



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SÓLIDOS, SUPERFÍCIES E
NANOESTRUTURAS

MATHEUS JOSUÉ DE SOUZA MATOS

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES DE NITRETO DE
BORO HEXAGONAL E GRAFENO: RESPOSTA DIELÉTRICA,
EMPILHAMENTO E ESTRUTURA ELETRÔNICA

TESE DE DOUTORADO

BELO HORIZONTE, MG

9 DE JUNHO DE 2014

MATHEUS JOSUÉ DE SOUZA MATOS

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES DE NITRETO DE
BORO HEXAGONAL E GRAFENO: RESPOSTA DIELETRICA,
EMPILHAMENTO E ESTRUTURA ELETRÔNICA**

*Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação do
Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas
da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito
parcial à obtenção do grau de Doutor em Física.*

Orientador:

Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

BELO HORIZONTE, MG

9 DE JUNHO DE 2014

MATHEUS JOSUÉ DE SOUZA MATOS

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES DE NITRETO DE
BORO HEXAGONAL E GRAFENO: RESPOSTA DIELETRICA,
EMPILHAMENTO E ESTRUTURA ELETRÔNICA**

*Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação do
Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas
da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito
parcial à obtenção do grau de Doutor em Física.*

Data de aprovação: ___ / ___ / _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Reinaldo Oliveira Vianna - DFIS - UFMG

Prof. Pedro Paulo de Mello Venezuela

IF - UFF

Prof. Alan Barros de Oliveira

DFIS - UFOP

Prof. Rodrigo Gribel Lacerda

DFIS - UFMG

*Para **Geane**, minha esposa, por estar sempre ao meu lado,
e à minha família.*

Agradecimentos

Primeiramente agradeço ao **Mário**, por se tornar, além de um orientador, um amigo. Qualquer coisa que resulta de uma amizade tem tendência ao sucesso. Obrigado pela orientação paciente, por estar sempre disponível, por sempre ajudar e dar uma formação mais completa em física, pelo professor que é para a UFMG, pelas várias conversas saudáveis e pelas poesias compartilhadas.

Agradeimentos ao professor **Hélio Chacham** pelos ensinamentos, discussões, conversas, amizade e pelas várias colaborações nessa tese. Agradecimentos aos colaboradores experimentais, aos professores e aos estudantes e ex-estudantes (agora professores), **Ângelo Malachias, Rogério Paniago, Rodrigo Gribel, André Ferlauto, Luiz Gustavo, Ado Jório, Bernardo Ruegger, Camilla Oliveira, Mariana Prado, Ana Paula Barboza, Além-Mar Gonçalves, Thiago Grasio, Muriel de Pauli, Lígia Parreira e Diego Alves.**

Agradeço à minha mãe **Nívia Sandra**, ao meu pai **Altamiro** e aos meus irmãos **Vamberto** e **Edson**, pela união e força sempre. Agradecimentos ao meu amor, **Geane**, por estar sempre ao meu lado (com Bob e Olívia) e tornar os meus dias tão felizes. Agradecimentos aos meus irmãos de alma, **Eduardo, Alan e Lula.**

Agradeço aos amigos do grupo de Estrutura eletrônica pela convivência sadia e pela amizade. Em particular, aos amigos **Ananias e Alexandre**, e aos demais professores do grupo, **Ricardo e Simone.** Agradecimentos aos amigos do Laboratório de Nanoscopia, às Bernadetes e aos embotados, Camilla, Mariana, Ana Paula, Carlitos, Bárbara, Gianinni, Thales, Clara, Karolline e Bernardo. Agradecimentos à Muriel e ao Ângelo pelas discussões e colaborações frutíferas.

Agradecimentos aos amigos da pós. Valeu as conversas, as sessões de autoajuda, os cafés e os abraços, Ive (pela pessoa fantástica que é e pelas poesias do Blog da Ive), Ana Paula Gomes (valeu a cadeira confortável por tanto tempo), Emilson, Alana, Thonimar, Romero, Jean (tudo vai dar certo no final), Júlio, Ricardo e Daniele (dani molinha), ao Mangos (my friend), Lígia, Lídia, Regiane, Angélica, Júlia, Gláucia, Ana Alves, Bárbara Rosa, Bárbara Costa, Alci, Breno, Lobão, Eduardo Nery, Debarba, Diogão, Wendell, Guilherme, Érico (professor), Gustavo, Ingrid, Alisson, Hakob, Davi, Campolina, Rogério e a todos os outros que por ventura eu tenha esquecido de citar.

Não poderia deixar de agradecer à Juliana (juzuba), Fernanda e Bruno, e em especial à Maria

José, que continuou sendo um anjo na minha vida e na de Geane desde que chegamos em BH.

Agradecimentos ao Arapiraca (meu bom Ara) e à Débora, e ao Wallon e à Telminha (e agora ao Rafinha também), pela amizade sincera sempre.

Agradeço à **Shirley** por cuidar tão bem da biblioteca, a **Marluce, Ieda, Juliana e Ana Luiza** pela ajuda de sempre na secretaria da pós. Agradecimentos à todos os funcionários do Departamento de Física, que trabalham na parte administrativa, na limpeza e portarias, por todo apoio dado e pela boa convivência. Em especial, agradeço à professora **Ariete Righi, Edina, Maria Perpétua, Marília, Júlio** e ao **Sebastião**.

Agradecimentos ao corpo docente da Física, principalmente àqueles que eu interagi mais frequentemente, por todas as conversas com café e compartilhamentos de experiências e sabedoria. Não poderia deixar de citar os nomes de Nivaldo, Carlos Basílio, Gabriel, Bob Nogueira, Wagner Nunes, Schor, Bob Moreira, Monken, Edmar, Silvinha, Carolina Aguiar, Daniel, Leandro Xubaca, Leonardo Campos, Fantini, Elmo, Bis, Juan, Rachid, Pablo e Paulo Sérgio.

E agradeço à **CAPES**, ao **CNPq**, ao **INCT-Nano-Carbono** pelo apoio financeiro e ao **LCC-Cenapad-UFMG** e ao **Centro Nacional de Supercomputação (CESUP)**, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pelo suporte computacional.

Porque eu só preciso de pés livres, de mãos dadas, e olhos bem abertos.

—GUIMARÃES ROSA

Resumo

Neste trabalho, utilizamos cálculos de primeiros princípios baseados no formalismo da teoria do funcional da densidade para descrever propriedades estruturais e eletrônicas de nanomateriais de carbono e nitreto de boro. A tese é composta por três estudos, dois deles envolvendo diretamente colaborações com grupos experimentais, e um terceiro, motivado por resultados experimentais recentes descritos na literatura, mas que foi conduzido por uma abordagem apenas teórica.

O primeiro trabalho trata das propriedades do grafeno e do nitreto de boro hexagonal (hBN). Especificamente, investigamos propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas envolvidas na formação de bicamadas e multicamadas de grafeno e bicamadas mistas grafeno/hBN caracterizadas por ângulos relativos de empilhamento. Estudamos o papel de defeitos pontuais presentes no hBN na estabilidade energética das heteroestruturas, discutindo também possíveis modulações da estrutura eletrônica. Em se tratando de sistemas formados apenas por grafeno, estudamos propriedades estruturais e eletrônicas de bicamadas e multicamadas que foram crescidas epitaxialmente por sublimação de um substrato de carvão de silício. Foi possível determinar propriedades estruturais desses sistemas, como parâmetros de rede das supercélulas e distâncias entre as camadas, bem como energias de formação para diversos ângulos. Relacionamos esses aspectos estruturais e energéticos com os experimentos realizados por nossos colaboradores, discutindo a possibilidade de formação de domínios com orientações distintas entre as camadas. Por fim, estudamos aspectos relacionados com a estrutura eletrônica de tais bicamadas de grafeno giradas.

No terceiro trabalho, investigamos a resposta dielétrica anômala do hBN quando caracterizado por Microscopia de Força Elétrica (EFM). Para isso, utilizamos simulações de dinâmica molecular com forças originadas de cálculos de primeiros princípios. Analisamos o comportamento do momento de dipolo de uma camada de água confinada entre a monocamada de hBN e o substrato de SiO_2 , e mostramos que as interações das moléculas de água com o substrato são responsáveis por fazer com que a direção do momento dipolar interfacial (devido à água) fique independente da aplicação de um campo externo. Assim, mostramos como o campo interno resultante era capaz de mascarar a resposta dielétrica do material.

Palavras-chave: grafeno, superredes, teoria do funcional da densidade, nitreto de boro

Abstract

In this work, we made use of first principles calculations based on the density functional theory formalism to describe structural and electronic properties of carbon and boron nitride nanomaterials. The thesis is composed of three studies, two of them directly involving collaboration with experimental groups, and a third one, motivated by experimental results recently described in the literature, but which was conducted only with a theoretical approach.

The first work deals with graphene and hexagonal boron nitride (hBN). Specifically, we investigated structural, energetic and electronic properties involved in the formation of graphene bilayers and multilayers and mixed graphene/hBN bilayers characterized by the relative stacking angles. We studied the role of point defects present in the hBN in the energetic stability of the heterostructures, discussing also possible modulations of the electronic structure. Concerning systems composed only of graphene, we studied structural and electronic properties of bilayers and multilayers which were epitaxially grown by sublimation of a silicon carbide substrate. It was possible to determine the structural properties of these systems, such as supercell lattice parameters and distances between the layers, as well as formation energies for several angles. We related these structural and energetic aspects with experiments performed by our collaborators, discussing the possibility of domain formation with distinct orientations between the layers. Finally, we studied aspects related to the electronic structure of such twisted bilayer graphene.

In the third work, we investigated the hBN anomalous dielectric response when characterized by Electric Force Microscopy (EFM). To do that, we made use of molecular dynamics simulations with forces originated from first principles calculations. We analyzed the behavior of the dipole moment of a water layer confined between the hBN monolayer and the SiO_2 substrate, and we showed that the molecule interactions with the substrate are responsible to make the interfacial dipole moment direction (due to the water) be independent on the external applied field. In this way, we showed how a resulting internal field was able to mask the dielectric response of the material.

Keywords: graphene, superlattices, density functional theory, boron nitride

Sumário

Agradecimentos	5
Resumo	8
Abstract	9
Lista de Figuras	13
Lista de Tabelas	18
Introdução	19
1 Nanoestruturas & Metodologia	21
1.1 Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal	21
1.2 Metodologia	24
1.2.1 Teoria do Funcional da Densidade - DFT	24
1.2.1.1 Aproximações na Teoria do Funcional Densidade: LDA e GGA	26
1.2.1.2 Interações de van der Waals no DFT	27
1.2.2 Dinâmica Molecular <i>Ab Initio</i> - AIMD	28
1.2.3 Aproximações importantes e o Método SIESTA	30
2 Efeitos de Orientação e Defeitos em Bicamadas de Grafeno, Heteroestruturas de Grafeno/BN e Bicamadas de BN	33
Introdução	33
2.1 Revisão Bibliográfica	33
2.2 Metodologia	36
2.2.1 Comensurabilidade de Camadas de Grafeno Giradas	36
2.2.2 Geometria das Supercélulas	37
2.2.3 Detalhes Computacionais	41
2.3 Resultados e Discussões	41
2.3.1 Análises Estruturais e Energéticas de bicamadas de grafeno, de hBN e grafeno/hBN	41
2.3.2 Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN	44

2.3.2.1	Propriedades Estruturais	46
2.3.2.2	Propriedades Energéticas	48
2.3.2.3	Estrutura Eletrônica	51
2.4	Conclusões	57
3	Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial	58
	Introdução	58
3.1	Problema e Objetivos	59
3.2	Metodologia	62
3.2.1	Geometria das Supercélulas	62
3.2.2	Detalhes Computacionais	62
3.3	Resultados e Discussões	62
3.3.1	Propriedades Estruturais e Energéticas	62
3.3.2	Estrutura Eletrônica	65
3.4	Conclusões	71
4	Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN	73
	Introdução	73
4.1	Técnicas Experimentais: Microscopia de Varredura por Sonda	74
4.2	Problema	75
4.3	Hipótese, Modelo e Objetivos	77
4.4	Resultados	81
4.4.1	Análise do Momento de Dipolo Elétrico	81
4.4.2	Propriedades Estruturais	83
4.5	Discussões	86
4.6	Conclusões	88
5	Considerações Finais e Perspectivas	89
	Considerações Finais	89
	Perspectivas: outros materiais bidimensionais	90
	Referências Bibliográficas	95
A	O Princípio Variacional e o Teorema de Hellmann-Feynman	105
A.1	O Princípio Variacional	105
A.2	O Teorema de Hellmann-Feynman e o Cálculo de Forças	106
B	TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN	107

C	Pseudopotenciais e o Método SIESTA	109
C.1	A Teoria do Pseudopotencial	109
C.1.1	Introdução	109
C.1.2	Construindo Pseudopotenciais	110
C.2	Método SIESTA e Funções de Base	113
Funções de Base		114
Erro de Superposição de Base		115
D	Produção Científica durante o Doutorado	117
	Artigos relacionados com trabalhos da tese	117
	Artigos relacionados com trabalhos de colaboração	117

Lista de Figuras

1.1	<i>(a) Representação da estrutura do grafeno e outras nanoestruturas de carbono. O grafite pode ser visto como uma superposição de folhas de grafeno, e os nanotubos de carbono como folhas de grafeno enrolados em forma cilíndrica. O fulereno é feito introduzindo pentágonos na rede do grafeno e então formando uma estrutura como uma bola de futebol (figura adaptada da referência [1]). (b) Célula unitária da folha de grafeno b1) no espaço real, b2) no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin os pontos de alta simetria marcados são: Γ, M, K e K'</i>	22
1.2	Estrutura de bandas do grafeno para valores de $t = 2.7$ eV e $t' = -0.2t$, o zoom mostra a banda de energia próxima aos pontos de Dirac [2]	23
1.3	Ciclo de autoconsistência da DFT.	25
1.4	<i>(a) Representação local da densidade mostrando que para densidade de átomos afastados (b) a aproximação local falha.</i>	27
2.1	Supercélulas de bicamadas de grafeno com empilhamento girado. A figura mostra claramente como cresce a quantidade de átomos das supercélulas quando o ângulo de rotação diminui. A célula unitária dos empilhamentos AA e AB possuem 4 átomos, logo, na figura, temos um caso replicado para facilitar a visualização. As camadas de baixo apresentam uma cor mais escura para facilitar a diferenciação entre as duas camadas.	38
2.2	Caso replicado para a bicamada de grafeno para $\theta = 21.79^\circ$. É possível verificar os padrões de Moiré como círculos formados pelos átomos das duas camadas de grafeno.	39
2.3	Supercélulas de bicamadas de hBN com empilhamento girado e os outros cinco possíveis tipos de empilhamento: Aa , AA , aB , Ab e AB	40
2.4	Supercélulas para as heteroestruturas de grafeno/hBN para os dois tipos de empilhamento girado e os outros três tipos possíveis de empilhamento: Aa , ABB , ABN	40

2.5	Modelos empregados nos cálculos. (a)-(c) Estruturas extendidas mostrando os padrões de Moiré para $\theta = 13.17^\circ$, 9.43° e 7.34° , respectivamente. (d)-(j) Estruturas com defeitos: (d) anti-sítio de nitrogênio, N_B ; (e) anti-sítio de boro, B_N ; (f) vacância de boro (V_B); (g) vacância de nitrogênio (V_N); (h) oxigênio substituindo átomos de nitrogênio (O_N); (i) pares de carbono substituindo pares de BN (CC_{BN}), e (j) nitrogênio intersticial (N_i). Esferas cinza, azul, laranja, e vermelha representam átomos de carbono, nitrogênio, boro e oxigênio, respectivamente.	45
2.6	Visões de lado e de cima do padrão de Moiré para a incorporação de oxigênio no hBN. Os raios de exibição dos átomos de oxigênio foram aumentados para ressaltar o defeito.	46
2.7	Vista de lado dos defeitos nas heteroestruturas de graphene/BN para (a) B_N e (b) N_B	47
2.8	Estrutura de bandas eletrônica para as heteroestruturas de grafeno/hBN (linha vermelha) para alguns empilhamentos estudados. Para cada caso temos superposta a estrutura de bandas de uma única camada de grafeno (linha preta pontilhada).	52
2.9	Resultados dos cálculos de estrutura de bandas para os modelos selecionados e $\theta = 13.17^\circ$ (painel da esquerda) e $\theta = 9.43^\circ$ (painel da direita). (a)-(b) estruturas perfeitas; (c)-(d) oxigênio substitucional, O_N ; (e)-(f) vacância de nitrogênio, V_N ; (g)-(h) vacância de boro, V_B	53
2.10	Resultados dos cálculos de estrutura de bandas para a variação de concentração do defeito O_N utilizando o ângulo $\theta = 6.01^\circ$	54
2.11	Estrutura de bandas para o (a)-(b) par de carbono substitucional, CC_{BN} , e (c)-(d) anti-sítio de boro, B_N para os ângulos $\theta = 13.17^\circ$ e 9.43°	55
2.12	Estrutura de bandas e geometria para a bicamada de hBN (empilhamento AB) com $\theta = 13.17^\circ$ para os defeitos O_N , V_N e O_B	55
2.13	Estrutura de bandas para a bicamada de grafeno (empilhamento AB) com $\theta = 13.17^\circ$ para (a) o caso perfeito e (b) defeito O_N . (c) Campo elétrico de 0.5 V/\AA para O_N	56
3.1	(a) Evolução dos espectros Raman das amostras como função do tempo de crescimento. (b) FWHM do pico G' como função do tempo [3].	60
3.2	(a) Distâncias interplanares obtidas a partir dos resultados de difração de raio X. (b) Resultados de raio X para incidência rasante, cada pico indexado por um número corresponde a uma rotação observada [3].	61

