{U}}(\tau_0, \tau_0)}{\delta\tau} = \frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{H}}_T(\tau)\hat{\mathbf{U}}(\tau, \tau_0) \quad (\text{A.7})$$

onde ao considerar $\hat{\mathbf{U}}(\tau_0, \tau_0)$ como o operador identidade a solução passa ser aproximada de maneira iterativa conforme,

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{U}}(\tau, \tau_0) &= \hat{\mathbf{1}} - \frac{i}{\hbar} \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau \hat{\mathbf{H}}_T(\tau) \hat{\mathbf{U}}(\tau, \tau_0) \\ \hat{\mathbf{U}}(\tau, \tau_0) &= \hat{\mathbf{1}} - \frac{i}{\hbar} \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau \hat{\mathbf{H}}_T(\tau) + (-i)^2 \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau_2 \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_1) \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_2) + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_{\tau_0}^{\tau_{n-1}} d\tau_n \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_1) \dots \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_n).\end{aligned}\quad (\text{A.8})$$

O somatório da equação (A.8) pode ser reescrita como numa exponencial, e a forma de fazer isto é alterando os índices de integração conforme a equação abaixo

para uma expansão de segundo termo,

$$\begin{aligned}
 \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_1 \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_1) \int_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau_2 \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_2) &= \frac{1}{2} \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_1 \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_1) \int_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau_2 \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_2) \quad (\text{A.9}) \\
 &+ \frac{1}{2} \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_2 \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_2) \int_{\tau_0}^{\tau_2} d\tau_1 \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_1) \\
 &= \frac{1}{2} \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_2 \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_1) \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_2) \theta(\tau_1 - \tau_2) \quad (\text{A.10}) \\
 &+ \frac{1}{2} \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_2 \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_1 \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_2) \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_1) \theta(\tau_2 - \tau_1).
 \end{aligned}$$

Na equação (A.10) $\theta(\tau_{1,2} - \tau_{2,1})$ é a função de heaviside, que permite escrever a integral da equação (A.9) como,

$$\frac{1}{2} \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_2 \left[\hat{\mathbf{H}}_T(\tau_1) \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_2) \theta(\tau_1 - \tau_2) + \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_2) \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_1) \theta(\tau_2 - \tau_1) \right] \quad (\text{A.11})$$

$$\int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_1 \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_1) \int_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau_2 \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_2) = \frac{1}{2} \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_t \hat{\mathbf{T}}_{\tau} \left[\hat{\mathbf{H}}_T(\tau_1) \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_2) \right] \quad (\text{A.12})$$

onde $\hat{\mathbf{T}}_{\tau}$ é conhecido como o operador de ordenamento temporal.

Por indução o operador de ordenamento temporal (A.12) pode ser usado para reescrever a equação (A.8) como,

$$\hat{\mathbf{U}}(\tau, \tau_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_2 \cdots \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_n \hat{\mathbf{T}}_{\tau} \left[\hat{\mathbf{H}}_T(\tau_1) \cdots \hat{\mathbf{H}}_T(\tau_n) \right] \quad (\text{A.13})$$

$$\hat{\mathbf{U}}(\tau, \tau_0) = \hat{\mathbf{T}}_{\tau} \left[\exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau \hat{\mathbf{H}}_T(\tau) \right) \right]. \quad (\text{A.14})$$

Apêndice B

Keldysh para Função de Green

Menor

A definição de função de Green segue da média estatística de elétrons existentes no sistema, que é dado pelo calculo do traço conforme,

$$\langle \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_j^\dagger(\tau') \rangle = Tr \left\{ \rho \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_j^\dagger(\tau') \right\}, \quad (\text{B.1})$$

onde ρ é a média de elétrons presentes no sistema. O método de Keldysh consiste no calculo desta média em condições de não equilíbrio, onde para tal os operadores de criação e aniquilação devem estar na representação de interação. Como visto no apêndice A, a representação de interação leva à um operador de deslocamento dado pela equação (A.14), que pode ser usado na equação (B.1) para descrever uma trajetória no tempo do sistema conforme

$$\langle \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_j^\dagger(\tau') \rangle = Tr \left\{ \hat{U}(0, -\infty) \rho_0 \hat{U}(-\infty, 0) \hat{U}(0, \tau) \hat{c}_i(\tau) \hat{U}(\tau, \tau') \hat{c}_j^\dagger(\tau') \hat{U}(\tau', 0) \right\} \quad (\text{B.2})$$

onde ρ_0 é a quantidade de elétrons antes da presença da perturbação. A forma com o qual o operador ρ está apresentado significa que o número de graus de liberdades termodinâmicos dados por $\hat{\mathbf{H}}'$ não acompanha de maneira instantânea as rápidas oscilações advindas de $\hat{\mathbf{H}}_T(\tau)$, podendo ser tratado adiabaticamente. Note que a

equação (B.2) não está ordenada no tempo, para isso faz-se uso das propriedades da permutação do traço e também do operador de ordenamento temporal $\hat{\mathbf{T}}_\tau$. A permuta cíclica no traço possibilita passar o primeiro termo $\hat{\mathbf{U}}(0, -\infty)$ para o lado direito de $\hat{\mathbf{U}}(\tau', 0)$, resultando em $\hat{\mathbf{U}}(\tau', -\infty)$. Mesmo assim a equação (B.1) ainda permanece desordenada no tempo, o que permite a inserção do operador $\hat{\mathbf{T}}_\tau$ para manter o ordenamento de todos os operadores de forma que $\tau' > \tau$. O reordenamento da equação (B.2) segue a equação (A.13), onde $\hat{\mathbf{T}}_\tau$ realoca os operadores de tempos menores à esquerda, que neste caso permite colher todos os operadores $\hat{\mathbf{U}}$ para o lado esquerdo de $\hat{c}_i(\tau)$ através de um único operador, resultando em,

$$\langle \hat{\mathbf{T}}_\tau \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_j^\dagger(\tau') \rangle = Tr \left\{ \rho_0 \hat{\mathbf{T}}_\tau \left[\hat{\mathbf{U}}(-\infty, -\infty) \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_j^\dagger(\tau') \right] \right\}. \quad (\text{B.3})$$

A equação (B.2) pode ser interpretada pela curva no eixo do tempo apresentada pela Figura B.1 abaixo, e o operador $\hat{\mathbf{U}}(-\infty, -\infty)$ pode ser escrito conforme a

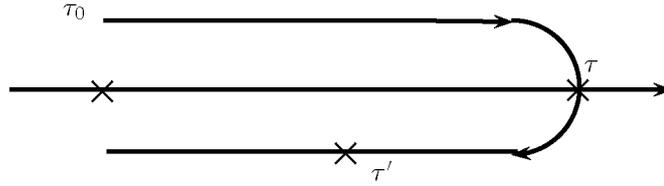


Figura B.1: Continuação no tempo que demonstra a sequência $\tau < \tau'$ que define a função de Green menor.

equação (A.14), resultando em,

$$G^c(\tau, \tau') = Tr \left\{ \rho_0 \hat{\mathbf{T}}_\tau \left[\exp\left(\frac{-i}{\hbar} \oint_C dw \hat{\mathbf{H}}_T(w)\right) \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_j^\dagger(\tau') \right] \right\}, \quad (\text{B.4})$$

onde a média $\langle \hat{\mathbf{T}}_\tau \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_j^\dagger(\tau') \rangle$ foi substituída pela função de Green.