3.3	Estrutura de bandas eletrônica para seis diferentes tipos de empilhamento da bicamada de grafeno (linha vermelha). Para cada caso temos superposta a estrutura de bandas de uma única camada de grafeno (linha preta pontilhada).	66
3.4	(a) Figura mostrando como varia o número de átomos com o ângulo de rotação entre as camadas para células comensuráveis [4] e (b) como varia a velocidade de Fermi v_F da bicamada com relação a monocamada de acordo com o ângulo de rotação θ [5].	68
3.5	Estrutura de bandas na bicamada com o ângulo de 21.79° para cada distância interplanar.	70
3.6	Estrutura de bandas para cada valor de campo elétrico numa distância de 3.08\AA para o caso da bicamada com ângulo de 21.79°	70
4.1	Esquemática dos componentes comuns a todos os microscópios de varredura por sonda [6].	74
4.2	(a) Imagens de AFM (esquerda) e EFM (direita) do grafeno com tensão aplicada variando de -10V a 10V . (b) Deslocamento em frequência $\Delta\omega$ em diferentes tensões para o grafeno e o substrato relativo ao 0 V . <i>Inset</i> : Deslocamento em frequência $\Delta\omega_R$ em diferentes tensões para o grafeno relativo ao SiO_x	76
4.3	Imagens de AFM e EFM de camadas de hBN em SiO_x . Em (b) e (c) temos a imagem de EFM da mesma região de (a) para tensão aplicada na sonda de (b) $+6\text{V}$ e (c) -6V [7].	76
4.4	(a) Deslocamento de frequência $\Delta\omega$ como função da tensão aplicada relativo à 0 V para o SiO_x (curva preta) e para o hBN (curva vermelha). (b) Deslocamento de frequência do hBN relativo ao substrato. Os insets mostram as imagens de EFM para cada caso [7].	77
4.5	Resultados dos experimentos de aquecimento e mudança de substrato realizados para investigar a resposta anômala do hBN. (a) Deslocamento de frequência $\Delta\omega$ como função da tensão aplicada relativo à 0 V para o SiO_x (curva preta) e para o hBN (curva vermelha) para uma temperatura de 350°C . (b) Deslocamento de frequência do hBN relativo ao substrato de SiO_x depois do aquecimento. (c) Deslocamento de frequência para o hBN relativo à um substrato de HOPG. Os insets mostram as imagens de EFM para cada caso [7].	78
4.6	Modelo esquemático para uma camada de água entre o hBN e o SiO_x . (a) Situação onde uma tensão positiva é aplicada e (b) uma tensão negativa. \mathbf{E}_{BN} é o campo de polarização para a camada de hBN e \mathbf{E}_A para a água [7].	79

- 4.7 (a) Visão de cima da supercélula utilizada para simular a superfície 001 reconstruída do quartzo α . A célula foi passivada com hidrogênios próximo da metade em relação à superfície da referência [8] para diminuir o custo computacional da dinâmica. Em (b) e (c) temos a visão de lado dessa supercélula. (d) Supercélula da monocamada de hBN utilizada na dinâmica. 80
- 4.8 Comparação entre o momento de dipolo elétrico do SIESTA e o calculado utilizando os vetores \mathbf{V}_1 e \mathbf{V}_2 , para 16 moléculas de água livres. (a) Evolução da componente de momento de dipolo p_z da camada de água e (b) do momento de dipolo médio em cada passo $\langle p_z \rangle$ 81
- 4.9 (a) Evolução temporal da componente z do momento de dipolo da camada de água para os três valores de campo utilizado: $\mathbf{E} = 0.00\hat{z} \text{ V/\AA}$, $\mathbf{E} = 0.05\hat{z} \text{ V/\AA}$ e $\mathbf{E} = -0.05\hat{z} \text{ V/\AA}$ (linhas preta, vermelha e laranja, respectivamente). (b) Distribuição angular do momento de dipolo $P(\cos \phi)$, onde ϕ é o ângulo entre o dipolo da água e o eixo z . (c) Distribuição vertical das distâncias entre os átomos de oxigênio e o substrato. Os cálculos foram realizados com o funcional GGA-LYP. 82
- 4.10 (a) Evolução temporal da componente z do momento de dipolo da camada de água para os três valores de campo utilizado: $\mathbf{E} = 0.00\hat{z} \text{ V/\AA}$, $\mathbf{E} = 0.005\hat{z} \text{ V/\AA}$ e $\mathbf{E} = -0.005\hat{z} \text{ V/\AA}$ (linhas preta, vermelha e laranja, respectivamente). Distribuição angular do momento de dipolo $P(\cos \phi)$, onde ϕ é o ângulo entre o dipolo da água e o eixo z . (c) Distribuição vertical das distâncias entre os átomos de oxigênio e o substrato. Os cálculos foram realizados com o funcional GGA-LYP. 83
- 4.11 (a) Evolução temporal da componente z do momento de dipolo da camada de água para os três valores de campo utilizado: $\mathbf{E} = 0.00\hat{z} \text{ V/\AA}$, $\mathbf{E} = 0.05\hat{z} \text{ V/\AA}$ e $\mathbf{E} = -0.05\hat{z} \text{ V/\AA}$ (linhas preta, vermelha e laranja, respectivamente). Distribuição angular do momento de dipolo $P(\cos \phi)$, onde ϕ é o ângulo entre o dipolo da água e o eixo z . (c) Distribuição vertical das distâncias entre os átomos de oxigênio e o substrato. Os cálculos foram realizados com o funcional vdW-DRSLL. 84
- 4.12 Monocamada de nitreto de boro hexagonal sobre a superfície 001 reconstruída do quartzo na fase α para o funcional GGA-LYP. A camada de água entre o hBN e essa superfície é representada por 16 moléculas de água. Na figura temos as geometrias iniciais e finais para o caso sem campo elétrico aplicado (a) e (b), e com um campo elétrico de 0.05V/\AA aplicado perpendicularmente à camada de hBN. Temos o campo para cima nas figuras (c) e (d) ou para baixo nas figuras (e) e (f). 85

4.13	Monocamada de nitreto de boro hexagonal sobre a superfície 001 reconstruída do quartzo na fase α com uma camada de água representada por 16 moléculas, para o campo elétrico de $0.005\text{V}/\text{\AA}$ aplicado perpendicularmente à camada de hBN (funcional GGA-LYP). Temos o campo para cima na figura (a) e para baixo na figura (b). A geometria inicial dos dois casos é a mesma da Figura 4.12(c) e (e).	86
4.14	Monocamada de nitreto de boro hexagonal sobre a superfície 001 reconstruída do quartzo na fase α (funcional vdW-DF/DRSLL) com uma camada de água representada por 16 moléculas. (a) Sem campo elétrico aplicado e para o campo elétrico de $0.05\text{V}/\text{\AA}$ aplicado perpendicularmente à camada de hBN. Temos o campo para cima na figura (b) e para baixo na figura (c).	87
5.1	Estrutura do dissulfeto de molibdênio. As camadas no bulk estão separadas de 6.5\AA [9]. É possível obter apenas uma camada do MoS_2 por esfoliação.	91
5.2	(a) <i>Estrutura cristalina do MoO_3 repetida 5 vezes nas direções dos vetores $\mathbf{a}=(3.954,0,0)\text{\AA}$ e $\mathbf{c}=(0,0,3.694)\text{\AA}$ (figura em perspectiva) [10]. (b) Esquema de heteroestruturas com faixas alternadas de MoS_2 e MoO_3</i>	92
5.3	<i>Modelos para aplicação de pressão, utilizando a água como meio transmissor da pressão, em (a) grafeno e (b) bicamadas.</i>	94
C.1	Modelo do pseudopotencial. Os núcleos e os elétrons ligados fortemente ao núcleo são tratados como quimicamente inertes. O modelo do pseudopotencial descreve somente os elétrons de valência, quimicamente ativos [11].	110
C.2	Comparação entre a função de onda (potencial) real e a pseudofunção de onda (pseudopotencial)	111

Lista de Tabelas

2.1	Propriedades estruturais e energéticas das bicamadas de hBN e heteroestruturas de grafeno/hBN, onde temos: parâmetro de rede da supercélula L e a distância entre as camadas d em Å , a energia de ligação E_b , energia de ligação relativa ao mais estável de cada tipo de bicamada E_b^{rel-1} e energia de ligação relativa à bicamada de grafeno com empilhamento bernal (AB) E_b^{rel-2} em $meV/\text{átomo}$. . .	42
2.2	Energia de formação (em eV) para os tipos de defeitos em hBN considerados nas heteroestruturas de grafeno/hBN, para os ambientes ricos em boro e nitrogênio e para os três ângulos de rotação considerados. Os resultados são relativos ao caso sem defeito.	50
3.1	Propriedades estruturais e energéticas das bicamadas e multicamadas de grafeno, onde temos: parâmetro de rede da supercélula L e a distância entre as camadas d em Å , a energia de formação E_f e energia de formação relativa ao mais estável de cada tipo de bicamada E_f^{rel} em $meV/\text{átomo}$	63
3.2	Diferença percentual da velocidade de Fermi v_F para um TLBG em relação a SLG.	67
3.3	Valores do gap de energia para cada distância entre as camadas no caso do ângulo 21.79° . Na terceira coluna temos a pressão necessária para alcançar cada distância.	71

Introdução

There's Plenty of Room at the Bottom

—RICHARD P. FEYNMAN

O objetivo principal desta tese é o estudo de propriedades eletrônicas e estruturais de nanomateriais utilizando cálculos de primeiros princípios baseados no formalismo da teoria do funcional da densidade. Nitreto de boro hexagonal (hBN), grafeno, multicamadas de grafeno e heteroestruturas de grafeno e hBN são algumas das nanoestruturas que foram investigadas. Apresentaremos três trabalhos, dois deles com forte viés experimental, uma vez que surgiram de colaborações com laboratórios do Departamento de Física da UFMG, e um terceiro que também é motivado por resultados experimentais recentes descritos na literatura, mas foi conduzido por uma abordagem apenas teórica.

O grafeno é um dos mais extraordinários materiais deste século. Ele é caracterizado estruturalmente como uma camada de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal na qual cada átomo faz ligações químicas com hibridização do tipo sp^2 com três vizinhos. Isolado por esfoliação mecânica em 2004, rendeu o prêmio Nobel de 2010 aos físicos Andre Geim e Konstantino Novoselov. Desde então, passou a ser o centro das atenções no campo da nanotecnologia, incentivando, ainda, o estudo de outros materiais bidimensionais, como hBN, dissulfeto de molibdênio, entre outros.

Nesse contexto, torna-se interessante o estudo da associação desses materiais, como ocorre em heteroestruturas nas quais a folha de grafeno encontra-se depositada sobre um substrato de hBN, e em empilhamentos de folhas de grafeno com diversas orientações relativas. Esses sistemas são os temas de dois trabalhos que serão apresentados nesta tese. Especificamente, estudaremos o papel de defeitos pontuais no hBN na estabilidade energética e estrutura eletrônica das heteroestruturas quando o empilhamento apresenta ângulos relativos de rotação entre as camadas. Efeitos de dopagem e modulação das propriedades eletrônicas serão discutidos. É importante salientar que esse estudo insere-se no contexto de muitos trabalhos recentes que exploram as propriedades do hBN utilizando-o como substrato para o grafeno. Altas mobilidades e novos fenômenos físicos associados ao aparecimento de pontos de Dirac secundários são aspectos que têm sido descritos na literatura e cada vez mais discutidos [12–18].

Em se tratando de sistemas formados apenas por grafeno, como é o caso de bicamadas,

muitas propriedades novas podem surgir devido ao tipo de empilhamento e ao ângulo de rotação entre as camadas. Em colaboração com os grupos experimentais do Laboratório de Nanoscopia UHV do Professor Rogério M. Paniago e do Laboratório de Nanomateriais do professor Rodrigo G. Lacerda, estudamos propriedades estruturais e eletrônicas de bicamadas e multicamadas crescidas epitaxialmente por sublimação de um substrato de SiC. Um dos focos principais foi a investigação da possibilidade de se obter domínios de camadas giradas nas amostras, um estudo que foi seguido pela caracterização eletrônica de tais sistemas.

Finalmente, uma outra colaboração experimental associada a propriedades de materiais nanométricos bidimensionais foi estabelecida com o Professor Bernardo R. A. Neves e sua estudante Camilla K. Oliveira, do grupo de nanoscopia da UFMG. Investigamos, através da proposta de modelos e da realização de cálculos de primeiros princípios, a resposta dielétrica anômala do hBN, observada em experimentos de microscopia de força elétrica.

A tese está organizada da seguinte maneira. No capítulo 1, apresentamos uma revisão sobre os principais materiais que estudamos e as metodologias empregadas. Nos três capítulos seguintes, apresentamos os problemas, objetivos, resultados e discussões de cada um dos temas tratados, isto é, heteroestruturas grafeno-hBN, multicamadas de grafeno e resposta anômala do hBN. Por fim, apresentamos as conclusões gerais e perspectivas no último capítulo.

Nanoestruturas & Metodologia

...

*Out of the cradle onto dry land here it is standing:
atoms with consciousness;
matter with curiosity.*

*Stands at the sea, wonders at wondering:
I a universe of atoms
an atom in the universe.*

—RICHARD P. FEYNMAN

1.1 Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

A descoberta da molécula de C_{60} em 1985 rendeu o Prêmio Nobel de Química em 1996 aos químicos Harold W. Kroto, Robert F. Curl e Richard E. Smalley, representando um marco na ciência dos materiais. Essa molécula é formada por 60 átomos de carbono e seu arranjo atômico gera uma estrutura semelhante à bola de futebol. Desde então, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções.

Junto aos avanços em pesquisa básica nesses sistemas, nasceu o interesse em torno de aplicação na construção de dispositivos eletrônicos nanométricos, na busca por novas formas de geração de energia e em tratamentos medicinais. Nanotubos de carbono, nanopartículas, redes organo-metálicas e, mais recentemente, o grafeno são alguns exemplos de nanoestruturas que têm sido estudadas. Andre Geim e Konstantin Novoselov receberam o prêmio Nobel de Física de 2010 por experimentos inovadores com o grafeno. Esse material é encontrado no grafite, o mesmo da ponta do lápis utilizado para escrever. O grafite é formado por camadas de átomos de carbono, e a uma dessas camadas chamamos de grafeno, sendo este, portanto, um material bidimensional com apenas um átomo de espessura. Dessa forma, podemos dizer que o nanotubo de carbono pode ser obtido pelo enrolamento de folhas de grafeno.

O grafeno possui propriedades físicas excepcionais. Os átomos de carbono nele formam uma estrutura hexagonal similar à dos favos de mel de uma colméia de abelha, e pode ser

considerado, dentro de suas proporções, mais forte que o diamante e que o aço estrutural. Outra propriedade importante do ponto de vista tecnológico é que os elétrons no grafeno propagam-se por distâncias enormes sem sofrer uma colisão, ou seja, o grafeno possui alta mobilidade mesmo a temperatura ambiente, o que o diferencia ainda mais de outros materiais.