Os próximos passos consistem em substituir o hamiltoniano $\hat{\mathbf{H}}_T$ pela equação (2.49), expandir a exponencial conforme a equação (A.13) e aplicar o teorema de

Wik. Por questão de clareza da metodologia será considerado uma expansão do somatório até segunda ordem, conforme,

$$\begin{aligned}
 G^c(\tau, \tau') &= Tr \left\{ \rho_0 \hat{\mathbf{T}}_\tau \left[\exp\left(\frac{-i}{\hbar} \oint_C dw \hat{\mathbf{H}}_T(w)\right) \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_j^\dagger(\tau') \right] \right\} \quad (\text{B.5}) \\
 &= Tr \left\{ \rho_0 \hat{\mathbf{T}}_\tau \left[\left(\hat{\mathbf{1}} - \frac{i}{\hbar} \oint_C dw \hat{\mathbf{H}}_T(w) + \frac{i}{2\hbar} \oint_C dw_1 \oint_C dw_2 \hat{\mathbf{H}}_T(w_1) \hat{\mathbf{H}}_T(w_2) \right) \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_j^\dagger(\tau') \right] \right\}.
 \end{aligned}$$

O hamiltoniano de tunelamento modela um átomo do eletrodo (S) acoplado ao primeiro átomo do canal, logo $i = 1$ no lado do eletrodo (S), o que leva os operadores $\hat{c}_i(\tau)$ e $\hat{c}_j^\dagger(\tau')$ a serem escritos com índices iguais $i = j = 1$. Nestas condições, o primeiro termo da expansão da equação (A.5) fica igual a

$$g_{1,1}^c(\tau, \tau_0) = Tr \left\{ \rho(\tau_0) \hat{c}_1(\tau) \hat{c}_1^\dagger(\tau') \right\} \quad (\text{B.6})$$

que é a função de green do elétron livre no canal definido no contorno da figura B.1. O segundo termo envolve o uso da equação (2.49) conforme,

$$\frac{i}{\hbar} \oint_C dw \left(t_s \hat{s}_0^\dagger(w) \hat{a}_1(w) + t_s^* \hat{a}_1^\dagger(w) \hat{s}_0(w) \right) \hat{c}_1(\tau) \hat{c}_1^\dagger(\tau'), \quad (\text{B.7})$$

e também a aplicação do teorema de Wik cujo as regras são definidas abaixo:

1. Somente operadores de criação e aniquilação podem ser unidos.
2. Evitar o par entre operadores que apresentem o mesmo tempo, pois levaria a diagramas de Feynman desconectados. Por exemplo, pareando os dois primeiros termos de (B.7) com os dois após o parênteses leva à,

$$\frac{i}{\hbar} \oint_C dw \langle \hat{s}_0^\dagger(w) \hat{a}_1(w) \rangle \langle \hat{c}_1(\tau) \hat{c}_1^\dagger(\tau') \rangle = \frac{i}{\hbar} \oint_C dw g_{0,1}^c(w, w) t_s g_{1,1}^c(\tau, \tau'), \quad (\text{B.8})$$

onde $g_{0,1}^c(w, w)$ vira um loop no tempo desconectado de $G_{1,1}^c(\tau, \tau')$.

3. Manter os operadores de criação sempre do lado direito para não alterar o sentido do caminho apresentado na figura B.1, e se o número de trocas necessárias para cumprir com os itens 1 e 2 for par então a equação é multiplicada por -1 .

Aplicando as regras acima, e notando que o traço leva a média ser escrita como função de Green, os dois primeiros termos da equação (B.7), ficam

$$-\frac{i}{\hbar} \oint_c dw \langle \hat{c}_1(\tau) \hat{a}_1^\dagger(w) \rangle t_s \langle \hat{s}_0(w) \hat{c}_1^\dagger(\tau') \rangle = -\frac{i}{\hbar} \oint_c dw g_{1,1}^c(\tau, w) t_s g_{0,1}^c(w, \tau'). \quad (\text{B.9})$$

O mesmo procedimento pode ser aplicado para o segundo termo dentro do parênteses da equação (B.7). A equação (B.9) é nula devido a $g_{0,1}^c(w, \tau')$ não ser uma função de Green de nenhum dos átomos que liga o eletrodo (S) ao canal na figura 2.9. Para o terceiro termo da equação (B.5) a aplicação do teorema de Wik é mais trabalhoso, portanto por questões de clareza as integrais serão suprimidas. Primeiro os hamiltonianos $\hat{\mathbf{H}}_T$ são substituídos, e o teorema de Wik aplicado para os termos não cruzados conforme,

$$\left(t_s \hat{s}_0^\dagger(w_1) \hat{a}_1(w_1) + \text{c.c} \right) \left(t_s \hat{s}_0^\dagger(w_2) \hat{a}_1(w_2) + \text{c.c} \right) \hat{c}_1(\tau) \hat{c}_1^\dagger(\tau') \quad (\text{B.10})$$

$$= t_s \hat{s}_0^\dagger(w_1) \hat{a}_1(w_2) t_s \hat{s}_0^\dagger(w_2) \hat{a}_1(w_1) \hat{c}_1(\tau) \hat{c}_1^\dagger(\tau') \quad (\text{B.11})$$

$$= t_s \langle \hat{s}_0^\dagger(w_1) \hat{a}_1(w_2) \rangle t_s \langle \hat{s}_0^\dagger(w_2) \hat{a}_1(w_1) \rangle \langle \hat{c}_1(\tau) \hat{c}_1^\dagger(\tau') \rangle \quad (\text{B.12})$$

$$= t_s g_{0,1}^c(w_2, w_1) t_s g_{0,1}^c(w_1, w_2) g_{1,1}^c(\tau', \tau) \quad (\text{B.13})$$

onde c.c significa complexo conjugado. A equação (B.13) também é nula, e qualquer tentativa da construção de pares, que segue o teorema de Wik, também resulta em zero pela mesma razão descrita na equação (B.9). Já as multiplicações cruzadas na equação (B.10) levam a termos que são dados por,

$$t_s^* \hat{\mathbf{a}}_1^\dagger(w_1) \hat{\mathbf{s}}_0(w_1) t_s \hat{\mathbf{s}}_0^\dagger(w_2) \hat{\mathbf{a}}_1(w_2) \hat{\mathbf{c}}_1(\tau) \hat{\mathbf{c}}_1^\dagger(\tau') \quad (\text{B.14})$$

$$= t_s^* \hat{\mathbf{c}}_1(\tau) \hat{\mathbf{a}}_1^\dagger(w_1) t_s \hat{\mathbf{s}}_0(w_1) \hat{\mathbf{s}}_0^\dagger(w_2) \hat{\mathbf{a}}_1^\dagger(w_2) \hat{\mathbf{c}}_1(\tau') \quad (\text{B.15})$$

$$= \langle \hat{\mathbf{a}}_1^\dagger(w_1) \hat{\mathbf{c}}_1(\tau) \rangle t_s^* \langle \hat{\mathbf{s}}_0^\dagger(w_2) \hat{\mathbf{s}}_0(w_1) \rangle t_s \langle \hat{\mathbf{a}}_1^\dagger(w_2) \hat{\mathbf{c}}_1(\tau') \rangle \quad (\text{B.16})$$

$$= g_{1,1}^c(\tau, w_1) t_s^* g_{0,0}^c(w_1, w_2) t_s g_{1,1}^c(w_2, \tau') \quad (\text{B.17})$$

que são diferentes de zero. O outro produto cruzado levaria a um resultado idêntico, não sendo necessário tratá-lo.