A estrutura do grafeno é mostrada na Figura 1.1 (a) junto com outras nanoestruturas de carbono, como nanotubos e fulerenos. Os átomos no grafeno são distribuídos nas arestas de hexágonos regulares. Mais precisamente, a estrutura pode ser descrita como uma rede triangular

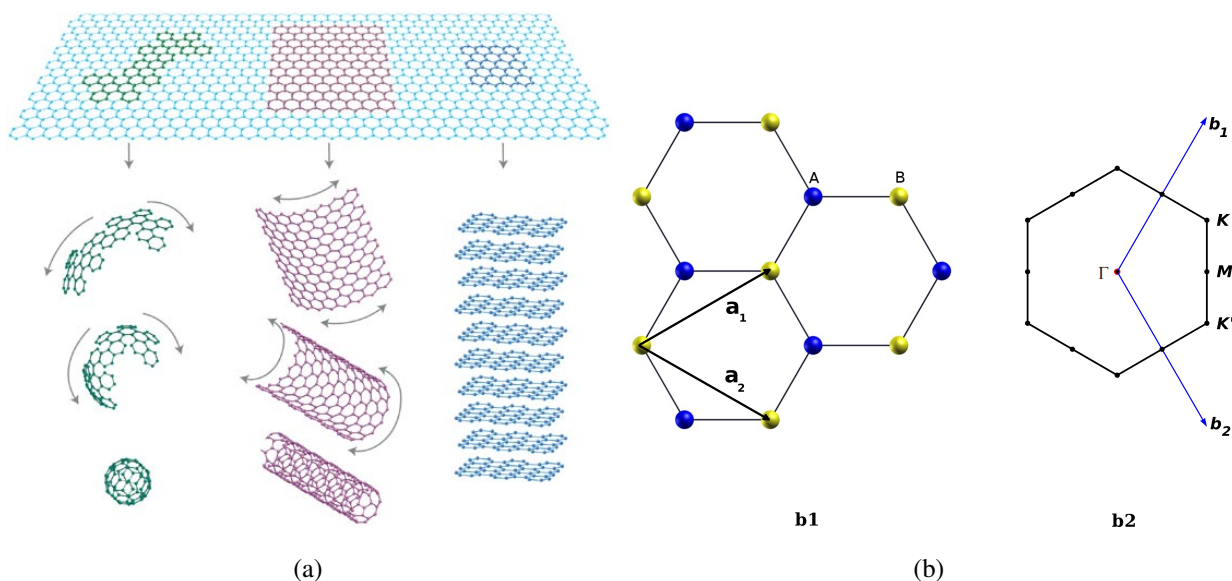


Figura 1.1 (a) Representação da estrutura do grafeno e outras nanoestruturas de carbono. O grafite pode ser visto como uma superposição de folhas de grafeno, e os nanotubos de carbono como folhas de grafeno enrolados em forma cilíndrica. O fulereno é feito introduzindo pentágonos na rede do grafeno e então formando uma estrutura como uma bola de futebol (figura adaptada da referência [1]). (b) Célula unitária da folha de grafeno b_1 no espaço real, b_2 no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin os pontos de alta simetria marcados são: Γ , M , K e K'

com dois átomos por célula unitária. Tais átomos são denominados A e B na Figura 1.1 (b1), que mostra ainda os vetores unitários do espaço real \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Os vetores da rede recíproca \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , bem como a rede recíproca com a primeira zona de Brillouin do grafeno e os pontos de alta simetria, são mostrados na Figura 1.1 (b2). Explicitamente, esses vetores podem ser dados por:

$$\mathbf{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \mathbf{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (1.1)$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1 \right), \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -1 \right). \quad (1.2)$$

Um material muito semelhante ao grafeno do ponto de vista estrutural é o nitreto de boro hexagonal. Estruturalmente, ele pode ser representado também pela Figura 1.1, mas agora os átomos A e B são de boro e nitrogênio. Esse material também existe em uma forma cristalina

semelhante ao grafite. Contudo, o hBN possui propriedades eletrônicas distintas das do grafeno, que é conhecido como um semicondutor bidimensional de gap nulo. As propriedades eletrônicas do grafeno vêm sendo estudadas e são bem determinadas na literatura. Sua dispersão pode ser tratada utilizando a aproximação *tight-binding*, pela qual é possível obter uma fórmula analítica aproximada das bandas de condução ($-\pi^*$) e valência ($+\pi$). As bandas de energia derivadas tem a forma [2]:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (1.3)$$

onde

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right), \quad (1.4)$$

e t e t' são as energias de *hopping* de primeiros vizinhos e segundos vizinhos, respectivamente. A Figura 1.2 mostra a estrutura de bandas do grafeno. É interessante destacar o comportamento

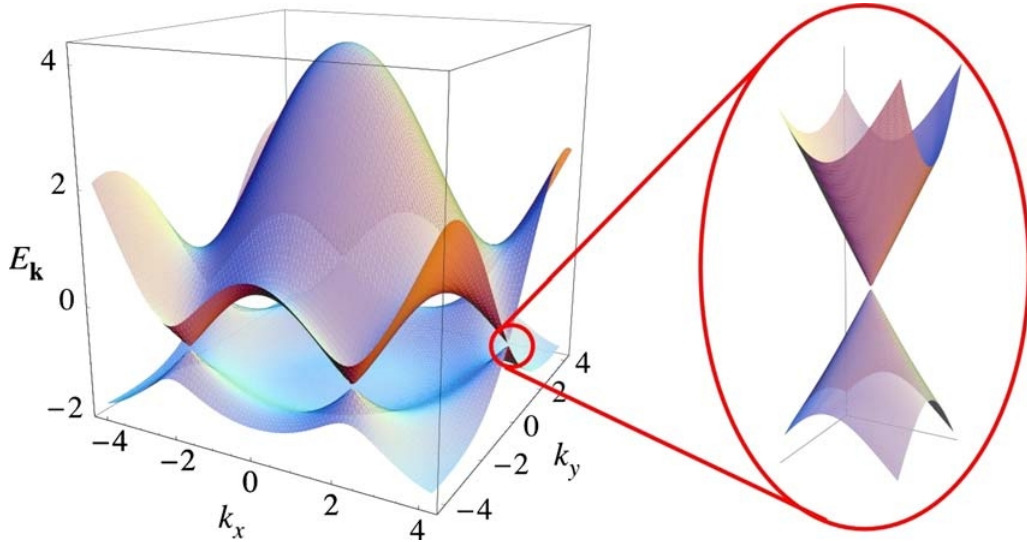


Figura 1.2 Estrutura de bandas do grafeno para valores de $t = 2.7$ eV e $t' = -0.2t$, o zoom mostra a banda de energia próxima aos pontos de Dirac [2]

das bandas próximas aos pontos K e K' . Se realizamos uma expansão em torno desses pontos, com $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ e $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$, temos

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) = \pm v_F |\mathbf{q}| + O[(q/K)^2], \quad (1.5)$$

na qual \mathbf{q} é o momento medido relativo aos pontos de Dirac e v_F é a velocidade de Fermi. Esse resultado mostra o motivo dos pontos K e K' serem conhecidos como pontos de Dirac, já que representam uma dispersão linear, característica de férmions de Dirac sem massa.

Por outro lado, o hBN possui um comportamento eletrônico diferente do apresentado pelo grafeno. Utilizando um modelo *tight-binding* simplificado no qual considera-se o *hopping* entre

átomos de primeiros vizinhos t e parâmetros distintos para as energias nos sítios do átomos de boro e nitrogênio (E_B e E_N), é possível mostrar que [19]:

$$E(\mathbf{k}) = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g^2 + 4|\phi(\mathbf{k})|^2}, \quad (1.6)$$

no qual $E_0 = \frac{(E_N + E_B)}{2}$ e $E_g = E_B - E_N$ é a energia do gap. Nessa equação, a função $\phi(\mathbf{k})$ é dada por:

$$\phi(\mathbf{k})/t = 1 + e^{ia(-k_x/2 + \sqrt{3}k_y/2)} + e^{ia(k_x/2 + \sqrt{3}k_y/2)}. \quad (1.7)$$

Dessa forma, a quebra de simetria entre as subredes A e B no hBN gera um gap E_g maior que 5 eV [20] e impede a formação dos cones de Dirac semelhantes ao que acontece no grafeno. Além disso, por conta da grande eletronegatividade do nitrogênio quando comparado com o boro, há uma distribuição desigual de elétrons, dando um caráter iônico para a rede. Devido a essas e outras características, o hBN pode atuar como um substrato para o grafeno [16, 18], mostrando propriedades elétricas do grafeno comparáveis às do grafeno suspenso. Além disso, essas heteroestruturas podem alavancar o potencial de aplicação do grafeno em dispositivos reais, tornando-o um importante componente na construção de transistores e circuitos eletrônicos [21, 22].

1.2 Metodologia

1.2.1 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês Density functional theory, DFT) é uma teoria de primeiros princípios, que tem sua origem em dois teoremas publicados pelos físicos Pierre Hohenberg e Walter Kohn em 1964 [23]. Pelo desenvolvimento da DFT, Kohn ganhou o Prêmio Nobel de Química em 1998. A ideia da teoria é que toda a informação referente aos átomos, moléculas ou sólidos está relacionada com a densidade de elétrons do sistema e, além disso, a densidade que leva o sistema a ter a menor energia é aquela do estado fundamental do sistema. Dessa forma, a DFT é vantajosa porque substitui o problema que contém a busca por uma função de $3N$ variáveis (onde N indica a quantidade de elétrons sem contar spin) por um problema de apenas três variáveis: a densidade eletrônica.

A DFT baseia-se no uso da densidade eletrônica como variável básica. Mostra-se que as propriedades do sistema podem ser escritas em termos dela (teoremas de Hohenberg-Kohn (HK)). Então, pode-se escrever que a energia do sistema é um funcional da densidade, $E = E[n]$. Em seguida, estabelece-se um princípio variacional associado à essa nova variável n , $\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0$, o qual conduz às equações de Kohn-Sham [24]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (1.8)$$

As autofunções $\psi_i(\mathbf{r})$ são usadas na construção da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.9)$$

no qual n_i representa a ocupação do i -ésimo estado.

O funcional $E[n]$ que originou a equação acima é desconhecido. O grande desafio da teoria DFT colocado por HK é como utilizar seus teoremas na prática. Por isso, na construção do funcional $E[n]$, utiliza-se um sistema fictício de partículas não interagentes cuja energia cinética leva ao primeiro operador na eq. (1.8). É preciso ter em mente que os elétrons “reais” são substituídos por elétrons “efetivos” com a mesma densidade total, movendo-se como partículas *independentes* num potencial efetivo. O potencial é dividido em três partes: a primeira representa o potencial externo (que pode ser o potencial cristalino que atua nos elétrons em um sólido), a segunda é o potencial de Hartree ou potencial coulombiano médio, a terceira é um termo de troca e correlação eletrônica contendo, inclusive, a contribuição da energia cinética que não entra no primeiro operador. Como o potencial efetivo depende de n , que por sua vez depende do potencial efetivo, a solução deve vir de cálculos autoconsistentes (ver Figura 1.3).

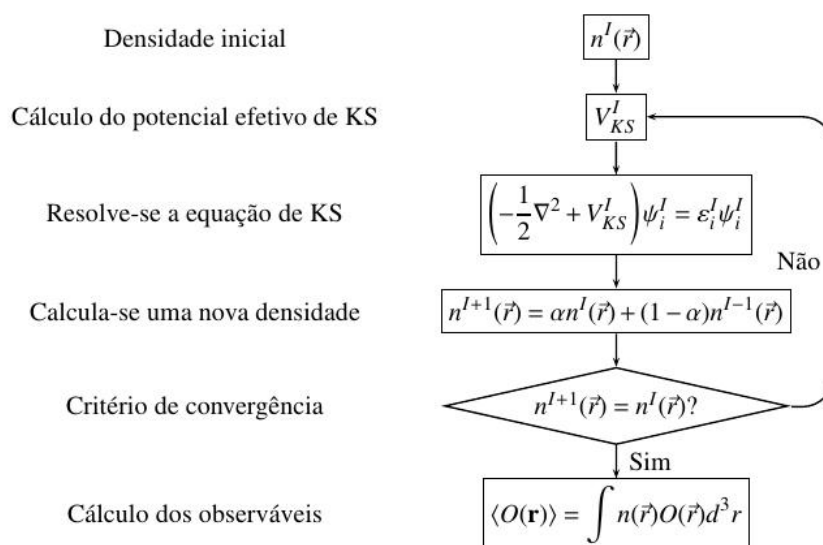


Figura 1.3 Ciclo de autoconsistência da DFT.

Essa metodologia tem se mostrado eficiente na determinação de propriedades estruturais, eletrônicas, e na proposta de mecanismos para modulação dessas propriedades com vistas a aplicação em nanotecnologia. A utilização da DFT envolve cálculos numéricos extremamente complexos, e exige sofisticados computadores para o estudo das propriedades das nanoestruturas. Apesar disso, nesse campo de estudo, ela é uma das mais poderosas teorias, com custos computacionais relativamente inferiores quando comparados às teorias anteriores e outros for-

malismos de primeiros princípios. A seguir vamos apresentar uma aproximação muito importante relacionada com o funcional de troca e correlação.

1.2.1.1 Aproximações na Teoria do Funcional Densidade: LDA e GGA

A teoria do funcional da densidade deixa em aberto o problema da energia de troca e correlação, que não possui uma forma exata conhecida. Então, para esse termo, é necessário realizar certas aproximações. A aproximação mais simples é conhecida como “aproximação da densidade local” (do inglês Local Density Approximation, LDA). Ela assume que E_{xc} depende somente do valor local de n . Considera-se, então, o sistema não homogêneo de muitos corpos similar aos sistemas homogêneos de gás de elétrons interagentes. Assim, escrevemos

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA} d^3 r, \quad (1.10)$$

na qual ϵ_{xc}^{LDA} é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $n = n(\mathbf{r})$. Para a energia de correlação, $E_c[n]$, não existe uma forma explícita como função da densidade. Nesse caso, o que se faz é uma parametrização dos resultados obtidos a partir de cálculos de Monte Carlo Quântico, como os realizados por Ceperley e Alder para um gás de elétrons homogêneo (GEH) [25].

Existe um imenso sucesso em cálculos utilizando LDA. Parte da explicação para esse sucesso está no fato que no LDA existe um cancelamento sistemático de erros, pois o LDA subestima a energia de correlação e superestima a energia de troca, de modo que a energia de troca-correlação final dá bons resultados [26].

Se a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ for fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação calculada usando a densidade de gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. Em sistemas reais a densidade é não homogênea, ou seja, $n(\mathbf{r})$ varia espacialmente. Uma forma de corrigir a aproximação LDA para sistemas não homogêneos é expressar o funcional $E_{xc}[n]$ também em termos do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação é conhecida como gradiente generalizada (do inglês Generalized Gradient Approximation, GGA), e tem a seguinte expressão funcional:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3 r. \quad (1.11)$$

Existem várias propostas para o funcional E_{xc}^{GGA} , as quais diferem apenas pelo modo de construção de $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$. Atualmente, as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof, de Lee-Yang-Parr-Becke, de Perdew e Wang, de Perdew e de Becke [26].

As implementações dessas duas aproximações (GGA/LDA) têm mostrado resultados confiáveis para os principais tipos de ligações químicas (covalente, iônica, metálica e pontes de hidrogênio) [26]. Contudo, existem casos nos quais essas aproximações falham. Em particular,

para as interações de van der Waals, essa falha é atribuída à natureza local do funcional de correlação de tais aproximações. No LDA a densidade de energia de correlação é simplesmente dada pela densidade de energia de um GEH (Figura 1.4(a)), calculada para uma densidade local. Portanto, somente regiões no espaço com densidades diferentes de zero contribuem para a energia de correlação.

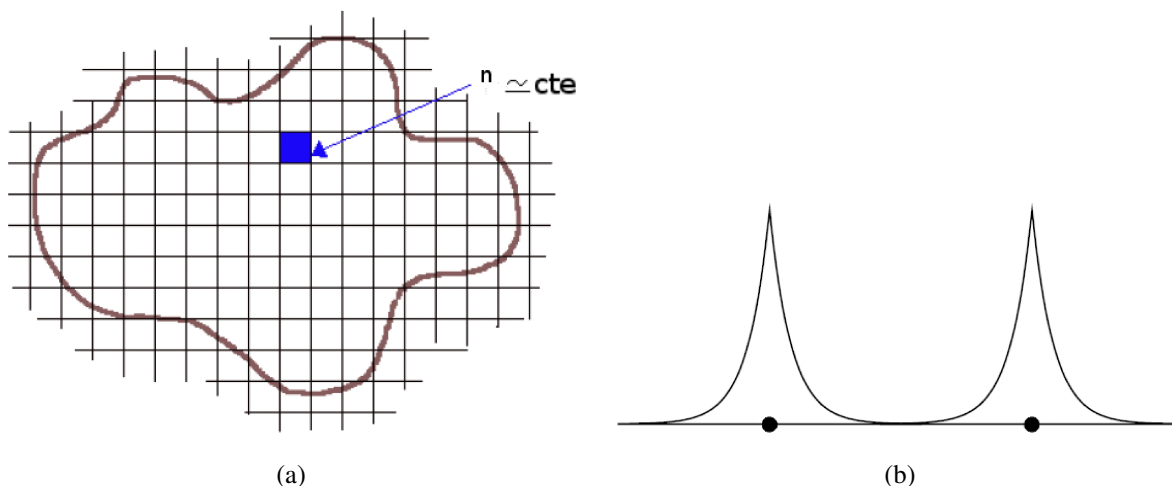


Figura 1.4 (a) Representação local da densidade mostrando que para densidade de átomos afastados (b) a aproximação local falha.

Se consideramos o caso no qual temos dois átomos neutros que estão afastados, de forma que não exista nenhuma sobreposição entre as densidades eletrônicas individuais (Figura 1.4(b)), então a densidade total do sistema é igual a soma das duas densidades dos átomos. Essa é uma típica situação no qual as forças de van der Waals são importantes, quando a atração oriunda das excitações do tipo dipolo flutuante nos dois átomos pode levar à uma ligação molecular. No LDA, contudo, qualquer ligação molecular dado por E_c exige uma sobreposição das densidades atômicas, assim como a energia de ligação deve ser resultante da dependência não linear com a densidade de E_c^{LDA} ($E_b = E_c^{LDA}[n_A + n_B] - E_c^{LDA}[n_A] - E_c^{LDA}[n_B]$). Isto significa que forças de vdW não podem ser descritas pelo LDA. No caso do GGA, a densidade de energia de correlação leva em conta somente a densidade na vizinhança imediata de \mathbf{r} , de modo que ela se anula quando $n(\mathbf{r})$ for zero. Portanto nem LDA nem GGA podem descrever interações não locais.

1.2.1.2 Interações de van der Waals no DFT

O termo de dispersão nas interações de van der Waals (vdW) é uma manifestação da energia de correlação eletrônica e é fundamental na descrição de alguns sistemas físicos, tais como sistema compostos por camadas, como a bicamada de grafeno ou o grafite. A solução exata da Teoria do Funcional da Densidade contém todas as descrições para esse tipo de interação, contudo, como vimos, a implementação da teoria, com aproximações para o funcional de troca-correlação, traz

dificuldades para o correto tratamento dela.

Recentemente, um método para incluir as interações de vdW no DFT foi desenvolvido por Dion *et al.* [27] com uma implementação auto-consistente [28] (DRSLL). O formalismo com um funcional da densidade de van der Waals (vdW-DF) mostrou-se adequado para descrever uma grande faixa de materiais, incluindo interações fracas bem como ligações covalentes para geometrias arbitrárias.

Esse formalismo foi aplicado para muitos materiais e moléculas, incluindo sistemas de camadas como o grafite e o nitreto de boro hexagonal, pares de benzeno, pares de base de DNA, e no estudo de adsorção de moléculas em grafite, grafeno e nanotubos de carbono [29], em um custo computacional similar ao DFT convencional utilizando LDA ou GGA.

O método vdW-DF é muito prático e atrativo, já que é baseado diretamente na densidade eletrônica. A energia de troca-correlação, nesse funcional, toma a forma

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{nl}[n(\mathbf{r})], \quad (1.12)$$

na qual a energia de troca E_x^{GGA} é descrita através do GGA, e a energia de correlação tem uma parte local E_c^{LDA} descrita pelo LDA e uma parte não-local E_c^{nl} dada por:

$$E_c^{nl}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' n(\mathbf{r}) \phi[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}'), \quad (1.13)$$

na qual $\phi[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ depende de $|r - r'|$, da densidade de carga $n(\mathbf{r})$ e seu gradiente $|\nabla n|$. A função $\phi[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é obtida estabelecendo alguns vínculos ou condições. Entre as mais importantes, há aquela que evita a dupla contagem da energia de correlação local, exigindo que para uma densidade uniforme a integral em (1.13) se anule, resultando em $E_c^{nl} \rightarrow 0$ e restaurando o LDA. A outra é que para distâncias grandes $\phi \rightarrow -C/|r - r'|^6$, resultando em interação do tipo atrativa de longo alcance proporcional a R^{-6} , como esperado para as interações de vdW entre dois sistemas neutros.

Mesmo com todo o seu sucesso, vdW-DF-DRSLL tem problemas. Por exemplo, ele superestima separações de equilíbrio e subestima comprimentos de ligações de hidrogênio [29, 30]. Dessa forma, outras parametrizações têm surgido na tentativa de melhorar o método vdW-DF, utilizando diferentes abordagens para E_x^{GGA} ou alterando a parte não local E_c^{nl} [31, 32], tornando, assim, o método vdW-DF mais preciso.

1.2.2 Dinâmica Molecular *Ab Initio* - AIMD

Para um dos estudos presentes nessa tese utilizamos Simulações *Ab Initio* de Dinâmica Molecular (do inglês *Ab Initio Molecular Dynamics*, AIMD). A dinâmica molecular é uma poderosa técnica de investigação de sistemas de matéria condensada, e é utilizada para simular a evolução temporal de um determinado sistema, resolvendo numericamente as equações do movimento de

Newton. Em geral, a solução é realizada usando passos discretos de tempo baseados em equações discretas como o algoritmo de Verlet [33]. Neste, em cada passo de tempo t , a posição de cada núcleo é avançada para o próximo passo $t + \Delta t$ dependendo das forças devido aos outros núcleos no tempo presente [33, 34]:

$$\mathbf{R}_I(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I(t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{M_I} \mathbf{F}_I[\mathbf{R}_J(t)], \quad (1.14)$$

na qual os índices I e J indicam os núcleos.

A parte principal de qualquer esquema de dinâmica molecular é a questão de como descrever, ou saber aproximar, as interações interatômicas. A dinâmica molecular clássica utiliza potenciais predefinidos, quer sejam baseados em dados empíricos ou em cálculos independentes de estrutura eletrônica, para descrever essas interações. No caso da AIMD as forças atuando nos átomos são calculadas a partir de cálculos de estrutura eletrônica que podem ser realizados dentro do formalismo DFT.

A dinâmica molecular é tradicionalmente desenvolvida no ensemble microcanônico, no qual são controladas a energia (E), o número de partículas (N) e o volume (V) (NVE constante). Contudo, a utilização de outro ensemble, como o canônico, pode ser necessária (no ensemble canônico N , V , e T são conservados). De fato, do ponto de vista prático, o que é controlado nos experimentos é a temperatura em vez de energia. Alguns métodos para controlar a temperatura foram desenvolvidos, entre eles está o método do termostato de Nosé [35].

O procedimento adotado por Nosé consiste em propor um Hamiltoniano que contém um grau de liberdade a mais, representado por uma nova variável s e seu momento conjugado p_s , que troca energia com o sistema. Dessa forma, o sistema é acoplado a um banho térmico. O formalismo de Nosé mostra que o ensemble microcanônico com esse novo conjunto de variáveis é equivalente a um ensemble canônico nas variáveis de interesse q , p' , onde p' é o momento escalado p/s . Assim, o sistema fica descrito no ensemble canônico. O Hamiltoniano de Nosé é dado por:

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \phi(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln(s), \quad (1.15)$$

no qual Q é o parâmetro que controla a inércia para a evolução de s , g é conectado com o número de graus de liberdade do sistema, T é a temperatura do banho, k_B é a constante de Boltzmann, e o último termo é o potencial associado à variável s e é convenientemente dado por essa expressão para que a dinâmica real ocorra no ensemble canônico. Nesse Hamiltoniano, as variáveis são relacionadas com as variáveis originais pela relação:

$$\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i \quad (1.16)$$

$$\mathbf{p}' = \frac{\mathbf{p}_i}{s} \quad (1.17)$$

$$dt' = \frac{dt}{s}. \quad (1.18)$$

Ao escrevermos as equações de movimento para esse Hamiltoniano, é possível mostrar que a equação que fixa a temperatura em um valor desejável é dada por [35]:

$$\frac{d^2s}{dt^2} = \frac{1}{Qs} \left[\sum_i \frac{s^2}{m_i} \left[\frac{dq_i}{dt} \right]^2 - gk_B T \right]. \quad (1.19)$$

Dentro desse novo formalismo, é necessário determinar qual valor usar para o parâmetro Q ou massa de Nosé. Q determina o tempo de escala das variáveis dinâmicas de Nosé e o acoplamento do banho térmico com o sistema físico, ou seja, controla o fluxo de energia entre o sistema e o reservatório. Se Q é grande então o fluxo de energia é lento. No limite de Q infinito recupera-se a dinâmica molecular convencional na qual não existe troca de energia entre o reservatório e o sistema real. Por outro lado, se Q é pequeno, então a energia oscila muito rapidamente, resultando em problemas de equilíbrio [36]. Nosé sugeriu que Q deveria ser proporcional a $gk_B T$. De fato, é possível aproximar a equação (1.19), se utilizamos que s flutua em torno de sua média ($s = \langle s \rangle + \delta s$), por:

$$Q \frac{d^2}{dt^2}(\delta s) = -\frac{2gk_B T}{\langle s \rangle^2} \delta s. \quad (1.20)$$

Essa é uma equação de oscilador harmônico com a frequência de oscilação ω dada por

$$\omega^2 = \frac{2gk_B T}{Q \langle s \rangle^2}, \quad (1.21)$$

que pode ser a frequência mecânica característica do sistema a ser estudado, a partir da qual estimamos o valor de Q .

1.2.3 Aproximações importantes e o Método SIESTA

Para resolver as equações de Kohn-Sham, diferentes aproximações e estratégias precisam ser utilizadas. Um programa bastante conhecido, que emprega essa metodologia, e que utilizamos nessa tese é o SIESTA [37–40] (“*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*”).

Apesar do sucesso do formalismo DFT, um problema que se apresenta é o alto custo computacional associado a sistemas formados por muitos átomos. Geralmente, a primeira aproximação que se utiliza é a aproximação de Born-Oppenheimer. Ela consiste em separar o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos, baseado no fato que os elétrons se movem mais rapidamente e se adaptam instantaneamente ao movimento dos núcleos (vibrações atômicas). Como toda aproximação, ela possui limitações e não é válida quando o acoplamento entre o movimento eletrônico e as vibrações moleculares é importante. Uma outra aproximação muito conhecida, para sistemas grandes, é baseada no conceito de pseudopotencial. A teoria do pseudopotencial foi desenvolvida para simplificar cálculos de estrutura eletrônica e é sustentada do

ponto de vista físico no fato de que os elétrons mais internos dos átomos são quimicamente inertes, ou seja, não participam na formação de ligações químicas, e as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em outro ambiente químico. Consequentemente é possível realizar cálculos atômicos, para um sólido ou uma molécula grande, levando em conta somente a densidade de valência a ser determinada autoconsistentemente para o sistema de interesse. A aproximação de pseudopotencial está apresentada mais detalhadamente no Apêndice C.

O SIESTA utiliza um procedimento para obtenção do hamiltoniano cujo custo escala linearmente com o tamanho do sistema. Um ingrediente fundamental dessa técnica é o emprego de orbitais atômicos de alcance limitado. A localização é alcançada impondo-se condições que garantam a localidade dessas funções, usando, por exemplo, um confinamento por um potencial divergente ou funções de corte. No SIESTA, isso é feito de modo suave utilizando um potencial do tipo:

$$V(r) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r}, \quad (1.22)$$

que é aproximadamente contínuo até um certo raio interno r_i , divergindo em r_c . Esse potencial confinante evita problemas de descontinuidade nas derivadas das pseudofunções de onda em r_c e garante o caráter local das funções de base. O problema nesse tipo de abordagem é encontrar uma maneira sistemática de definir todos os raios das funções de base. Isso é feito definindo um único parâmetro, ΔE_s (“*energy shift*”), como sendo o incremento de energia experimentado por cada orbital quando confinado. Isso garante uma forma balanceada de definir todos os raios de corte. Mais detalhes sobre a base utilizada pelo SIESTA e sobre correções de erros devido a utilização dessa base, como o erro de superposição de base (BSSE - basis set superposition error) estão apresentados no Apêndice C.

Para escrever o hamiltoniano de um sistema qualquer, o SIESTA utiliza alguns procedimentos de modo a diminuir o custo computacional. A escolha da base, discutida acima, é o primeiro passo para calcular os elementos de matriz do hamiltoniano. Vamos discutir o esquema utilizado pelo SIESTA. Consideremos o hamiltoniano utilizado

$$H_{KS} = T + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\mathbf{r}) + \sum_{at} V_{at}^{nl}(\mathbf{r}) + \delta V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}, n). \quad (1.23)$$

Discutiremos cada termo dele e como obtê-los. O primeiro termo é a energia cinética, e envolve integrais de dois centros conforme equação (C.15). Os termos seguintes são obtidos com o intuito de tornar os termos do hamiltoniano de curto alcance. Para encontrar o segundo termo, reescreve-se a densidade eletrônica em duas contribuições: uma é a soma da carga dos átomos neutros e isolados, $n_0(\mathbf{r})$, e a outra uma carga de deformação δn_0 , que é a diferença entre a densidade real e $n_0(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n_0(\mathbf{r}) = \sum_{at} n_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{at}) + \delta n_0(\mathbf{r}). \quad (1.24)$$

Essa separação permite reescrever o potencial de Hartree como:

$$V_H(\mathbf{r}, n) = V_H(n_0 + \delta n_0) = V_H(n_0) + V_H(\delta n_0) = V_H(n_0) + \delta V_H. \quad (1.25)$$

Define-se então o potencial de um átomo neutro (V^{neutro}) como a soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga n_0 , obtendo assim o potencial de curto alcance:

$$V_{at}^{neutro}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{at}) = V_{at}^{local}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{at}) + V_{at}^H(n_0). \quad (1.26)$$

O terceiro, quarto e quinto termo são: a parte não local do pseudopotencial dependente do momento angular, e se separa segundo o esquema descrito por Kleinman-Bylander dado pela equação (C.12); a parte do potencial de Hartree devido a densidade de carga δn_0 e o potencial de troca e correlação, respectivamente.

É importante notar que, com exceção de δV_H e $V_{xc}(\mathbf{r})$, todos os outros termos não dependem da densidade de carga, conforme equação (C.15), e envolvem integrais de dois e três centros. Para calcular δV_H , resolve-se a equação de Poisson para a densidade δn_0 no espaço recíproco, e para o potencial de troca e correlação utiliza-se as parametrizações comentadas anteriormente na seção (1.2.1.1).

Utilizando esse hamiltoniano, a energia total é dada por:

$$\begin{aligned} E = & T + V^{nl} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int V_i^{neutro}(\mathbf{r}) n_j^{neutro}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n] \\ & - \sum_i U_i^{local} + \int V^{neutro}(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \delta V^H(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.27)$$

na qual $n^{neutro}(\mathbf{r}) = n_{local} + n_0$, sendo n_{local} a densidade de carga fictícia que gera o pseudopotencial local.

As forças atômicas são obtidas diferenciando a energia total com respeito às coordenadas atômicas, envolvendo derivadas dos elementos de matriz (ver Apêndice A). A relaxação estrutural é obtida quando a maior componente do vetor de força em qualquer átomo for menor que uma tolerância estabelecida.

Efeitos de Orientação e Defeitos em Bicamadas de Grafeno, Heteroestruturas de Grafeno/BN e Bicamadas de BN

Todo grande progresso da ciência resultou de uma nova audácia da imaginação.

—JOHN DEWEY

Introdução

Neste capítulo estamos interessados no estudo de bicamadas de grafeno, nitreto de boro hexagonal (hBN) e de heteroestruturas de grafeno/hBN. Estudamos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dessas estruturas relacionadas com efeitos de rotação entre as camadas. Investigamos, ainda, o papel de defeitos pontuais no hBN na estabilidade energética e estrutura eletrônica para as heteroestruturas compostas de grafeno sobre hBN quando o empilhamento apresenta ângulos de rotação de 13.17° , 9.43° e 7.34° . Consideramos, como possíveis defeitos pontuais, vacâncias e antisítios de boro e nitrogênio, oxigênio substitucional no sítio do nitrogênio (O_N), átomos de carbono substitucionais de pares de BN e átomos de nitrogênio intersticiais. Analisamos as propriedades estruturais e eletrônicas de todos os defeitos. Entre eles o mais estável é o O_N , com energia de formação negativa para alguns possíveis ângulos de rotação e diferentes ambientes químicos. Em tais condições, a dopagem O_N pode elevar o nível de Fermi do sistema neutro por até 1 eV relativo ao ponto de Dirac do grafeno, alcançando o cruzamento de bandas entre cones de Dirac adjacentes no ponto M da zona de Brillouin das heteroestruturas. Isto poderia levar a interessantes propriedades de transporte sem a necessidade de dopagem eletrostática. Neste trabalho temos a colaboração do professor Hélio Chacham.

2.1 Revisão Bibliográfica

Nitreto de boro hexagonal ou hBN vem sendo bastante investigado como um promissor substrato para dispositivos eletrônicos baseados em carbono [12, 16, 18]. Sua característica isolante

e sua planaridade podem levar a dispositivos de grafeno/hBN com mobilidades muito elevadas [18]. O hBN pode atuar como um substrato para o grafeno ou funcionar como agente protetor, desacoplando o grafeno das influências negativas do ambiente [21, 22]. Além disso, essas heteroestruturas podem alavancar o potencial de aplicação do grafeno em dispositivos reais, tornando-o um importante componente na construção de transistores e circuitos eletrônicos. Esses tipos de amostras têm sido manipuladas com crescente precisão e a física dos empilhamentos de nanoestruturas tipo camada tem demonstrado grandes avanços.

Sabe-se que o hBN e o grafeno apresentam incompatibilidade de rede e, além disso, os empilhamentos resultantes na confecção das amostras podem apresentar também um ângulo relativo entre as camadas superpostas [16]. Tais características nas heteroestruturas geram os bem conhecidos padrões de Moiré [16, 41]. Eles aparecem mesmo para o caso em que o grafeno e o hBN ficam perfeitamente alinhados com uma periodicidade de aproximadamente 14nm [41]. Esses sistemas podem ser caracterizados como superredes, nos quais a camada de hBN dá origem a um potencial periódico, o qual, em princípio, pode modular as propriedades eletrônicas do grafeno. Alguns fenômenos associados com os padrões de Moiré em grafeno/hBN, tais como anisotropias na velocidade de grupo, geração de novos cones de Dirac e singularidades de van Hove, com novos efeitos causados pela interação elétron-elétron, têm sido teoricamente previstos [42, 43] e recentemente observados [13–17].

Trabalhos teóricos indicam que as propriedades eletrônicas do grafeno podem ser moduladas quando consideradas essas heteroestruturas de grafeno/hBN para certas configurações de empilhamentos. É possível prever a abertura de gaps na estrutura eletrônica do grafeno já que os átomos de carbono experimentam diferentes potenciais eletrostáticos devido a distribuição inomogênea de carga presente no hBN, tornando os átomos de carbono inequivalentes [44–46]. Além disso, é possível modular esse gap aplicando um campo elétrico [47, 48] ou variando a distância entre as camadas e o tipo de empilhamento [49].