Substituindo as equações (B.6) e (B.17) na equação (B.5), e retomando a integração antes omitida da equação (B.17), a função de Green passa a ser escrita como,

$$G_{1,1}^c(\tau, \tau') = g_{1,1}^c(\tau, \tau') + \frac{i}{2\hbar} \oint_c dw_1 \oint_c dw_2 g_{1,1}^c(\tau, w_1) \Sigma_s(w_1, w_2) g_{1,1}^c(w_2, \tau') \quad (\text{B.18})$$

onde $\Sigma_s(w_1, w_2) = t_s^* g_{0,0}^c(w_1, w_2) t_s$ é conhecida como a energia de acoplamento do canal com o eletrodo (S). Se a equação (B.5) for expandida para mais termos o mesmo procedimento descrito até aqui deve ser aplicado, e isto leva à série de Dayson conforme,

$$G_{1,1}^c(\tau, \tau_0) = g_{1,1}^c(\tau, \tau') + \frac{i}{2\hbar} \oint_c dw_1 \oint_c dw_2 g_{1,1}^c(\tau, w_1) \Sigma_s(w_1, w_2) G_{1,1}^c(w_2, \tau'). \quad (\text{B.19})$$

A função de Green menor, que interessa para o cálculo das quantidades como corrente e quantidade de portadores, é encontrada introduzindo um operador unitário tal que a curva da figura B.1 seja quebrada em duas partes. Este operador unitário dado por, $\hat{\mathbf{U}}(\tau_\alpha, \infty) \hat{\mathbf{U}}(\infty, \tau_\beta)$, é inserido entre os operadores $\hat{\mathbf{c}}_i(\tau) \hat{\mathbf{c}}_j^\dagger(\tau')$ e não altera os passos que levaram à equação (B.19), ele apenas permite trocar $G_{1,1}^c(\tau, \tau')$ por

$G_{1,1}^<(\tau, \tau')$. A figura B.2 ilustra seu efeito na curva de contorno da figura B.1. Contudo, mesmo a equação (B.19) sendo agora uma função de Green menor, as variáveis w_1 e w_2 podem ser alocadas neste novo contorno de quatro maneiras diferentes, o que também leva a necessidade de considerar o surgimento de outras funções de Green. A figura B.2 também ilustra o surgimento destas funções ao lado de seus respectivos contornos. Por exemplo, a figura a) mostra que o contorno segue um

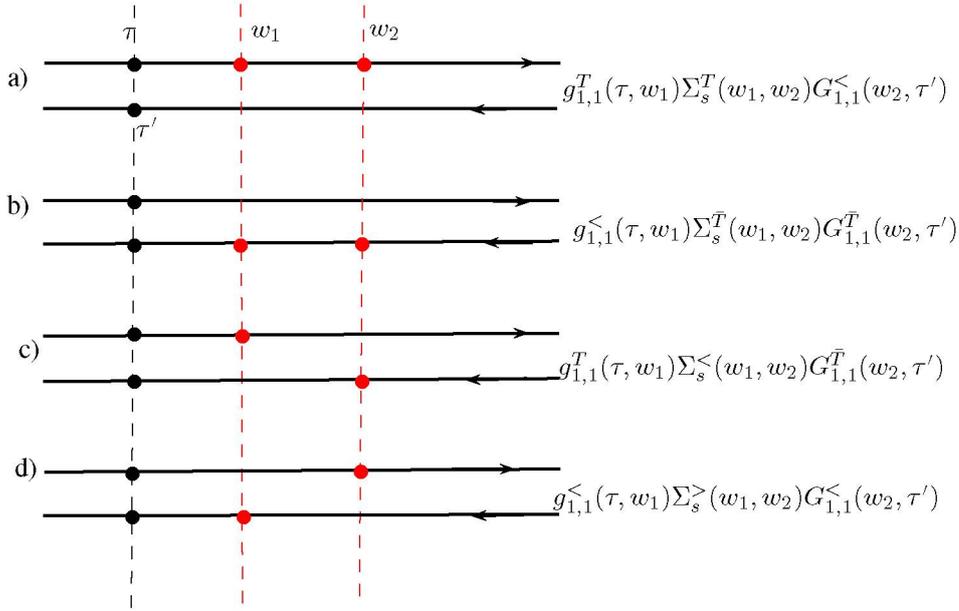


Figura B.2: Continuação no tempo que demonstra a sequencia $\tau < \tau'$ que define a função de Green menor.

caminho crescente no tempo, de tal forma que $w_1 < w_2$ estão no ramo superior do contorno. Desta forma, os argumentos das variáveis de integração permitem escrever as funções de Green e de acoplamento energético com o sobrescrito T para enfatizar que são funções ordenadas no tempo. A última função tem suas variáveis de tal forma que $w_2 < \tau'$ entre ramos diferentes, logo, esta função passa a ser chamada de função de Green menor. Esta mesma lógica é aplicada para as quatro possibilidades de disposição das variáveis w_1 e w_2 sobre o contorno no tempo. Estas quatro possibilidades devem ser somadas e integradas duplamente como mostra a equação (B.19), porém, devido a quebra do contorno, as variáveis de integração passam a ser variáveis reais de integração, e a integração dupla da equação (B.19) passa a ser

realizada nos ramos superiores e inferiores,

$$\begin{aligned}
 & \int_{-\infty}^{\infty} dw_1 \int_{-\infty}^{\infty} dw_2 g_{1,1}^T(\tau, w_1) \Sigma_s^T(w_1, w_2) G_{1,1}^<(w_2, \tau') \\
 & + \int_{\infty}^{-\infty} dw_1 \int_{\infty}^{-\infty} dw_2 g_{1,1}^T(\tau, w_1) \Sigma_s^T(w_1, w_2) G_{1,1}^<(w_2, \tau')
 \end{aligned} \tag{B.20}$$

$$\begin{aligned}
 & \int_{-\infty}^{\infty} dw_1 \int_{-\infty}^{\infty} dw_2 g_{1,1}^<(\tau, w_1) \Sigma_{\bar{T}}^T(w_1, w_2) G_{1,1}^{\bar{T}}(w_2, \tau') \\
 & + \int_{\infty}^{-\infty} dw_1 \int_{\infty}^{-\infty} dw_2 g_{1,1}^<(\tau, w_1) \Sigma_s^{\bar{T}}(w_1, w_2) G_{1,1}^{\bar{T}}(w_2, \tau')
 \end{aligned} \tag{B.21}$$

$$\begin{aligned}
 & \int_{-\infty}^{\infty} dw_1 \int_{-\infty}^{\infty} dw_2 g_{1,1}^T(\tau, w_1) \Sigma_{<}^T(w_1, w_2) G_{1,1}^{\bar{T}}(w_2, \tau') \\
 & + \int_{\infty}^{-\infty} dw_1 \int_{\infty}^{-\infty} dw_2 g_{1,1}^T(\tau, w_1) \Sigma_s^<(w_1, w_2) G_{1,1}^{\bar{T}}(w_2, \tau')
 \end{aligned} \tag{B.22}$$

$$\begin{aligned}
 & \int_{-\infty}^{\infty} dw_1 \int_{-\infty}^{\infty} dw_2 g_{1,1}^<(\tau, w_1) \Sigma_{>}^T(w_1, w_2) G_{1,1}^<(w_2, \tau') \\
 & + \int_{\infty}^{-\infty} dw_1 \int_{\infty}^{-\infty} dw_2 g_{1,1}^<(\tau, w_1) \Sigma_s^>(w_1, w_2) G_{1,1}^<(w_2, \tau')
 \end{aligned} \tag{B.23}$$

Para facilitar a integração basta multiplicar o segundo termo das expressões (B.20)-(B.23) por -1 para inverter seus limites de integração. Este truque matemático leva à inversão dos sinais das expressões (B.22) e (B.23). Considerando as integrais embutidas, basta agora somar estas quatro expressões para encontrar a equação recursiva da função de Green menor,

$$G_{1,1}^< = g_{1,1}^< + g_{1,1}^T \Sigma_s^T G_{1,1}^< + g_{1,1}^< \Sigma_s^{\bar{T}} G_{1,1}^{\bar{T}} - g_{1,1}^T \Sigma_s^< G_{1,1}^{\bar{T}} - g_{1,1}^< \Sigma_s^> G_{1,1}^<. \quad (\text{B.24})$$

Basta fazer uso das relações entre as funções de Green discutidas do apêndice C para simplificar a equação (B.24).

Substituindo Σ_s^T e $G_{1,1}^{\bar{T}}$ no segundo e quarto termo da equação (B.24) por $(\Sigma_s^r - \Sigma_s^<)$ e $(G_{1,1}^< - G_{1,1}^a)$ resulta em,

$$g_{1,1}^T \Sigma_s^T G_{1,1}^< - g_{1,1}^T \Sigma_s^< G_{1,1}^{\bar{T}} = g_{1,1}^T (\Sigma_s^r G_{1,1}^< + \Sigma_s^< G_{1,1}^a) \quad (\text{B.25})$$

onde ao substituir $g_{1,1}^T$ por $g^r - g_{1,1}^<$ resulta em,

$$\begin{aligned} g_{1,1}^T \Sigma_s^T G_{1,1}^< - g_{1,1}^T \Sigma_s^< G_{1,1}^{\bar{T}} &= g_{1,1}^r \Sigma_s^r G_{1,1}^< + g_{1,1}^r \Sigma_s^< G_{1,1}^a + g_{1,1}^< \Sigma_s^r G_{1,1}^< \\ &+ g_{1,1}^< \Sigma_s^< G_{1,1}^a \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Também é possível simplificar o terceiro e o último termo da equação (B.24), substituindo $\Sigma_s^{\bar{T}}$ e $G_{1,1}^{\bar{T}}$ no segundo e quarto termo da equação (B.24) por $(\Sigma_s^> - \Sigma_s^r)$ e $(G_{1,1}^< - G_{1,1}^a)$

$$g_{1,1}^< \Sigma_s^{\bar{T}} G_{1,1}^{\bar{T}} - g_{1,1}^< \Sigma_s^> G_{1,1}^< = -g_{1,1}^< \Sigma_s^> G_{1,1}^a - g_{1,1}^< \Sigma_s^r G_{1,1}^< + g_{1,1}^< \Sigma_s^r G_{1,1}^a. \quad (\text{B.27})$$

Substituindo as equações (B.26) e (B.27) na equação (B.24) resulta na expressão para a função de Green menor,

$$G_{1,1}^< = g_{1,1}^< + g_{1,1}^r \Sigma_s^r G_{1,1}^< + g_{1,1}^r \Sigma_s^< G_{1,1}^a + g^< \Sigma_s^a G_{1,1}^a. \quad (\text{B.28})$$

Esta expressão pode ser generalizada caso haja mais átomos ligando o eletrodo e o

canal, onde para isto basta suprimir os rótulos

$$G^< = g^< + g^r \Sigma^r G^< + g^r \Sigma^< G^a + g^< \Sigma^a G^a, \quad (\text{B.29})$$

onde as auto energias Σ podem ser rotuladas para o contato esquerdo (S) ou o direito (D).

Apêndice C

Relações de Green Importantes

Na equação (B.3) foi definido a função de Green ordenada no tempo, onde o termo do lado esquerdo da igualdade depende do operador de ordenamento temporal. Logo, usando a propriedade do operador de ordenamento temporal dado pela equação (A.11), é possível escrever a equação como,

$$\langle \mathbf{T}_r \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_j^\dagger(\tau') \rangle = \theta(\tau - \tau') G^< - \theta(\tau' - \tau) G^> \quad (\text{C.1})$$

onde o sinal de menos é devido a troca de posição dos dos operadores para manter as integrais com os mesmo limites de integração, igual como foi feito na equação (A.11) no segundo termo, mostrado na equação (A.12). Mas com os hamiltonianos substituídos por operadores de criação e aniquilação, que ao trocá-los de ordem muda-se o sinal.

De forma semelhante é fácil notar da equação (C.1) que

$$\langle \mathbf{T}_r \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_j^\dagger(\tau') \rangle = G^r - G^a. \quad (\text{C.2})$$

O operador de ordenamento temporal também pode ser definido para o tempo reverso, levando à

$$G^{\bar{T}} = \theta(\tau - \tau') G^< + \theta(\tau' - \tau) G^> \quad (\text{C.3})$$

onde foi definido $G^{\bar{T}} = \langle \mathbf{T}_r \hat{\mathbf{c}}_i(\tau) \hat{\mathbf{c}}_j^\dagger(\tau') \rangle$, que também pode ser definido em termos de equações retardada e avançada,

$$G^{\bar{T}} = G^r - G^a. \quad (\text{C.4})$$

As funções de energia de acoplamento, ou auto energias, também estão definidas no mesmo contorno, desta forma também podem ser escritas pelas relações (C.1) à (C.4), resumidas a baixo.

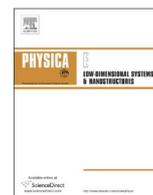
$$\Sigma_{S,D}^T = \Sigma_{A,D}^r + \Sigma_{S,D}^< = \Sigma_{S,D}^a + \Sigma_{S,D}^> \quad (\text{C.5})$$

$$\Sigma_{S,D}^{\bar{T}} = \Sigma_{A,D}^> - \Sigma_{S,D}^r = \Sigma_{S,D}^< - \Sigma_{S,D}^a. \quad (\text{C.6})$$

Apêndice D

Trabalhos Produzidos

Neste apêndice é apresentado os artigos produzidos, onde, o primeiro é artigo publicado na *Physica E*, em segundo, o artigo publicado na *IEEE transactions on magnetics*, escrito em parceria com a UPMC. O terceiro é referente ao artigo publicado para a revista Brasileira de ensino de física. O quarto e quinto anexos são referentes aos artigos-resumo para as conferências COMPUMAG e MAGCOMP. Por último, é mostrado a chamada de participação dos seminários apresentados referente ao método de Hartree-Fock e de Green de Não-Equilíbrio.



The effect of gradually constricted channel on the I – V characteristics of graphene sheets



Fernando Zanella^a, K.Z. Nobrega^b, C.A. Dartora^{a,*}

^a Electrical Engineering Department, Federal University of Paraná (UFPR), Brazil

^b Electrical Engineering Department, Federal Institute of Technological Education of Maranhão (IFMA), Brazil

HIGHLIGHTS

- Transport properties of channel constrictions in graphene are obtained.
- Green's functions methods are used to obtain transmission and I – V characteristics.
- The parameters of the gradual constriction are border cutting angle and channel width.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 April 2016

Accepted 24 May 2016

Available online 26 May 2016

Keywords:

Graphene

Channel constriction

I – V characteristics

Green's functions

ABSTRACT

Ideal graphene is a gapless semiconductor consisting of a single layer of carbon atoms regularly arranged in a honeycomb lattice having infinite spatial extent in the (x,y) -plane, in which electrons behave as Dirac massless fermions. Even neglecting interactions with the anchoring substrate, a graphene sheet in real world has finite extent, leading to distinctive features in the conductivity of a given sample. In this letter we study the effect of a gradual channel constriction in graphene nanoribbons on their I – V characteristics, using non-equilibrium Green's function formalism. The constriction width and the border cutting angle are the main parameters to be varied. We found that transmission through the channel is considerably affected by these parameters, presenting sharp peaks at specific energies, which can be attributed to a resonance due to the tuning of energy eigenvalues.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Graphene is a two-dimensional allotropic form of carbon, ideally consisting of an infinite (x,y) -plane at which carbon atoms regularly arrange themselves in a honeycomb lattice, with interatomic distance of 1.42 Å. It has been attracted the attention of the scientific community [1–20], under the promise to revolutionize the areas of high performance materials and nanoelectronics, due to its very unusual physical properties, emerging from the fact that electrons near the Fermi level behave effectively as massless Dirac fermions in a $(1+2)$ -dimensional spacetime [2,3,7–9,21–25]. Extraordinarily, graphene exhibits an integer quantum hall effect even at room temperature, while the majority of two-dimensional electron gas (2DEG) structures require low temperatures ($T < 10$ K). The band structure of infinite monolayer graphene was determined already in 1947 by Wallace [26] and further advances towards understanding the behavior of electrons

as massless Dirac fermions in $(1+2)$ dimensions were done mainly by McLure [27] in 1957 and Semenoff [28] in 1984. Despite that, experimental production of a single layer graphene sheet was done for the first time only in 2003, by Geim and Novoselov [4,5], using a very simple technique based on exfoliation of graphite.