Nesses empilhamentos grafeno/hBN, podem existir três configurações similares aos empilhamentos bernal e AA da bicamada de grafeno. Nos casos tipo bernal, temos duas configurações possíveis: (i) uma configuração com um átomo de carbono sobre um átomo de N e outro átomo de carbono centrado acima do hexágono do hBN (ABN); (ii) uma outra em que um átomo de carbono fica sobre um átomo de B e outro átomo de carbono situa-se no centro do hexágono do hBN (ABB). No caso tipo empilhamento AA, a configuração é com um átomo de carbono sobre um átomo de B e outro sobre um átomo de N (Aa). A configuração energeticamente mais favorável é a tipo bernal (ii) [44, 45].

Na prática, os empilhamentos de amostras desse tipo de heteroestruturas podem ou não apresentar ângulos relativos entre as camadas [12, 14, 16, 41, 50, 51]. Diferente dos resultados teóricos acima expostos, para o caso com rotações, não existe nenhum gap induzido no grafeno em hBN. Isso ocorre porque os átomos de carbono do grafeno têm a mesma probabilidade de ter

um átomo de boro ou nitrogênio como primeiros vizinhos na camada de hBN, o que reestabelece a simetria da subrede e o espectro de energia do grafeno [16]. No entanto, recentemente foram relatadas observações de gaps em grafeno sobre hBN quando o ângulo é pequeno ou nulo [14, 51]. Segundo Jung *et al.* [52], o mecanismo para abertura de gaps é o fato que para ângulos pequenos deve existir uma competição entre a energia elástica, que existe devido a expansões e compressões das ligações dos átomos de carbono do grafeno por conta dos vários tipos de empilhamentos existentes (ver Figura 2.4), e a energia potencial de empilhamento no sistema, que tende a ser maior que a elástica para ângulos pequenos para o caso mais energeticamente favorável (empilhamento ABB). Como consequência, o grafeno irá tentar manter as regiões mais energeticamente favoráveis (expandindo para essas regiões) e comprimindo para as outras regiões (empilhamentos Aa e ABN). No caso de ângulos maiores entre as camadas, a energia elástica tende a ser maior que a potencial (necessária para diminuir a energia de empilhamento), e, dessa forma, não deve existir expansões e compressões no grafeno.

Uma questão ainda não considerada no que diz respeito à essas heteroestruturas é o papel de defeitos que podem existir no substrato de hBN, e como isso pode influenciar as propriedades físicas do grafeno. Vários defeitos já foram investigados em trabalhos experimentais e teóricos [53–61]. Recentemente, defeitos do tipo substitucionais e monovacâncias de boro foram observados em hBN [55–58]. Dois tipos de defeitos substitucionais foram observados: (i) átomos de carbono substituindo pares B-N; (ii) átomos de oxigênio substituindo átomos de N [58]. Outros tipos de defeitos são possíveis em hBN, entre eles podemos encontrar as monovacâncias de nitrogênio e os defeitos intersticiais de boro e nitrogênio, induzidos via bombardeamento de íons [53, 54, 59].

Neste trabalho, realizamos um estudo sobre a formação de bicamadas de grafeno, bicamadas de hBN e heteroestruturas de grafeno/hBN. Estudamos aspectos energéticos e eletrônicos relacionados com efeitos de orientação no empilhamento dessas bicamadas, considerando para o caso grafeno/hBN a presença de defeitos no hBN. Analisamos, ainda, como as propriedades eletrônicas do grafeno podem ser modificadas quando o empilhamento grafeno/hBN tem uma orientação girada em certos ângulos e o hBN apresenta esses defeitos. Nossos resultados mostram que defeitos em hBN nas heteroestruturas grafeno/hBN podem induzir alterações nas propriedades eletrônicas do grafeno, introduzindo dopagens do tipo p ou n e gaps de energia dependendo do tipo de defeito que estamos considerando. Esses defeitos podem apresentar consequências interessantes quando consideramos amostras com pequenos ângulos de rotação, para os quais a previsão é que os novos pontos de Dirac apareçam isolados, mas localizados em altas energias.

2.2 Metodologia

2.2.1 Comensurabilidade de Camadas de Grafeno Giradas

A comensurabilidade de duas camadas de grafeno empilhadas com um ângulo relativo, gerando os padrões de Moiré, já foi descrita analiticamente [4, 62–65] e depende da rotação relativa dos vetores de rede de cada camada. Formam-se esses padrões quando duas cópias de um padrão periódico são superpostas com um certo ângulo de rotação (ver Figura 2.2) [66]. É possível determinar um conjunto de ângulos de rotação e de vetores primitivos da rede que sejam comensuráveis usando a condição que a rotação entre as camadas leve a um subconjunto de átomos coincidentes.

Usando o que foi dito acima, Shallcross *et al.* [63] determinaram uma completa descrição das células comensuráveis de camadas de grafeno giradas por algum ângulo θ . O conjunto de ângulos de rotação, indexados pelos pares de inteiros (p, q) , dão:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{3q^2 - p^2}{3q^2 + p^2} \right). \quad (2.1)$$

Para cada ângulo de rotação, existe um conjunto de vetores primitivos para a rede comensurável. Esses vetores, além de depender dos parâmetros p e q , dependem de $\delta = 3/mmc(p, 3)$ e $\gamma = mmc(p + 3q, p - 3q)$. Para $\delta = 1$, temos:

$$\mathbf{t}_1 = \frac{1}{\gamma}(p + 3q)\mathbf{a}_1 + \frac{1}{\gamma}(p - 3q)\mathbf{a}_2, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{t}_2 = -\frac{1}{\gamma}(2p)\mathbf{a}_1 + \frac{1}{\gamma}(p + 3q)\mathbf{a}_2, \quad (2.3)$$

e para $\delta = 3$:

$$\mathbf{t}_1 = \frac{1}{\gamma}(p + q)\mathbf{a}_1 - \frac{1}{\gamma}(2q)\mathbf{a}_2, \quad (2.4)$$

$$\mathbf{t}_2 = -\frac{1}{\gamma}(p - q)\mathbf{a}_1 + \frac{1}{\gamma}(p + q)\mathbf{a}_2. \quad (2.5)$$

Lopes dos Santos *et al.* [62] também derivaram as condições de comensurabilidade para os ângulos e para os vetores da supercélula. Eles consideraram o caso no qual o empilhamento inicial é bernal AB . Nesse caso, a estrutura de rede possui duas sub-redes triangulares interpenetrantes, denotadas por A e B na camada 1 e por A' e B' na camada 2, com o átomo B' situado diretamente sobre um átomo A , na direção c , perpendicular às folhas. Considerando rotações da camada 2 sobre o sítio ocupado por um átomo B' , a bicamada girada comensurável é obtida quando um átomo B' é movido por uma rotação para uma posição formalmente ocupada por um átomo do mesmo tipo. O ângulo θ_i de uma rotação comensurável, nesse caso, é dado por:

$$\cos(\theta_i) = \frac{3i^2 + 3i + \frac{1}{2}}{3i^2 + 3i + 1}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.6)$$

com vetores de base da supercélula dados por:

$$\mathbf{t}_1 = i\mathbf{a}_1 + (i+1)\mathbf{a}_2 \quad (2.7)$$

$$\mathbf{t}_2 = -(i+1)\mathbf{a}_1 + (2i+1)\mathbf{a}_2 \quad (2.8)$$

Dessa forma, a constante de rede da supercélula será [62, 67]

$$L = |\mathbf{t}_1| = a\sqrt{3i^2 + 3i + 1} = \frac{a}{\sqrt{2(1 - \cos(\theta_i))}}, \quad (2.9)$$

no qual a é a constante de rede do grafeno e vale aproximadamente 2.46\AA . É possível obter a quantidade total de átomos de cada supercélula (N_C) fazendo a razão entre a área ocupada pelos vetores de rede da supercélula e a área ocupada pelos vetores de rede do grafeno [4]. Isso resulta em:

$$N_C = 4 \cdot \frac{|(\mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_2) \cdot \hat{\mathbf{z}}|}{|(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \hat{\mathbf{z}}|} = 4 \cdot (3i^2 + 3i + 1), \quad i = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.10)$$

no qual o fator 4 surge do fato que existem duas camadas por supercélula e dois átomos na base na célula do grafeno. A solução de Lopes dos Santos *et al.* apresentada é encontrada utilizando as equações de Shallcross *et al.*, fazendo a escolha $(p, q) = (1, 2i + 1)$, onde $\gamma = 2$ e $\delta = 3$. Toda essa descrição é um caso especial daquela obtida por Shallcross *et al.* [63] e Mele [64] e que foi generalizada por Lopes dos Santos *et al.* em [65].

Para o grafeno sobre hBN o padrão de Moiré ocorre quando os átomos da camada de grafeno formam uma superrede com os átomos da camada de hBN. Nesse caso temos uma situação um pouco diferente das bicamadas de grafeno já que o grafeno e o hBN possuem uma incompatibilidade de rede de 1.8% [68, 69]. É possível mostrar que a periodicidade do Moiré para esse caso será dada por [16, 41, 67]:

$$L = \frac{(1 + \delta)a}{\sqrt{2(1 + \delta)(1 - \cos(\phi)) + \delta^2}}, \quad (2.11)$$

no qual $\delta = a_{hBN}/a - 1 = 0.018$ é a diferença entre a constante de rede do hBN (a_{hBN}) e do grafeno e ϕ é o ângulo de rotação relativo entre o hBN e o grafeno que gera o padrão de Moiré. A maior periodicidade do Moiré será para $\phi = 0$ e $L \approx 140 \text{\AA}$. Nesse caso, a rede do grafeno e o hBN estão alinhados e o Moiré surge da diferença de parâmetro de rede entre as duas estruturas.

2.2.2 Geometria das Supercélulas

Para a realização dos estudos envolvendo os efeitos de orientação de bicamadas de grafeno, hBN e grafeno/hBN, muitas configurações foram utilizadas e dizem respeito aos tipos distintos de empilhamentos que podemos obter. Nos casos de bicamadas de grafeno, heteroestruturas de grafeno/hBN e bicamadas de hBN com ângulo relativo entre as camadas, utilizamos o esquema

de Lopes dos Santos *et al.* [62, 65] com as supercélulas obtidas a partir de um empilhamento *AB* seguindo os procedimentos descritos na Seção 2.2.1.

Dois tipos de empilhamentos surgem de forma natural no estudo da bicamada de grafeno: o empilhamento *AB* ou bernal, e o empilhamento *AA*. No caso de bicamadas de grafeno com

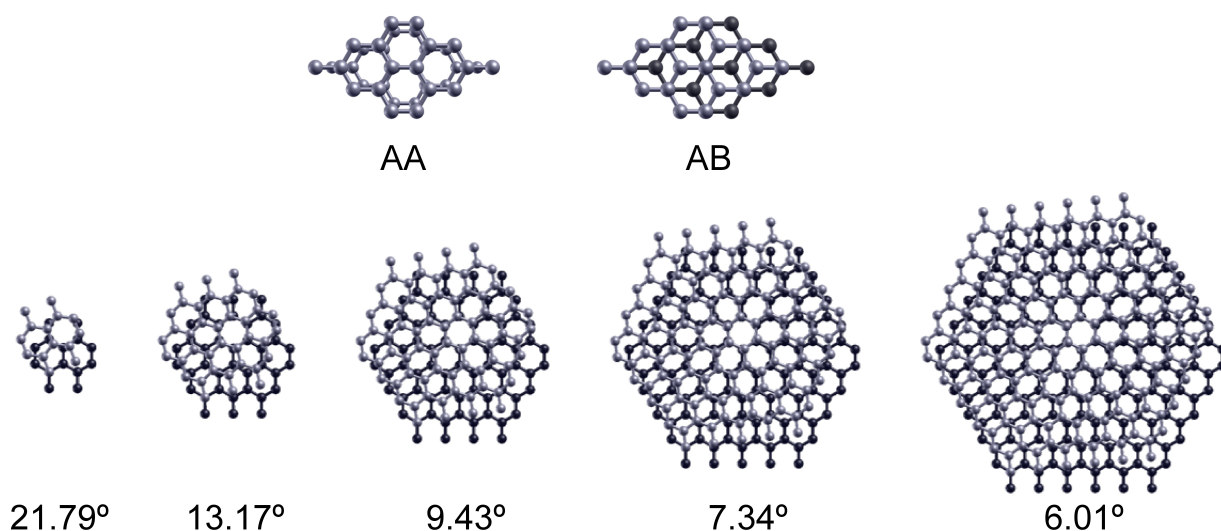


Figura 2.1 Supercélulas de bicamadas de grafeno com empilhamento girado. A figura mostra claramente como cresce a quantidade de átomos das supercélulas quando o ângulo de rotação diminui. A célula unitária dos empilhamentos *AA* e *AB* possuem 4 átomos, logo, na figura, temos um caso replicado para facilitar a visualização. As camadas de baixo apresentam uma cor mais escura para facilitar a diferenciação entre as duas camadas.

ângulo relativo (TBLG), o empilhamento *AB* corresponde a $\theta = 0^\circ$, enquanto o empilhamento *AA* corresponde a $\theta = 60^\circ$. Todos os outros ângulos aparecem entre esses dois casos. Outros seis ângulos diferentes foram utilizados no estudo de bicamadas de grafeno: 21.79° , 13.17° , 9.43° , 7.34° , 6.00° , 5.09° . A Figura 2.1 mostra as supercélulas para alguns ângulos e uma versão replicada (3×3) das células unitárias dos casos *AB* e *AA*. Na Figura 2.2 podemos ver o caso replicado para $\theta = 21.79^\circ$.

No caso da bicamada de hBN, podemos ter cinco tipos de empilhamentos além dos casos de empilhamento com rotação. Esses cinco tipos surgem da existência de dois átomos diferentes por célula unitária, gerando duas variações do empilhamento do tipo *AA* e três do tipo *AB* [19].

Os empilhamentos *AA* são caracterizados por possuírem átomos diretamente acima uns dos outros em camadas adjacentes, enquanto que os do tipo *AB* possuem um átomo diretamente acima e um átomo de uma camada localizado no centro do hexágono da outra camada, como pode ser visto na Figura 2.3. Dessa forma, no caso do hBN, denominamos empilhamento *AA* aquele que possui átomos do mesmo tipo localizados diretamente acima em cada camada, ou seja, um átomo de *B* (*N*) de uma camada localizado acima do átomo de *B* (*N*) da outra camada. A outra possibilidade é denominada *Aa*, no qual temos átomos diferentes localizados

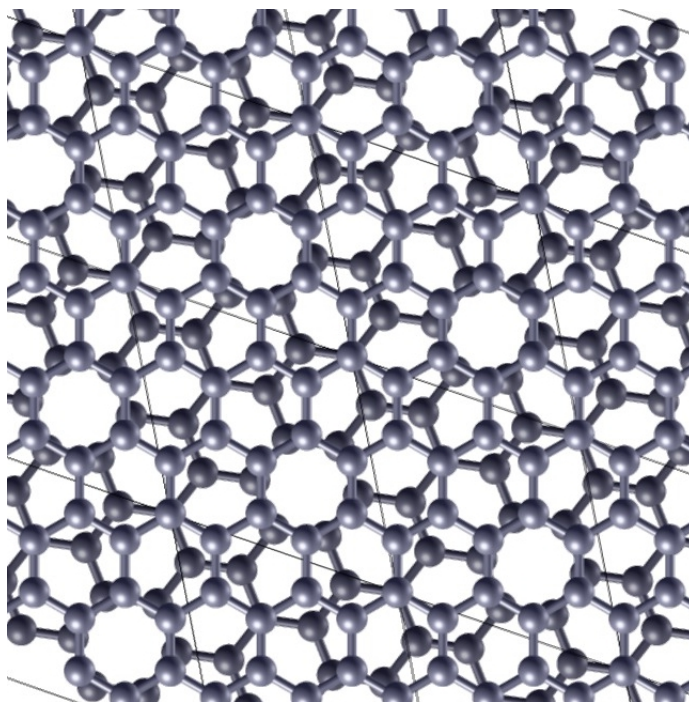


Figura 2.2 Caso replicado para a bicamada de grafeno para $\theta = 21.79^\circ$. É possível verificar os padrões de Moiré como círculos formados pelos átomos das duas camadas de grafeno.

diretamente acima em cada camada, ou seja, um átomo de *B* de uma camada localizado acima do átomo de *N* da outra. Denominamos o empilhamento *aB* aquele que possui apenas átomos de *B* nos centros dos hexágonos e os átomos de *N* diretamente acima uns dos outros. No caso inverso a esse, chamado *Ab*, os átomos de *N* e *B* trocam de papel. Por fim, o empilhamento do tipo *AB* é caracterizado por possuir tanto átomos de *B* como de *N* nos centros dos hexágonos e átomos de *B* diretamente acima dos de *N*. O empilhamento escolhido para estudar as camadas com rotação foi o *AB* por ser o empilhamento mais estável. Dessa forma, as supercélulas foram obtidas com procedimentos análogos ao que foi feito para as bicamadas de grafeno.