Nowadays, it is known that the experimental techniques used in graphene production, the sample size and border features of a graphene nanoribbon, the substrate at which it is deposited and impurities produce a large variability of electronic properties of graphene, being at the same time a major drawback for its practical use in the semiconductor industry, due to some degree of unpredictability in electronic properties of produced samples, and a very distinctive advantage, due to the possibility of obtaining any desired I – V characteristics in graphene-based devices.

In this letter, our main goal is to study how the main parameters of a gradually formed constriction in a graphene nanoribbon affect its electronic transport properties. Constrictions can be present in real devices due to fabrication defects or, hopefully, can be engineered to obtain a desired I – V curve. The electron transmission through a constricted channel as a function of energy and the I – V characteristics of a graphene sample are obtained

* Corresponding author.

E-mail address: cadartora@eletrica.ufpr.br (C.A. Dartora).

Study of Carbon-Based Transistors with Semi-Analytic and Ab-Initio Models

Yi Zheng¹, Fernando Zanella², Guido Valerio¹, Cesar A. Dartora², and Zhuoxiang Ren¹

¹Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, Paris 75005, France, yi.zheng@upmc.fr

²Electrical Engineering Department, Federal University of Paraná (UFPR), Brazil, cadartora@eletrica.ufpr.br

In this work, the current-voltage characteristics of a graphene-based transistor are computed with different methods. A simplified semi-analytic method allows fast computation of the electric parameters by granting a good accuracy. A more complex matrix method based on second quantized version of Schrodinger equation by means of non-equilibrium Green's function is used to validate the semi-analytic one. Both models are developed to evaluate the impact of mechanical stresses on this novel class of nano-transistors, where they are aimed for applications in the domain of flexible electronics.

Index Terms—Nanotransistors, graphene nanoribbon, deformation, non-equilibrium Green's function, flexible electronics.

I.

II. INTRODUCTION

Carbon-based nanotransistors have recently attracted a lot of attention due to their remarkable electronic properties [1]-[3]. As one of the emerging carbon materials, graphene has rapidly become an ideal candidate for flexible electronic devices [4]. In this connection, geometric deformation of graphene-based active components is an important issue.

Figs. 1 show an armchair graphene nanoribbon (aGNR), and an aGNR in a field-effect transistor (FET), where a strain is enforced on the FETs along the direction of the channel. To compute the drain/source current in the presence of this strain as a function of the voltages at the contacts, we propose two methods, having a different level of accuracy and complexity.

Both methods involve a multiscale coupling between a macro (the electrostatic behavior of the device) and a micro-model (the computation of the charge density in the channel). While the first model is formulated through Poisson equation, the second can be solved either with an approximated semi-analytic solution or with a rigorous *ab-initio* approach.

The first choice requires the computation of an analytic expression for the aGNR energy band [5]. This approach was proposed in [6], and is here applied for the first time to study the effect of deformation, by using the analytical description of deformed aGNR presented in [7]. Interestingly, only small modifications to the original method are sufficient to obtain a complete semi-analytic model.

The second choice requires the numerical solution of Schrödinger equation in the Laplace domain, thus keeping a full information on the dynamic properties of the device. However, the current computation is done with a static approach, since only static characteristics of the transistors are computed [8]. Also in this case, a “deformed” Hamiltonian based on experimental data is proposed for the first time.

The general multiscale computational approach is discussed in Section II. The semi-analytical compact model is described in Section III, and the rigorous approach based on non-equilibrium Green's function (NEGF) is presented in Section

IV. The two models will be used to study the impact of mechanical strains on the transistor properties in Section V.

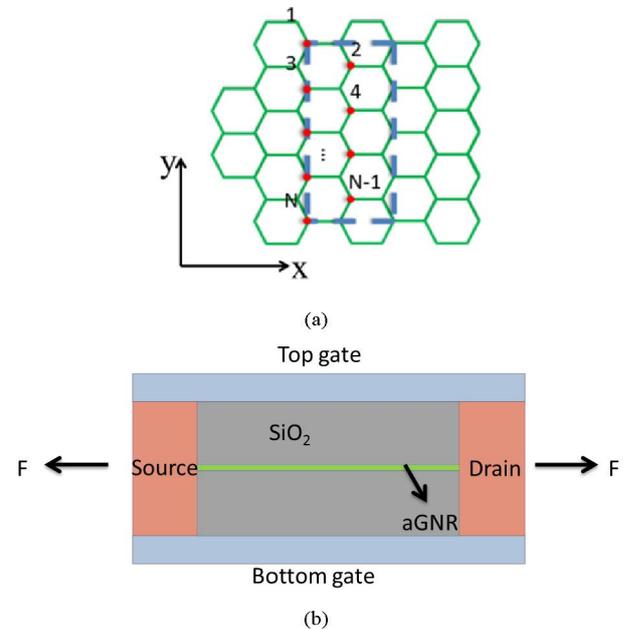


Fig. 2. (a) Armchair graphene nanoribbon. (b) Sketch of strain on double-gate aGNR FET.

III. COMPUTATIONAL APPROACH

In this section, the multiscale coupling between the micro-model and the macro-model is discussed. As shown in Fig. 3, both models solve Poisson's equation in order to calculate the potential along the channel μ_c , starting from an initial guess value μ_{c0} . The main difference is in the micro-model block, necessary to compute the charge density stored in the channel.

On one hand, in the semi-analytic micro-model we calculate analytical expressions for the energy bands of a graphene nanoribbon through a nearest-neighbor approach, which means that only the adjacent atoms interact with each other. This leads to closed form quantities (effective masses,

Pedagogical introduction to equilibrium Green's functions: condensed-matter examples with numerical implementations

Introdução pedagógica às funções de Green de equilíbrio:
exemplos em matéria condensada com implementações numéricas

Mariana M. Odashima^{*1}, Beatriz G. Prado¹, E. Vernek¹

¹Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brasil

Received on April 09, 2016. Revised on July 29, 2016. Accepted on August 01, 2016.

The Green's function method has applications in several fields in Physics, from classical differential equations to quantum many-body problems. In the quantum context, Green's functions are correlation functions, from which it is possible to extract information from the system under study, such as the density of states, relaxation times and response functions. Despite its power and versatility, it is known as a laborious and sometimes cumbersome method. Here we introduce the equilibrium Green's functions and the equation-of-motion technique, exemplifying the method in discrete lattices of non-interacting electrons. We start with simple models, such as the two-site molecule, the infinite and semi-infinite one-dimensional chains, and the two-dimensional ladder. Numerical implementations are developed via the recursive Green's function, implemented in **Julia**, an open-source, efficient and easy-to-learn scientific language. We also present a new variation of the surface recursive Green's function method, which can be of interest when simulating simultaneously the properties of surface and bulk.

Keywords: Green's functions, Quantum transport, Low-dimensional physics, Tight-binding, Density of states.