No caso das heteroestruturas grafeno/hBN, temos apenas uma possibilidade de empilhamento *AA*, e duas variações do empilhamento *AB*, denominadas *ABB* e *ABN*, como pode ser visto na Figura 2.4. O empilhamento *ABB* é caracterizado por possuir os átomos de *B* diretamente acima dos de carbono, enquanto os átomos de *N* estão no centro dos hexágonos da camada de grafeno. No caso *ABN*, temos uma situação inversa: átomos de *N* diretamente acima dos de carbono e átomos de *B* nos centros dos hexágonos do grafeno. Os casos com rotação, partindo dos tipos de empilhamento *AB*, também podem ser dois, e são representados na Figura 2.4.

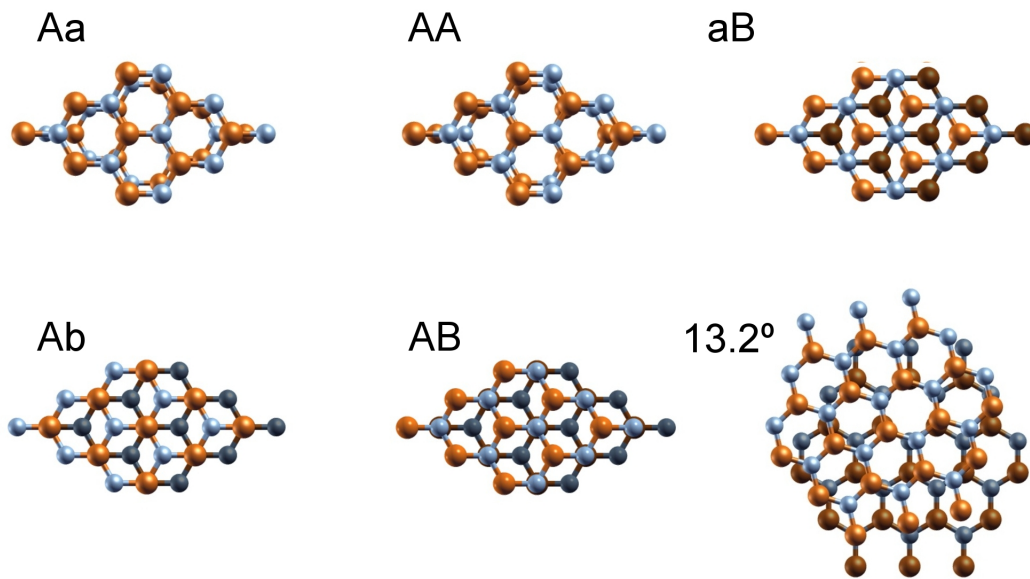


Figura 2.3 Supercélulas de bicamadas de hBN com empilhamento girado e os outros cinco possíveis tipos de empilhamento: *Aa*, *AA*, *aB*, *Ab* e *AB*.

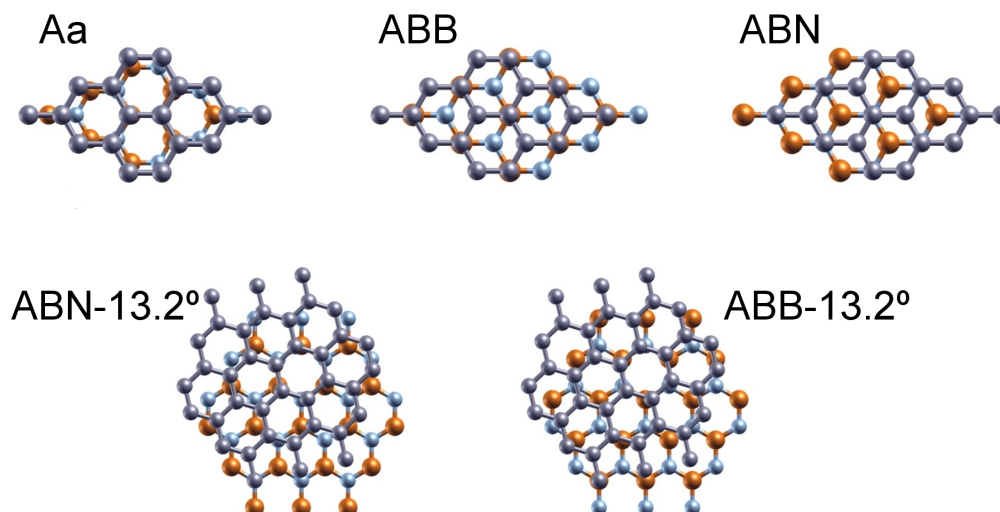


Figura 2.4 Supercélulas para as heteroestruturas de grafeno/hBN para os dois tipos de empilhamento girado e os outros três possíveis tipos de empilhamento: *Aa*, *ABB*, *ABN*.

2.2.3 Detalhes Computacionais

Nossos cálculos são baseados na teoria do funcional da densidade [23, 24] como implementado no código SIESTA [37, 38], com sua implementação do vdW-DF [27, 28] que permite um tratamento autoconsistente das interações de van der Waals usando um algoritmo eficiente de Román-Pérez e Soler [70]. Utilizamos os pseudopotenciais de norma conservada na forma fatorada de Kleinman-Bylander [71], e um conjunto de base dupla- ζ composto de pseudofunções atômicas com orbitais de polarização com um “energy shift” de $0.01 Ry$. Uma rede no espaço real é usado com um “*mesh cutoff*” de $350 Ry$. A integração no espaço recíproco foi feita utilizando o esquema proposto por Monkhorst-Pack [72]. Utilizamos um grid diferente de pontos k no Monkhorst-Pack para cada supercélula com uma camada tal que tivéssemos o comportamento esperado para uma SLG e, então, utilizamos esse grid para os sistemas compostos. Polarização de Spin foi incluída em todos os cálculos. Todas as geometrias foram otimizadas de modo que a força máxima em qualquer átomo seja menor do que $10 meV/\text{Å}$.

2.3 Resultados e Discussões

2.3.1 Análises Estruturais e Energéticas de bicamadas de grafeno, de hBN e grafeno/hBN

Para determinarmos a energia de ligação E_b , utilizamos o esquema de correção de erro de superposição de conjunto de base (BSSE) com átomos fantasmas. No caso do cálculo de energia de ligação para as heteroestruturas de grafeno/hBN, fizemos também a correção de geometria devido a incompatibilidade da rede entre o grafeno e o hBN (ver Apêndice C).

Vamos discutir as propriedades energéticas e estruturais para as bicamadas de hBN, heteroestruturas de grafeno/hBN e as bicamadas de grafeno. Nesse último caso, os resultados serão discutidos detalhadamente no Capítulo 3, onde aplicaremos os resultados para discutir experimentos de crescimento epitaxial de multicamadas de grafeno por sublimação de carbeto de silício ($\text{SiC}(000\bar{1})$).

É conhecido na literatura que a incompatibilidade de rede entre o grafeno e o hBN é de 1.8% para cálculos com LDA e 1.9% com GGA [50]. Os resultados experimentais apresentam diferença de 1.8% [68, 69]. Nossos cálculos com o vdW-DF apresentaram incompatibilidade de cerca de 1.2% para todos os tipos de empilhamento. Comparando o parâmetro de rede da bicamada de hBN com empilhamento Aa com o valor experimental do bulk ($L = 2.504\text{Å}$, $c/a = 2.66$ [68]) temos uma diferença relativa de aproximadamente 1%. Por conta da diferença entre os parâmetros de rede L do grafeno e da monocamada de hBN, as heteroestruturas de grafeno/hBN apresentam um L intermediário entre estes (0.6% e 0.8% menor que o grafeno e hBN, respectivamente)

Tabela 2.1 Propriedades estruturais e energéticas das bicamadas de hBN e heteroestruturas de grafeno/hBN, onde temos: parâmetro de rede da supercélula L e a distância entre as camadas d em Å , a energia de ligação E_b , energia de ligação relativa ao mais estável de cada tipo de bicamada E_b^{rel-1} e energia de ligação relativa à bicamada de grafeno com empilhamento bernal (AB) E_b^{rel-2} em $meV/\text{átomo}$.

Bicamada de grafeno					
θ /stacking	L	d	E_b	E_b^{rel-1}	E_b^{rel-2}
$0.00^\circ = AB$	2.50	3.402	-21.8	0.0	0.0
$60.00^\circ = AA$	2.50	3.569	-19.5	2.3	2.3
21.79°	6.61	3.476	-21.2	0.6	0.6
13.17°	10.89	3.470	-21.0	0.7	0.7
9.43°	15.19	3.483	-21.1	0.6	0.6
7.34°	19.51	3.479	-21.1	0.7	0.7
6.01°	23.83	3.471	-20.9	0.9	0.9
5.09°	28.15	3.470	-20.9	0.9	0.9
Bicamada de hBN					
θ /stacking	L	d	E_b	E_b^{rel-1}	E_b^{rel-2}
$60.00^\circ = Aa$	2.53	3.458	-19.0	1.3	2.8
$0.00^\circ = AB$	2.53	3.403	-20.3	0.0	1.5
AA	2.53	3.615	-17.4	2.9	4.4
Ab	2.53	3.411	-19.4	0.9	2.4
aB	2.53	3.519	-18.9	1.4	2.9
21.79°	6.69	3.443	-19.0	1.3	2.8
13.17°	11.02	3.453	-19.1	1.2	2.7
9.43°	15.37	3.473	-19.3	1.0	2.5
7.34°	19.74	3.462	-19.2	1.1	2.5
6.01°	24.11	3.469	-19.3	1.0	2.5
Bicamada de grafeno/hBN					
θ /stacking	L	d	E_b	E_b^{rel-1}	E_b^{rel-2}
$60.00^\circ = Aa$	2.51	3.521	-16.3	2.5	5.5
ABB	2.51	3.401	-18.7	0.0	3.0
$0.00^\circ = ABN$	2.51	3.483	-17.9	0.8	3.8
21.79°	6.64	3.471	-17.9	0.9	3.9
13.17°	10.95	3.455	-17.5	1.2	4.3
9.43°	15.28	3.472	-17.7	1.0	4.1
7.34°	19.61	3.444	-16.9	1.8	4.9
6.01°	23.96	3.466	-17.6	1.1	4.1

No caso das bicamadas de hBN com rotação existe documentado na literatura padrões de Moiré para ângulos de 13.8° com periodicidade de 10.5Å [73]. Esse resultado é 5% menor que nossos cálculos para o ângulo de 13.17° . Padrões de Moiré também foram observados experimentalmente para as heteroestruturas grafeno/hBN. Decker et al. [12] observam ângulos de rotação de $\theta = 21 \pm 1^\circ$, $\theta = 7 \pm 1^\circ$, $\theta = 4 \pm 1^\circ$, e $\theta = 0 \pm 1^\circ$, o que está de acordo com alguns de nossos cálculos se considerarmos a barra de erro.

Os cálculos para a distância interplanar para a bicamada de hBN e heteroestruturas grafeno/hBN apresentam essencialmente os mesmos resultados da bicamada de grafeno ($d = 3.40\text{Å}$) nos casos de empilhamento AB (bicamadas de grafeno e hBN) e ABB (heteroestruturas grafeno/hBN). Todos os três casos são os que apresentam maior estabilidade energética também.

Ribeiro e Peres [19] concluem que no caso da bicamada de hBN as camadas estarão mais próximas se tivermos um empilhamento que tem diferentes tipos de átomos. A explicação para isso é baseada no tipo de ligação que o empilhamento fará. Logo, as ligações do tipo $B - N$ levam a estruturas mais estáveis do que ligações $B - B$ ou $N - N$. Esses cálculos foram realizados com o funcional GGA, o que resulta em distâncias entre as camadas muito maiores do que o esperado (3.57Å para os empilhamentos Aa e AB , 3.75Å para o AA , 3.72Å para o aB e 3.60Å para o Ab) comparando com resultados experimentais que é cerca de 3.3Å [73, 74]. No caso de cálculos LDA, é possível obter 3.103Å para os empilhamentos Aa , 3.071Å para AB , 3.429Å para o AA , 3.357Å para o aB e 3.065Å para o Ab [44].

Em contraste com isso, nossos resultados são consistentes com os resultados experimentais com uma diferença de apenas 3% para o empilhamento AB . Além disso, encontramos diferentes valores para as distâncias entre as camadas nos empilhamentos Aa (3.458Å) e AB (3.403Å). O empilhamento Aa corresponde a uma rotação de 60° a partir do empilhamento AB . Essa rotação leva a uma estrutura com maior distância interplanar nos casos da bicamada de grafeno e nas heteroestruturas. Contudo, na bicamada de hBN, o empilhamento AA é que apresenta a maior distância entre as camadas e não o Aa . Este último é o tipo de empilhamento esperado para o bulk de hBN, e portanto poderíamos esperar que esse fosse o caso mais estável para a bicamada. Contudo, os resultados mostram um comportamento diferente para as bicamadas, sendo o empilhamento AB o mais estável [19, 44]. As outras estruturas com rotação apresentam distâncias, entre camadas, maiores que no caso da bicamada de grafeno, mas menores em relação às heteroestruturas.

Nas heteroestruturas de grafeno/hBN, o empilhamento ABB é o que apresenta a menor distância interplanar. Seguindo do ABB , vem os casos com rotação, com distâncias variando entre $3.44 - 3.47\text{Å}$. Em seguida, vem o empilhamento ABN e, por fim, o empilhamento Aa , esses últimos correspondendo a 0° e 60° , respectivamente. Apesar do caso mais energeticamente favorável para as heteroestruturas ser o empilhamento ABB , é possível também obter bicamadas rotacionadas a partir do empilhamento ABN . Estruturas rotacionadas a partir desses dois casos

apresentam diferenças na energia total de no máximo 4 *meV*, chegando até a ser nula em alguns casos.

Giovannetti et al. [44] realizaram cálculos com LDA e determinaram que as distâncias interplanares para o caso sem rotação são: 3.50Å para o *Aa*, 3.22Å para o *ABB* e 3.40Å para o *ABN*. Utilizando o mesmo funcional, Zhong et al. [45] encontraram 3.208Å para o *Aa*, 3.022Å para o *ABB* e 3.244Å para o *ABN*. Esses resultados com o LDA apresentam diferenças de até 8%. Sachs et al. [50] tentam ir além das aproximações LDA e GGA no tratamento da energia de correlação levando em conta a interação de vdW por primeiros princípios. Dessa forma, eles obtêm resultados nos quais as distâncias interplanares estão na faixa 3.50 – 3.55Å para os empilhamentos *Aa* e *ABN* e o empilhamento *ABB* apresenta distância de 3.35Å. Este último resultado é o que mais se aproxima do que encontramos utilizando o vdW-DF, com diferenças de no máximo 1.5%.

Apesar das diferenças encontradas nos vários valores das distâncias interplanares para cada tratamento metodológico discutido, a questão da estabilidade energética para as bicamadas é bem determinada independente da metodologia. Para todas as referências citadas, o empilhamento com maior estabilidade no caso das heteroestruturas é sempre o *ABB*, enquanto na bicamada de hBN é o *AB* e não *Aa*, como é o caso do bulk de hBN [19, 44, 45, 50]. Nossos resultados estão coerentes com essas tendências.

Em se tratando das bicamadas de hBN, a sequência de estabilidade para os cinco tipos principais de empilhamento apresentam algumas diferenças. Na referência [19] a sequência do mais estável para o menos estável é dada por: *AB* → *Aa* → *Ab* → *aB* → *AA*; no caso da referência [45], os dois últimos empilhamentos se invertem. Nossos resultados apresentam uma sequência diferente incluindo-se os casos com rotação (CR): *AB* → *Ab* → *CR* → *Aa* → *aB* → *AA*. Essa é uma tendência que se mantém para o funcional vdW-DF mesmo se considerarmos outras aproximações para esse funcional [31, 32], se excluimos os casos com rotação. No caso das heteroestruturas, a sequência de estabilidade é a mesma para todas as referências: *ABB* → *ABN* → *Aa*. Nossos cálculos também seguem essa tendência, mas se considerarmos os casos com rotação, estes são mais estáveis que o empilhamento *Aa*.

2.3.2 Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN

Nesta seção, iremos apresentar os resultados do estudo de defeitos pontuais no hBN em superredes de grafeno/hBN. Utilizamos três ângulos entre as camadas para realizar o estudo: 13.17° e 9.43°, 7.34°, com 76, 148 e 244 átomos respectivamente. Os tipos de defeitos estudados estão apresentados nas Figuras 2.5 (d)-(j). Todos os defeitos propostos são baseados em observações experimentais [53–59]. Nas Figuras 2.5(d) e 2.5(e), temos o caso do anti-sítio de nitrogênio N_B (um átomo de nitrogênio no lugar de um de boro) e o anti-sítio de boro B_N (um átomo de

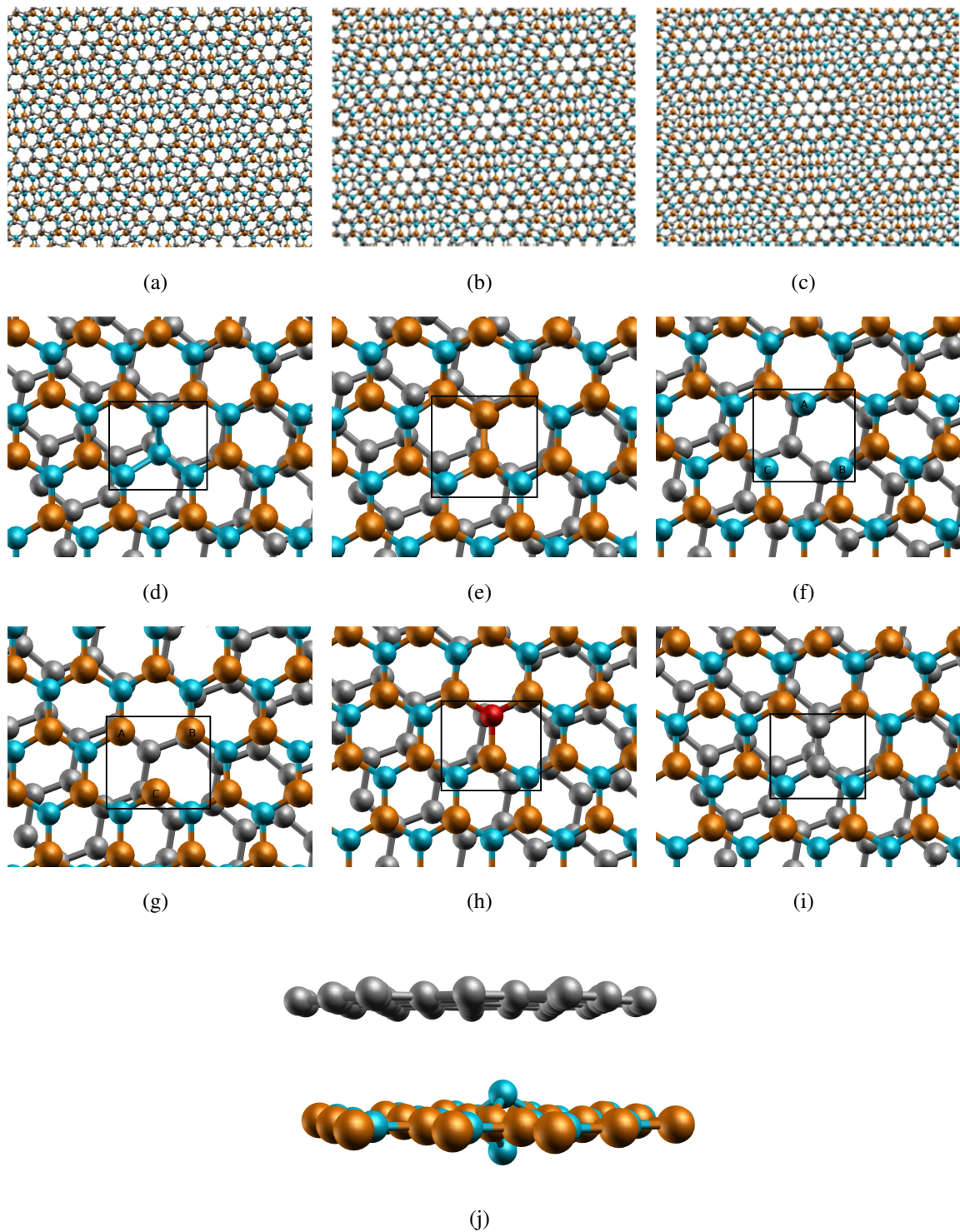


Figura 2.5 Modelos empregados nos cálculos. (a)-(c) Estruturas estendidas mostrando os padrões de Moiré para $\theta = 13.17^\circ$, 9.43° e 7.34° , respectivamente. (d)-(j) Estruturas com defeitos: (d) anti-sítio de nitrogênio, N_B ; (e) anti-sítio de boro, B_N ; (f) vacância de boro (V_B); (g) vacância de nitrogênio (V_N); (h) oxigênio substituindo átomos de nitrogênio (O_N); (i) pares de carbono substituindo pares de BN (CC_{BN}), e (j) nitrogênio intersticial (N_i). Esferas cinza, azul, laranja, e vermelha representam átomos de carbono, nitrogênio, boro e oxigênio, respectivamente.

boro no lugar de um de nitrogênio). Nas Figuras 2.5(f) e 2.5(g) apresentamos os casos para as vacâncias de boro (V_B) e nitrogênio (V_N), respectivamente. Temos, então, nas Figuras 2.5(h) e 2.5(i), os casos de um átomo de oxigênio substituído por um átomo de nitrogênio (O_N) e um par BN substituído por um par de átomos de carbono (CC_{BN}), respectivamente. Por fim, temos a Figura 2.5(j), que representa o caso do nitrogênio auto-intersticial (N_i), no qual um átomo de nitrogênio a mais divide um lugar junto com um átomo do mesmo tipo na monocamada de hBN, como previsto na referência [59] para defeitos desse tipo em hBN. É importante frisar que a concentração do defeito na supercélula varia para cada ângulo e periodicidade do padrão de Moiré, como pode ser visto na Figura 2.6 para o caso de incorporação de oxigênio no hBN.

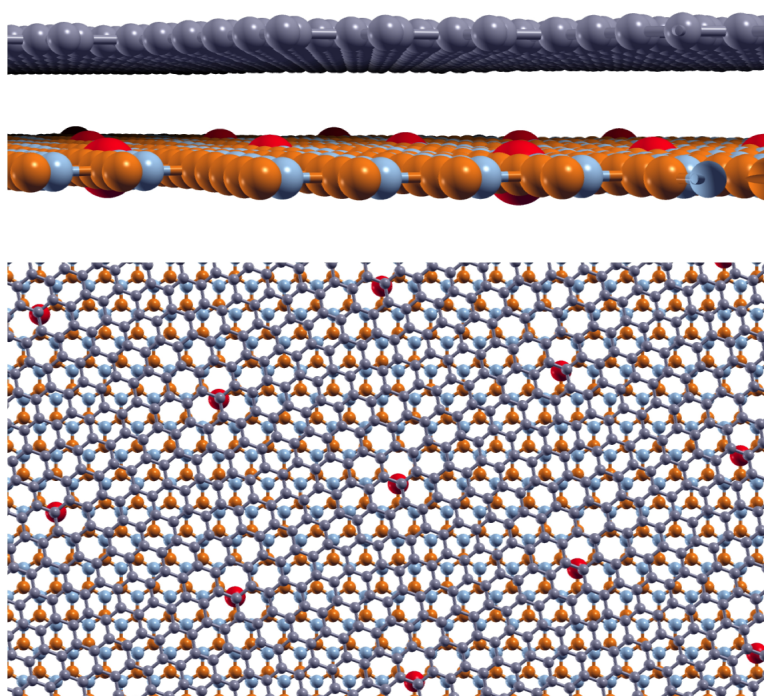


Figura 2.6 Visões de lado e de cima do padrão de Moiré para a incorporação de oxigênio no hBN. Os raios de exibição dos átomos de oxigênio foram aumentados para ressaltar o defeito.

2.3.2.1 Propriedades Estruturais

Para essa parte do trabalho, as geometrias foram criadas a partir das estruturas otimizadas de cada ângulo sem a presença dos defeitos. A célula sem defeitos otimizada para o ângulo de 13.17° possui um total de 76 átomos com um parâmetro de rede de 10.95\AA e distância entre as camadas de 3.455\AA . No caso do ângulo de 9.43° (7.34°), temos um total de 148 (244) átomos, 15.28\AA (19.61\AA) de parâmetro de rede e 3.472\AA (3.444\AA) de distância entre as camadas. Os cálculos dos casos com defeitos foram realizados até que qualquer componente do tensor de stress nos sistemas fosse menor que $6.24 \cdot 10^{-3} \text{ eV/\AA}^3$ (1GPa). Todas as geometrias foram otimizadas de modo que a força máxima em qualquer átomo fosse menor do que 10 meV/\AA .

Consideraremos agora as propriedades estruturais dos defeitos apresentados na Figura 2.5. No caso do anti-sítio B_N , a substituição do N pelo B causa uma grande deformação na rede da monocamada de hBN. O átomo envolvido nessa troca é obrigado a sair do plano, formando uma espécie de pirâmide com seus primeiros vizinhos. Essa situação está ilustrada na Figura 2.7(a). Tal tipo de distorção da rede acontece para os dois ângulos entre camadas considerados. Se calcularmos a altura dos átomos envolvidos na distorção em relação aos átomos que estão no plano do hBN, temos distâncias de 1.1Å (1.1Å), 0.6Å (0.7Å), e 0.3Å (0.4Å), para os primeiros, segundos e terceiros vizinhos do boro substitucional, respectivamente, para o ângulo de 13.17° (9.43°). A distância entre o boro substitucional e seus primeiros vizinhos (átomos de B) é de 1.65Å. A partir desses primeiros vizinhos, a distância entre pares de átomos de BN é muito próxima ao do caso sem defeitos ($B - N = 1.45Å$). Por conta da distorção, a menor distância entre um átomo da monocamada de hBN e a de grafeno é de 2.52Å (2.43Å) para a rotação de 13.17° (9.43°).

A Figura 2.7(b) ilustra o tipo de distorção para o caso do anti-sítio N_B . Analogamente ao caso do B_N , existe uma pequena distorção na rede que tira o átomo envolvido na substituição do plano da monocamada. Nesse caso, apenas o átomo de N sofre essa alteração saindo 0.5Å do plano. Por conta disso, a menor distância entre esse átomo e a monocamada de grafeno é de aproximadamente 3.0Å, e a distância entre os primeiros vizinhos (átomos de N) do defeito é de 1.50Å.

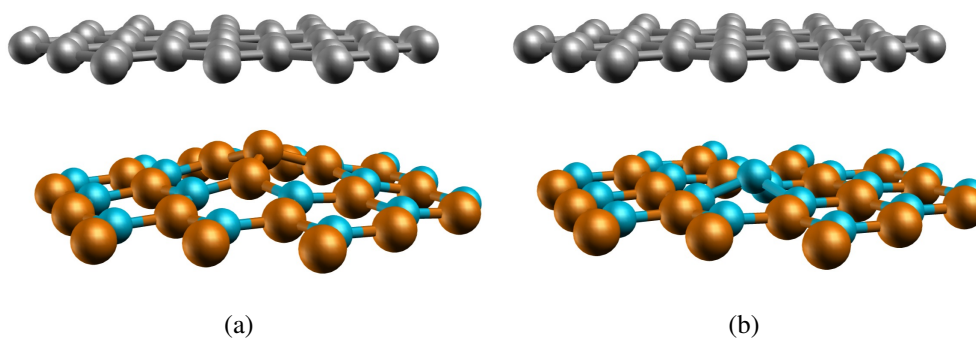


Figura 2.7 Vista de lado dos defeitos nas heteroestruturas de graphene/BN para (a) B_N e (b) N_B .

A substituição de um par de carbono por um par de BN não causa muitas alterações na monocamada do hBN. Nesse caso, a distância entre os pares de carbono no defeito é de 1.39Å, enquanto a distância entre os átomos de carbono e os N e B primeiros vizinhos é de $C - N = 1.42Å$ e $C - B = 1.51Å$, respectivamente, para os dois ângulos estudados. Para esse defeito, não temos alterações nas distâncias entre as camadas quando comparado com o caso sem defeito. No caso do O_N , quando o oxigênio substitui um átomo de N , ele terá três átomos de B como primeiros vizinhos, com a distância $O - B$ valendo 1.50Å. As duas ligações $B - N$ oriundas dos átomos de B que fazem ligação com o O apresenta distâncias $B - N = 1.42Å$. As próximas

ligações BN possuem 1.47\AA , e então retornam ao valor da distância de ligação da monocamada de hBN (1.45\AA). Nesse defeito apenas a distância entre as camadas varia com o ângulo de rotação. Temos 3.35\AA para o ângulo de 13.17° , e 3.42\AA (3.45\AA) para 9.43° (7.34°).

Para apresentar os resultados para as vacâncias V_B e V_N , utilizaremos as Figuras 2.5(f) e 2.5(g). Os principais átomos envolvidos na análise estão rotulados como átomos A , B ou C . Para V_B , temos que as distâncias entre átomos de nitrogênio na vacância são $d_{AC} = d_{BC} = 2.60\text{\AA}$ para todos os ângulos, enquanto $d_{AB} = 2.69\text{\AA}$ para 13.17° e $d_{AB} = 2.60\text{\AA}$ para 9.43° e 7.34° . Para o ângulo de 13.17° , temos que os primeiros vizinhos do átomo A e B têm distâncias de 1.42 e 1.41\AA e no átomo C de 1.42 e 1.43\AA (para os outros ângulos, todos os primeiros vizinhos dos átomos A , B e C possuem distância de ligação de 1.41\AA). A distância entre camadas fica aproximadamente o valor dos casos sem defeito. Para V_N , as distâncias entre os átomos de boro na vacância são de $d_{AC} = d_{AB} = d_{BC} = 2.37\text{\AA}$ para o ângulo de 13.17° e $d_{AC} = d_{AB} = d_{BC} = 2.45\text{\AA}$ para 9.43° e 7.34° . Para todos os ângulos temos a distância entre os primeiros vizinhos dos átomos de boro A , B e C de 1.43\AA . O comportamento deste tipo de defeito é planar e a distância entre as camadas é aproximadamente 3.45\AA .

O defeito N_i está ilustrado na Figura 2.5(j). Os dois átomos de nitrogênio envolvidos no defeito estão distantes de 1.63\AA aproximadamente. Os átomos de boro que estão ligados no átomo de nitrogênio mais próximo (distante) do grafeno N_{up} (N_{down}) apresentam $N_{up} - B = 1.60\text{\AA}$, enquanto $N_{down} - B = 1.62\text{\AA}$. As próximas ligações $B - N$ ligadas ao primeiro boro depois do defeito possui comprimento $B - N = 1.49\text{\AA}$ e as primeiras vizinhas dessas $B - N = 1.44\text{\AA}$ para os dois ângulos. Para esse defeito, a menor distância entre as camadas é de 2.78\AA para ambos os ângulos.

2.3.2.2 Propriedades Energéticas

Vamos avaliar a estabilidade energética dos defeitos estudados através da energia de formação. Para isso, precisamos distinguir as diferentes técnicas que podem ser empregadas na síntese dessas estruturas. Assim, em cada caso, introduzimos os potenciais químicos apropriados μ_N , μ_B e μ_C para o nitrogênio, boro e carbono, respectivamente. Para a formação das estruturas podemos ter ambientes ricos em nitrogênio, boro ou carbono, dependendo do reservatório atômico empregado. Utilizamos o ambiente rico em nitrogênio como sendo a fase gasosa desse elemento químico (N_2) para o cálculo do potencial químico $\mu_N^{N_2}$, enquanto que para o boro utilizamos a fase α como ambiente rico em boro para o cálculo de $\mu_B^{\alpha-B}$. O potencial químico para o carbono é encontrado a partir da monocamada de grafeno, e o potencial químico do oxigênio a partir da molécula de oxigênio.

Podemos obter esses potenciais químicos teoricamente através dos cálculos das energias totais desses compostos. Os potenciais químicos para o B e N estão vinculados pela condição

de equilíbrio termodinâmico $\mu_N + \mu_B = \mu_{BN}$, na qual μ_{BN} é o potencial químico por par de BN obtido através do cálculo da energia da monocamada de hBN. Analogamente, obtemos o potencial químico para o par CC em uma monocamada de grafeno. Feito isso, encontramos $\mu_{BN}^{hBN} = -350.56$ eV, e $\mu_{CC}^{grafeno} = -310.94$ eV. Para o ambiente rico em nitrogênio, obtemos $\mu_N^{N_2} = -271.45$ eV e para o boro $\mu_B^{\alpha-B} = -77.17$ eV. O potencial químico do oxigênio é extraído do cálculo da molécula de O_2 onde $\mu_{O_2} = -435.48$ eV. Usando esses potenciais químicos, a energia de formação dos defeitos nas heteroestruturas de grafeno/hBN com B , C e N pode ser escrita como:

$$E_f = E_{tot} - n_B \mu_B - n_N \mu_N - n_C \mu_C - E_{ref}, \quad (2.12)$$

com

$$\mu_N + \mu_B = \mu_{BN}^{hBN} \quad (2.13)$$

$$\mu_C + \mu_C = \mu_{CC}^{grafeno}. \quad (2.14)$$

sendo E_{tot} a energia total da heteroestrutura com os defeitos calculada com SIESTA. Na expressão acima, n_B , n_N e n_C são os números de átomos de boro, nitrogênio e carbono, respectivamente. Na equação E_{ref} representa a energia de referência escolhida de modo que $E_f = 0$ para o sistema sem defeitos, ou seja, E_f representa, para cada ângulo, a energia de formação da supercélula perfeita. Para o cálculo das energias de formação de cada defeito, quando considerados os ambientes químicos, devemos fixar μ_{BN}^{hBN} na Eq. 2.13 e o potencial químico referente ao ambiente rico em nitrogênio ou boro, no caso $\mu_N^{N_2}$ ou $\mu_B^{\alpha-B}$. Fazendo dessa maneira, a energia de formação para cada ambiente é dada por:

$$E_f^{(rico\ em\ N)} = E_{tot} - n_B \left(\mu_{BN}^{hBN} - \mu_N^{N_2} \right) - n_N \mu_N^{N_2} - n_C \left(\frac{\mu_{CC}^{grafeno}}{2} \right), \quad (2.15)$$

$$E_f^{(rico\ em\ B)} = E_{tot} - n_B \mu_B^{\alpha-B} - n_N \left(\mu_{BN}^{hBN} - \mu_B^{\alpha-B} \right) - n_C \left(\frac{\mu_{CC}^{grafeno}}{2} \right). \quad (2.16)$$

No caso dos defeitos com oxigênio (O_N), basta adicionar à Eq. 2.12 a contribuição devida ao átomo de oxigênio.