O método das funções de Green possui aplicações em diversos campos da Física, desde equações diferenciais clássicas a problemas quânticos de muitos corpos. No contexto quântico, as funções de Green são funções de correlação, das quais é possível extrair informação sobre o sistema em estudo, tais como densidade de estados, tempos de relaxação e funções respostas. Apesar de seu poder e versatilidade, este método é conhecido por ser trabalhoso e às vezes intrincado. Neste trabalho introduzimos as funções de Green de equilíbrio e a técnica de equação de movimento, exemplificando o método em redes discretas de elétrons não-interagentes. Começamos com modelos simples, como a molécula de dois sítios, as cadeias unidimensionais infinita e semi-infinita, e a rede escada em duas dimensões. Implementações numéricas são desenvolvidas através das funções de Green recursivas, implementadas em **Julia**, uma linguagem científica de código aberto, eficiente e de fácil aprendizado. Também apresentamos uma nova variante do método de função de Green recursiva de superfície, que pode ser útil para simular simultaneamente as propriedades de superfície e bulk.

Palavras-chave: Funções de Green, Transporte quântico, Física de baixa dimensionalidade, Tight-binding, Densidade de estados.

1. Introduction

The Green's functions method is a powerful mathematical tool to solve linear differential equations. These functions were named after the English miller,

physicist and mathematician George Green (1793-1841) [1-3]. His seminal work "An essay on the application of mathematical analysis to the theories of electricity and magnetism" (1828) [4] developed a theory of partial differential equations with gen-

^{*}Endereço de correspondência: mmodashima@ufu.br.

Study of Carbon-Based Transistors with Analytic and Full-Band Models

Yi Zheng¹, Fernando Zanella², Guido Valerio¹, Cesar A. Dartora², and Zhuoxiang Ren¹

¹Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, F-75005 Paris, France USA, yi.zheng@upmc.fr

²Electrical Engineering Department, Federal University of Parana' (UFPR), Brazil, fernando.zanella@gmail.com

In this work, the current-voltage characteristics of a double-gate graphene-based transistor are computed with different methods. A simplified semi-analytic method allows fast computation of the electric parameters by granting a good accuracy. A more complex method based on the solution of Schrodinger equation by means of non-equilibrium Green's function is used to validate the semi-analytic one. The codes will be used to evaluate the impact of mechanical stresses on this novel class of nano-transistors, where they are used for applications in the domain of flexible electronics.

Index Terms—Nanotransistors, graphene nanoribbon, deformation, non-equilibrium Green's function, flexible electronics.

I. INTRODUCTION

Carbon-based nanotransistors have recently attracted a lot of attention due to their remarkable electronic properties [1]-[3]. As one of the emerging carbon materials, graphene has rapidly become an ideal candidate for flexible electronic devices [4]. In this connection, geometric deformations of graphene-based active components is an important issue.

In Fig.1 the implementation is shown of a graphene nanoribbon in a field-effect transistor (FET). This geometric configuration will be considered in this paper. In our study, a strain is enforced on the FETs along the direction of the channel. A compact model in Section II will be compared and validated with a rigorous approach in Section III. The two models will be used in the final paper to study the impact of mechanical strains on the transistor properties.

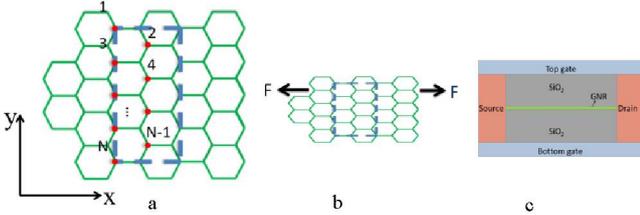


Figure 1. (a) Armchair graphene nanoribbon, (b) deformed graphene nanoribbon, (c) sectional view of a double-gate aGNR FET.

II. COMPACT MODEL

In this paper, we propose a semi-analytical model for graphene based transistor. In the absence of any deformation, graphene energy bands can be calculated with tight binding model [5]. In the presence of a relative deformation d ($-0.1 \leq d \leq 0.1$), the hopping parameters change accordingly, thus determining a shift of Fermi points [6]. The energy bands of the graphene nanoribbon can be obtained:

where

$$(1)$$

$$(2)$$

$a=1, \dots, N$ defines the energy band, $a = \sqrt{3}a_{cc}$ and a_{cc} is the

atomic distance between two adjacent atoms, $V = 2.7$ eV is the tight-binding hopping energy with no deformation. S_i is a constant and ν is the Poisson's ratio of the graphene, usually taken approximately equal to 0.145.

Starting from (1), the effective mass, density of states and transmissivity coefficients T_s and T_d through the source and drain can be derived. These parameters are used to calculate the current by using a Landauer-Büttiker approach [7]:

being the electronic charge, f_s and f_d are Fermi-Dirac distributions of source and drain, respectively. The integration is performed over all the allowed energies in (1). The surface potential ϕ_s can be calculated by equating the microscopic charges Q_{ch} and the macroscopic charge Q_{macro} :

where C_g , C_s and C_d are the capacitances of gate, source and drain, V_g , V_s , V_d are the voltage of gate, source and drain, respectively, and $V_{FB,s}$ are the relevant flatband voltages.

III. NON-EQUILIBRIUM GREEN'S FUNCTION METHOD

The non-equilibrium Green's function (NEGF) method is a powerful tool to study transport phenomena in nanodevices. An extensive treatment of NEGF can be found in [8]-[9]; here we will give a few definitions of NEGF as a statistical expectation value between the product of fermions operators at different positions \mathbf{r} and \mathbf{r}' , at different times t and t' . A causal Green's function is given by

$$G^c(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \langle T \psi(\mathbf{r}, t) \psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \rangle \quad (7)$$

where $\psi(\mathbf{r}, t)$ creates one electron at site \mathbf{r} at time t and annihilates an electron at site \mathbf{r}' at time t' . T is a time-ordering operator that guarantees causality. As we are dealing with electrons, the c operators satisfy the anti-commutation relation $\{\psi(\mathbf{r}, t), \psi(\mathbf{r}', t')\} = 0$, and $\{\psi(\mathbf{r}, t), \psi^\dagger(\mathbf{r}', t')\} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t')$, where δ is the Dirac delta function. (7) leads to the retarded Green's functions [11],

$$(8)$$

Numerical Technique to Describe Memory Phenomena in Nano Devices

Fernando Zanella¹, C. A. Dartora¹, Yi Zheng², Guido Valerio², and Zhuoxiang Ren²

¹Federal University of Parana, Brazil

²University Pierre and Marie Curie, Paris, France

E-mail: fernando.zanella1@gmail.com, guido.valerio@upmc.fr

Abstract — Many-body quantum effects can lead to many novel promising applications, for example in the field of memory devices. Unfortunately coupling between electrodes and channel based on the tight-binding equations are not enough to model such phenomena. To overcome this limitation, in this paper we present a powerful technique to describe memory effect by considering the full electron interactions in a two atoms system.

I. INFORMATIONS GENERALES

Many numerical models have been proposed to answer the needs for simulations of new nanotransistors, very often having applications to graphene and carbon nanotubes devices [1]-[2]. However, despite their exceptional and promising applications, the majority of these numerical models are based on a tight-binding approximation for the energy dispersion, thus neglecting many-body effects.

Actually, many-body effects [3] can lead to breakthrough applications, such as memory devices. Their functioning relies on the correct definition of exchange probabilities between electronic states inside the device, which cannot be described with tight-binding models.

II. FORMULATION OF THE PROBLEM

Both silicon, and carbon-based devices, many-body effects become an important phenomenon when electrons are trapped inside the channel. This idea is clarified in Fig. 1. A two-atom device, where each atom has a 1s orbital, is shown. Due to the bonding and spin, four possible states emerge in the channel. The first state is due to the absence of electron injected by the electrodes. The second and third states correspond to two possibilities at the same energy, (the injection of one electron having either up or down spin). The last state is related to two electrons inside the channel. When one up or down-spin electron is injected from the source, the entire system is updated to the next energy level. If the contacts are weak enough this electron will be trapped inside the channel and more energy will be necessary to inject the next one. This phenomenon shows a possible behavior of a storage device.

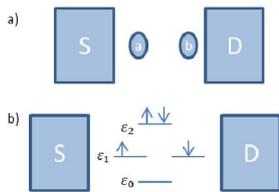


Fig.1. a) A simple system with two electrodes S(source) and D(drain), composed of two 1s orbitals; b) Same structure, but showing all possible states when one or two electrons are injected by the source.

A. Mathematical Description

In condensate matter physics many cases of interests describe the electronic Hamiltonian as follows [4],

(1)

In (1), c^\dagger is the creation operator, while c is the annihilation operator. The symbol \mathbf{r} denotes the positions in space domain. The bra-kets are real numbers that come from measurements or ab-initio models [4]. The first term is the free electron Hamiltonian, and the second term is the electron-electron interactions that will capture memory effect. Here the bra-ket will be $|\mathbf{r}\rangle$ for the first term and $|\mathbf{r}'\rangle$ for the second term. When $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ it will lead to the hopping value or the local potential energy otherwise, $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$ is fixed and measure how strong the interactions are.

To compute current, the best approach is to transform (1) in a Green's form. This idea comes from the average of (1) in the time domain and the commutator in the Heisenberg notation [4]. Both described by the equations below

(2)

(3)

In Eq. (3), i is the imaginary number, e is the electric charge, n is the number operator. Furthermore, \mathbf{j} is the current density, which is equal to $e\mathbf{v}$. Eq. (2) and (3) allow the following definitions of Green's functions for holes and electrons [6],

(4)

(5)

By summing these equations we obtain a definition of causal or retarded Green's function given by,

(6)

A Green's function for the second term in (2) is also possible, but it does not lead to a closed-form result, and a numerical implementation is very hard to achieve. To avoid this kind of problem we invoke the Hartree-Fock technique [3] by allowing the Poisson's Equation to deal with number of electrons and holes inside the device. This is known as Self Consistent Field Approximation (SCFA) [3], and can be mathematically implemented by taking a little deviation in (2) as follows,

(7)

By performing the same approximation in (3), and neglecting square deviations we arrive at the Hartree-Fock approximation.

B. Solving a Two Atom System

We solved a simple two atoms example using the definitions from (2) to (7) by applying the Equation of Motion Technique (EMT) [4]. The first step is to notice that Eq. (6) can be rewritten as,

(8)

Vous êtes cordialement invité aux séminaires :

Atomistic Modeling for Nanodevices

Fernando Zanella

PhD Student
Department of Electrical Engineering
Universidade Federal do Paraná
Email : fernando.zanella1@gmail.com



Short biography: Graduated in electrical engineering at Pontificia Universidade Catolica do Paraná (2009), and master degree in electrical engineering at Universidade Federal do Paraná (2012). During those years has acquired experience in numerical modeling applied to electromagnetism and semiconductor devices (Thermal Average), which worked with Finite Element Method at Time Domain. With equally importance, has experience in Radio circuitry development. Currently is PhD student at University Federal do Paraná, been part of the science and materials engineering team (PIPE), in which works with numerical modeling applied to nanoelectronics with Green's methodology and Second Quantization.

Abstracts of the Lectures

Hartree-Fock method: Nowadays, due to devices miniaturization, quantum phenomena became an issue that must be taken into account in numerical simulations. In these problems, an atomistic overview is required to describe the energetic properties of matter. The first step is to understand the Born-Oppenheimer approximation for systems of many particles, and how to solve Schrödinger Equation by Roothan's methodology (LCAO, linear combination of atomic orbitals). All these techniques lead to a methodology Known as Hartree-Fock.

Date : Vendredi 4 Novembre à 16h00
Lieu : Salle de réunion du L2E,
Campus de Jussieu, Couloir 65-66, 1^e étage

Green's Function method: In the field of numerical models, the atomistic description of a device is not enough to model transport phenomena. For a complete atomistic description of a nanodevice, charge transport is needed. A powerful tool to handle, together with the atomistic description from Hartree-Fock methodology covered in the previous lecture, is the Green's Function method.

Date : Jeudi 10 Novembre à 15h45
Lieu : Salle de réunion du L2E,
Campus de Jussieu, Couloir 65-66, 1^e étage

Referências

- [1] Intel 22nm 3-D Tri-Gate Transistor Technology. <http://newsroom.intel.com/docs/DOC-2032,2011>.
- [2] M. Leong, B. Doris, J. Kedzierski, K. Rim, M. Yang, *Science*, 306, 5704 (2004).
- [3] Service, R. *Science* 2009, 323, 1000-1002.
- [4] D. Frankling, A. Luisier, M. Han, J. S. Tulevski, G. Breslin, M.C. Gignac, M. Lundstrom, M.Haensch, *NanoLett.* 2012,12, 758,762.
- [5] Li, M. Yeo, K. Suk, S. Yeoh, Y. *VLSI Technol.* 2009, 2008-2009.
- [6] Yu, B. Chang, L. Ahmed, S. Bell, S. Tabery, C. Bokor, J.Kyser, D. Digest. *Int. Electron Devices Meeting* 2002, 251-254.
- [7] Doris, B. Jeong, M. Zhu, T. Zhang, Y. Steen, M. Natzle, W.Callegari, S. Narayanan, V. Cai, J. Ku, S. H. Jamison, P. Li, Y. Ren,Z. Ku, V. Boyd, T. Kanarsky, T. D’Emic, C. Newport, M. Dobuzinsky, D. Deshpande, S. Petrus, J. Jammy, R. Haensch, W. *IEEE Int. Electron Devices Meeting* 2003, 00, 27.3.1-27.3.4.
- [8] Chau, R. Datta, S. Doczy, M. Doyle, B. Jin, B. Kavalieros, J.Majumdar, A. Metz, M. Radosavljevic, M. *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2005, 4, 153-158.
- [9] Thompson, S. E. Chau, R. S. Ghani, T. Mistry, K. Tyagi, S.Bohr, M. T. *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* 2005, 18, 26-36.
- [10] P.R. Wallace, *Phys. Rev.* **71** (1947), 622.

- [11] J.W. McLure, Phys. Rev. **108** (1957), 612.
- [12] G.W. Semenoff, Phys. Rev. Lett. **53** (1984), 2449.
- [13] A. K. Geim, A.H MacDonald, Physics Today **60**, 35-41 (2007)
- [14] K.S. Novoselov et al, Nature **438** (2005), 197
- [15] Andre K. Geim, Nobel Lecture: Random Walk to Graphene, Rev. Mod. Phys. **83**, 851 (2014).
- [16] K. S. Novoselov, Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland, Rev. Mod. Phys. **83**, 837 (2011).
- [17] K. S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).
- [18] K.S. Novoselov et al, Nature **438**(2005), 197
- [19] M.I. Kastnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim, Nature Physics **2**, 620 (2006).
- [20] A.H. Castro Neto et al, Rev. Mod. Phys **81** (2009), 109.
- [21] S. Das Sarma et al, Rev. Mod. Phys. **83** (2011), 407.
- [22] M.A.H. Vozmediano, M.I. Kastnelson, F. Guinea, Physics Reports **496** (2010), 109.
- [23] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, Phys. Rev. Lett. **97**, 187401 (2006).
- [24] K. Ziegler, Phys. Rev. Lett. **102**, 126802 (2009).
- [25] S. Adam, Suyong Jung, Nikolai N. Klimov, Nikolai B. Zhitenev, Joseph A. Stroscio, and M. D. Stiles, Phys. Rev. B **84**, 235421 (2011).

- [26] Irina V. Lebedeva, Andrey A. Knizhnik, Andrey M. Popov, Olga V. Ershova, Yurii E. Lozovik, and Boris V. Potapkin, *Phys. Rev. B* **82**, 155460 (2010).
- [27] M. Sepioni, R. R. Nair, S. Rablen, J. Narayanan, F. Tuna, R. Winpenny, A. K. Geim, and I. V. Grigorieva, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 207205 (2010).
- [28] N. Bolivar, E. Medina, B. Berche, *Phys. Rev. B* **89**, 125413 (2014).
- [29] A. Lopez Jimenez, N. Bolívar, E. Medina, B. Berche, *Condens. Matter Phys.* **17**, 33803 (2014).
- [30] N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto, and F. Guinea, *Phys. Rev. B* **73**, 195411 (2006).
- [31] B. Uchoa, C.-Y. Lin, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* **77**, 035420 (2008).
- [32] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P.Kim, *Nature* **438** (2005), 201.
- [33] M.R. Setare, D. Jahani, *Physica B* **405**, 1433 (2010).
- [34] C.A. Dartora, G.G. Cabrera, *Phys. Lett. A* **377**, 907 (2013).
- [35] C.A. Dartora, G.G. Cabrera, *Phys. Rev. B* **87**, 165416 (2013).
- [36] Miguel Saldaña Jimenez, C.A.Dartora, *Physica E* **59**, 1 (2014).
- [37] T. R. Robinson, *Am. J. Phys.* **80**, 141 (2012)
- [38] Gabriela Murguía, Alfredo Raya, Ángel Sánchez, Edward Reyes, *Am. J. Phys.* **78**, 700 (2010).
- [39] Ajayan P. M., T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tani-gaki, and H. Hiura, 1993, *Nature*, London 362,522.
- [40] Bethune, D. S., C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, 1993, *Nature* London 363,605.
- [41] Reich S., C. Thomsen, and J. Robertson, 2005, *Phys. REv. Lett.* 95,077402.

- [42] A. Javey, J. Guo, D. Former, Q. Wang, D. Wang, R. Gordon, M. Lundstrom and H.Dai, *Nano Lett.* 4, 447 (2004).
- [43] [9] “IBM builds graphene chip that’s 10,000 times faster, using standard CMOS processes,” <https://www.extremetech.com/extreme/175727-ibm-builds-graphene-chip-thats-10000-times-faster-using-standard-cmos-processes>.
- [44] W. J. Hyun, E. B. Secor, M. C. Hersam,, C. Daniel Frisbie, L. F. Francis, ”High-resolution patterning of graphene by screen printing with a silicon stencil for highly flexible printed electronics,” *Advanced Materials*, 2015, vol. 27, no 1, p. 109-115.
- [45] L. Brey and H.A. Fertig, *Phys.Rev. B* 73, 235411 (2006).
- [46] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 89, 106801 (2002).
- [47] M. H. Yang, K.B.K. Teo, W. J. Milne, and D.G. Hask, *Appl. Phys.Lett.* 87, 253116 (2005).
- [48] [13] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, ”Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening,” *ACS Nano* 2, 2301-2305, 2008
- [49] G. Gui, J. Li and J. Zhong, “Band structure engineering of graphene by strain: First-principles calculations,” *Phys. Rev. B*, 78, 075435, 2008.
- [50] L. Brey and H. A. Fertig, *Phys.Rev. B* 73, 235411 (2006).
- [51] Yi Li, X. Jiang, Z. Liu, Z. Liu,”Strain Effects in Graphene and graphene nanoribbons: the underlying mechanism. ” *Nano Research*, vol . 3 pp. 545-546, jul. 2010.
- [52] Haug, H. and Jauho, A.P., *Quantum Kinetics in Transport and Optics os Semiconductor*, Springer Heideberg, 1996.

- [53] Kadanoff, L. and Baym, G., *Quantum Statistical Mechanics*, Benjamin, Inc., 1962.
- [54] W. Kolos, L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964), 3663; B. T. Sutcliffe, *Adv. Quant. Chem.*, 28(1997), 65. B. T. Stcliffe, *Adv. Chem. Phys.*, 114 (2000),1.
- [55] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Chemistry*, McGraw-Hill, (1982);
- [56] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, 1992; W. J. Hehre, L. Random, J. A. Pople, P.v. R. Schleyer, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, 1986.
- [57] J. Simons, J. Nichols, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Oxford University Press, 1997.
- [58] Frank Roux, Donald K. Harriss, *Self-Consistent Field Calculation on Lithium Hydride for Undergraduates*, Department of Chemistry, Minnesota, 1979.
- [59] A.K. Geim, A.H. MacDonald, *Physics Today* **60**, 35-41 (2007).
- [60] J. Almlöf, K. Faerfri Jr, K. Korsell, *J. Comp. Chem.*, 3 (1982), 385; J. Almlöf, *Modern Electronic Structure Theory, Part I*, D. Yarkony, Ed., World Scientific 1995, pp. 110-151.
- [61] Datta, S., *Quantum Transport: Atom to Transistor*, Cambridge, New York, 2005.
- [62] J. Schwinger, *J. Math. Phys.* 2, 407 (1961).
- [63] T. Matsubara, *Prog. Theor.Phys.* 14,351,378 (1955).
- [64] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, Second Edition, Plrnum, New York (1990)
- [65] T. Holstein, *Ann. Phys.* 20,410 (1964).
- [66] Kadanoff, L. Baym, G., *Quantum Statistical Mechanics*, Benjamin, Inc., 1962.

- [67] L. v. Keldysh, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 47,1515 (1964) [Sov. Phys. JETP 20,1018 (1965)].
- [68] J.Sadley, *Semi-Empirical Methods of Quantum Chemistry*, Wily, 1985; M.C. Zerner, *Rev. Comp. Chem.*, 2 (1991), 313, T. Bredow, K. Jug, *Theor. Chem. Acc.*, 113 (2005), 1.
- [69] See chapter 6, pp. 101-140, by G.D. Mahan, "Green's Function Methods: Quantum Boltzmann Equation for Linear Transport", chapter 7, pp. 141-168 by A.P. Jauho, "Green's Function Methods: Nonequilibrium, High-Field Transport", appearing in *Quantum Transport in Semiconductors*, edited by D. Ferry and C. Jacoboni (Plenum Press, New York, 1991).
- [70] *Quantum Theory of Optical and Eletronic Proprieties of Semiconductors* , Hatmut Haug and Stephan W. Koch, World Scientific, Singapore (2004)
- [71] Haug, H. and Jauho, A.P., *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductor*, sSpringer Heideberg, 1996.
- [72] Y. Imry and R. Landauer, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999), S306
- [73] *Progress in nonequilibrium Green's functions II*, M. Bonitz and D. Semkat (Eds.), World Scientific, New Jersey (2003)
- [74] A. Blandin, A. Noutier, and D. W. Hone, *J. Phys. (Paris)* 37, 369 (1976)
- [75] R. G- Mojarad and S. Datta, *Phys. Rev. B.* **75** (2007), 081301(R).
- [76] L. Yang and J. Han, "Electronic structure of deformed carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85, 154-157
- [77] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor*, Cambridge University Press, Cambridge, (1997).
- [78] Y. Imry and R. Landauer, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999), S306

- [79] K. Alam, "Uniaxial strain effects on the performance of a ballistic top gate graphene nanoribbon on insulator transistor," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 8, pp. 528534, 2009
- [80] [11] Jae-Ung Lee, Duhee Yoon and Hyeonsik Cheong, "Estimation of Young's Modulus of Graphene by Raman Spectroscopy", *Nano Lett.*, no. 12, vol. 9, pp 4444-4448, 2012.
- [81] K.S. Novoselov, et al., *Science* **315** (2007) 1379
- [82] P. Michetti and G. Iannaccone, "Analytical model of one-dimensional carbon-based Schottky-barrier transistors," *IEEE Trans. Electr. Dev.*, vol. 57, no. 7, May 2010, pp. 1616 - 1625.
- [83] Ezequiel Costa Siqueira, "Transporte por Reflexão de Andreev em pontos quânticos duplos acoplados a eletrodos supercondutores e ferromagnéticos"