A energia de formação dos defeitos para os ambientes ricos em boro (B) e nitrogênio (N) e para os três ângulos estudados estão apresentados na Tabela 2.2. Com algumas exceções, energias de formação têm a mesma tendência geral, indiferentes ao ângulo. Para ambientes ricos em B e N e para todos os ângulos de rotação, as duas estruturas mais favoráveis são aquelas com os defeitos O_N e CC_{BN} , exatamente as que foram identificadas por imagem de espectroscopia em monocamada de hBN [58]. O caso O_N é particularmente interessante, já que este possui energia de formação negativa (com a exceção de $\theta = 13.17^\circ$ em ambiente rico em N). Como descrito na seção anterior, a geometria desse defeito é caracterizada por um átomo de oxigênio

ligado à três átomos de boro com comprimentos de ligações de 1.5Å. A estabilidade do defeito aumenta quando o ângulo diminui (a supercélula aumenta). O defeito O_N pode ser formado em uma reação de oxidação com a geração de outras moléculas, tais como NO_2 ou NO . Sendo assim, realizamos cálculos considerando essas reações. Para o caso de ambiente rico em N, encontramos energias de formação 10 meV mais baixa (para os três ângulos) quando formamos NO_2 ao invés de N_2 . Se considerarmos a formação de NO , todavia, a energia de formação se torna positiva para todos os ângulos, 0.92 eV maior do que no caso de N_2 . A formação de NO , portanto, não é favorável.

No caso do defeito CC_{BN} , a estabilidade é explicada por conta das similaridades entre as ligações C-C e B-N. Ele é menos estável do que o defeito O_N por pelo menos 1.77 eV (4.70 eV) para os ambientes ricos em N (B), e mais favorável por pelo menos 1.44 eV em comparação com os outros. Seguindo a análise, em ambientes ricos em N, o defeito N_B é a terceira es-

Tabela 2.2 Energia de formação (em eV) para os tipos de defeitos em hBN considerados nas heteroestruturas de grafeno/hBN, para os ambientes ricos em boro e nitrogênio e para os três ângulos de rotação considerados. Os resultados são relativos ao caso sem defeito.

	13.17°		9.43°		7.34°	
Defeito	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich
B_N	9.72	3.84	9.71	3.83	9.70	3.82
N_B	3.45	9.33	3.43	9.31	3.42	9.30
V_B	6.69	9.66	6.60	9.54	6.44	9.38
V_N	7.70	4.76	7.35	4.41	7.22	4.28
CC_{BN}	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
N_i	4.60	7.54	4.52	7.46	4.42	7.36
O_N	0.21	-2.72	-0.20	-3.14	-0.38	-3.32

trutura mais favorável seguida pelo nitrogênio intersticial (N_i), enquanto que em um ambiente rico em B as outras estruturas mais favoráveis são o antisítio de boro (B_N) e as vacâncias de nitrogênio (V_N). Todos os outros modelos possuem energias de formação maior do que 6.0 eV. Outras possibilidades, como a substituição de boro pelo oxigênio no hBN, gerando o defeito O_B (não representada na Figura 2.5), também foram investigadas. Este modelo leva a energia de formação maior do que 4.75 eV (rico em N) e 7.69 eV (rico em B). Considerando a possível formação da fase trigonal de B_2O_3 ao invés da fase α -boro, a energia de formação em condições ricas em boro diminui para, apenas, 1.02 eV. Entretanto, é importante notar que, dependendo das condições experimentais, mesmo os defeitos com energias de formação maiores podem ser observados. Este é o caso, por exemplo, das vacâncias de boro (V_B), as quais podem ser induzidas por espalhamento inelástico (*knock-on effect*), e foram observadas recentemente utilizando espectroscopia por perda de energia de elétrons (electron energy loss spectroscopy -

(EELS)) [55], apesar de ter energias de formação de 6.7 eV ou 9.7 eV, dependendo do ambiente. Além disso, de forma geral, para um dado defeito e ambiente, a energia de formação tende a aumentar com o ângulo, o que é esperado já que para supercélulas pequenas (maiores ângulos de rotação), temos maiores tensões para acomodar o defeito.

Na próxima seção selecionamos algumas dessas estruturas com defeitos para investigar a estrutura eletrônica.

2.3.2.3 Estrutura Eletrônica

Inicialmente vamos discutir os casos sem defeitos. A estrutura eletrônica das heteroestruturas grafeno/hBN, para os vários tipos de empilhamentos, está apresentada na Figura 2.8. Para os empilhamentos *Aa*, *ABN* e *ABB*, temos abertura de gap no ponto *K* para o grafeno com valores de 58, 37 e 34 meV, respectivamente. Contudo, nos casos com rotação (Figuras 2.8 (c), (d) e (e)), não observamos tal abertura. Discutimos essa fenomenologia na introdução, e a explicação para a abertura de gap nesses empilhamentos é uma quebra de simetria de subrede, já que os átomos de carbono experimentam diferentes potenciais eletrostáticos devido a distribuição inomogênea de carga presente no hBN, tornando-os inequivalentes [44–46]. Para o caso dos ângulos considerados, o grafeno restabelece a simetria de subrede, já que nesses casos podemos ter átomos de carbono do grafeno com mesma probabilidade de ter um átomo de boro ou nitrogênio como primeiros vizinhos na camada de hBN [16].

Os resultados para estrutura eletrônica das heteroestruturas de grafeno/hBN com defeitos estão ilustradas na Figura 2.9 para os ângulos de 13.17° e 9.43° (os ângulos de rotação estão indicados em cada gráfico, os resultados para $\theta = 7.34^\circ$ não estão apresentados). O nível de Fermi foi transladado para o zero do gráfico. Grids no espaço *k* de $30 \times 30 \times 1$, $10 \times 10 \times 1$ e $8 \times 8 \times 1$, no esquema Monkhorst-Pack [72], foram utilizados para os ângulos 13.17° , 9.43° e 7.34° , respectivamente. Cada defeito modifica as propriedades do grafeno de um modo particular, levando a comportamentos que variam desde dopagens tipo p ou n, até a abertura de minigaps. Uma possibilidade particularmente interessante surge dos efeitos combinados de dopagem e do potencial periódico da superrede. Para amostras com ângulos pequenos (menor que 1°), os novos pontos de Dirac podem aparecer isolados, e a dopagem fornecida pelo hBN com defeitos pode posicionar naturalmente o nível de Fermi perto deles, sem a necessidade de aplicação de grandes tensões de porta [13, 14]. De fato, essa mudança no nível de Fermi parece ser exatamente a tendência nas estruturas eletrônicas mostradas nas Figuras 2.9 (a)-(h), que apresentam as estruturas de bandas relacionadas aos casos perfeitos e aos defeitos O_N , V_N and V_B , respectivamente. É possível notar nas Figuras 2.9(a)-(b) que a banda dobra no ponto M em valores elevados de energia negativos e positivos (~ 0.77 eV, ~ -0.67 eV para 13.17° e ~ 0.69 eV, ~ -0.70 eV para 9.43°), regiões que não são acessíveis por dopagem por efeito

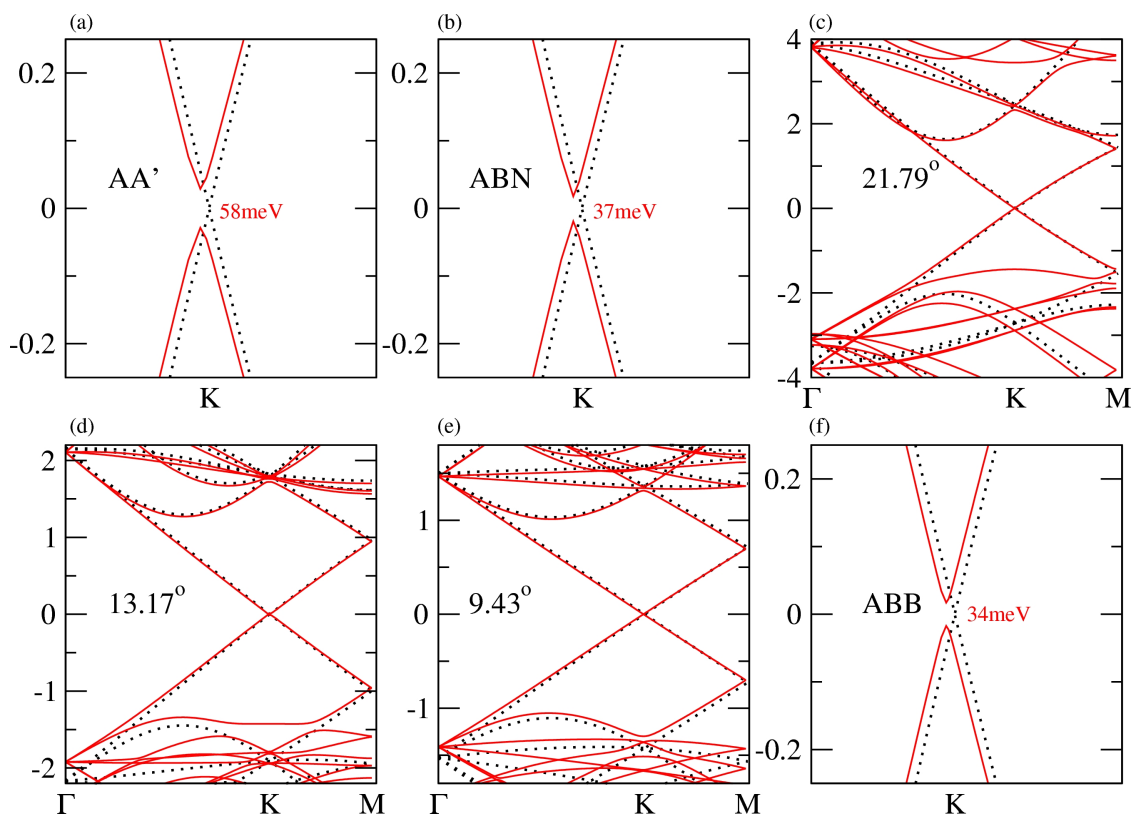


Figura 2.8 Estrutura de bandas eletrônica para as heteroestruturas de grafeno/hBN (linha vermelha) para alguns empilhamentos estudados. Para cada caso temos superposta a estrutura de bandas de uma única camada de grafeno (linha preta pontilhada).

de campo. Contudo, considerando nosso defeito mais energeticamente favorável na camada de BN, O_N , esses pontos com energias positivas se tornam muito próximos do nível de Fermi (45 meV, 43 meV, 51 meV para 13.17° , 9.43° e 7.34° , respectivamente) como mostra as Figuras 2.9 (c) e (d). A independência da posição relativa entre o ponto em que a banda dobra e o nível de Fermi com o ângulo pode ser entendida se considerarmos que ângulos menores levam a maiores vetores de rede e, portanto, dobramentos em energias menores. Por outro lado, já que temos um único defeito por supercélula, ângulos menores também levam a quantidades menores de dopagem por átomos de carbono. O resultado global é que a dopagem fornecida pelo oxigênio tende a posicionar o nível de Fermi próximo ao dobramento da banda no ponto M, independente do ângulo de rotação. Essas conclusões foram confirmadas por cálculos adicionais desenvolvidos para um ângulo menor, $\theta = 6.01^\circ$, variando a concentração do defeito O_N desde de 1 (um) até 5 (cinco) por supercélula (composta por 364 átomos). Os resultados estão apresentados na Figura 2.10. Para um defeito, os resultados são completamente similares àqueles discutidos acima, com a banda dobrando no ponto M na energia de 50 meV acima do nível de Fermi. Aumentando a concentração de defeitos, o nível de Fermi aumenta, e com cinco defeitos por supercélula o lugar em que a banda dobra no ponto M já está abaixo do nível de

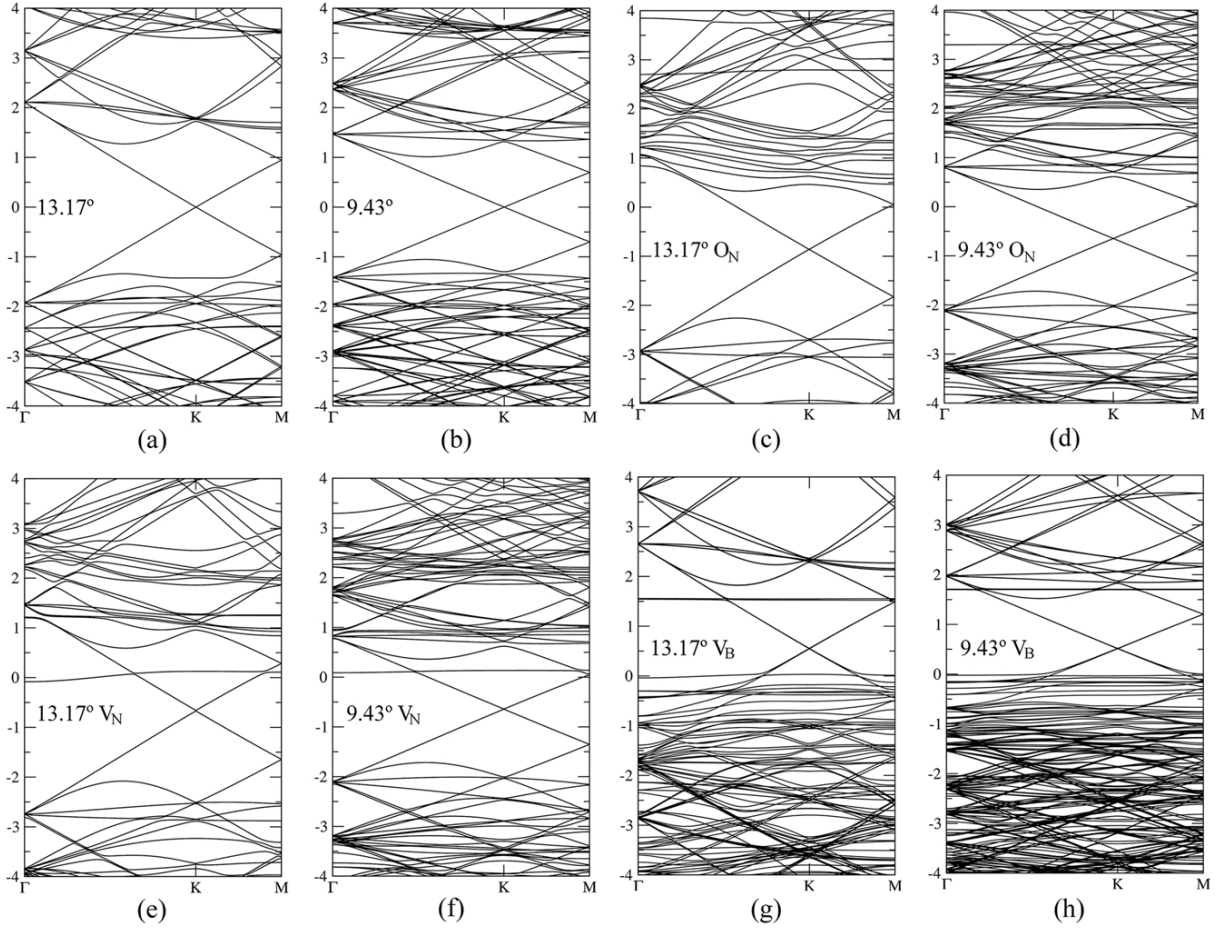


Figura 2.9 Resultados dos cálculos de estrutura de bandas para os modelos selecionados e $\theta = 13.17^\circ$ (painel da esquerda) e $\theta = 9.43^\circ$ (painel da direita). (a)-(b) estruturas perfeitas; (c)-(d) oxigênio substitucional, O_N ; (e)-(f) vacância de nitrogênio, V_N ; (g)-(h) vacância de boro, V_B .

Fermi em 411 meV.

O mesmo raciocínio se aplica para a estrutura de bandas mostrada nas Figuras 2.9 (e) e (f), correspondendo ao caso do defeito V_N . Para o ângulo de rotação de 13.17° (Figura 2.9 (e)), por exemplo, o ponto de dobramento (no ponto M) está somente 0.3 eV acima do nível de Fermi. Considerando os pontos de dobramento das bandas no ponto M em energias negativas, nossos resultados indicam que eles podem também se tornar acessíveis através de uma escolha adequada do defeito na camada de BN. A existência de vacâncias de boro (V_B), cujo efeito na estrutura de bandas pode ser visto nas Figuras 2.9 (g) e (h), é um bom exemplo. O nível de Fermi está fixo nos estados localizados do defeito 0.5 eV abaixo do ponto de Dirac para os dois ângulos considerados, e em 0.35 eV para $\theta = 7.34^\circ$ (figura não apresentada). Nesse caso, além da dopagem, níveis localizados do defeito, como esperado, estão também claramente identificados na estrutura de bandas. O defeito nitrogênio intersticial (N_i) apresenta uma fenomenologia similar (dopagem do tipo p como no caso do V_B). A estrutura eletrônica dos defeitos CC_{BN} está apresentada nas Figuras 2.11. Nenhuma alteração considerável foi encontrada para esse caso.

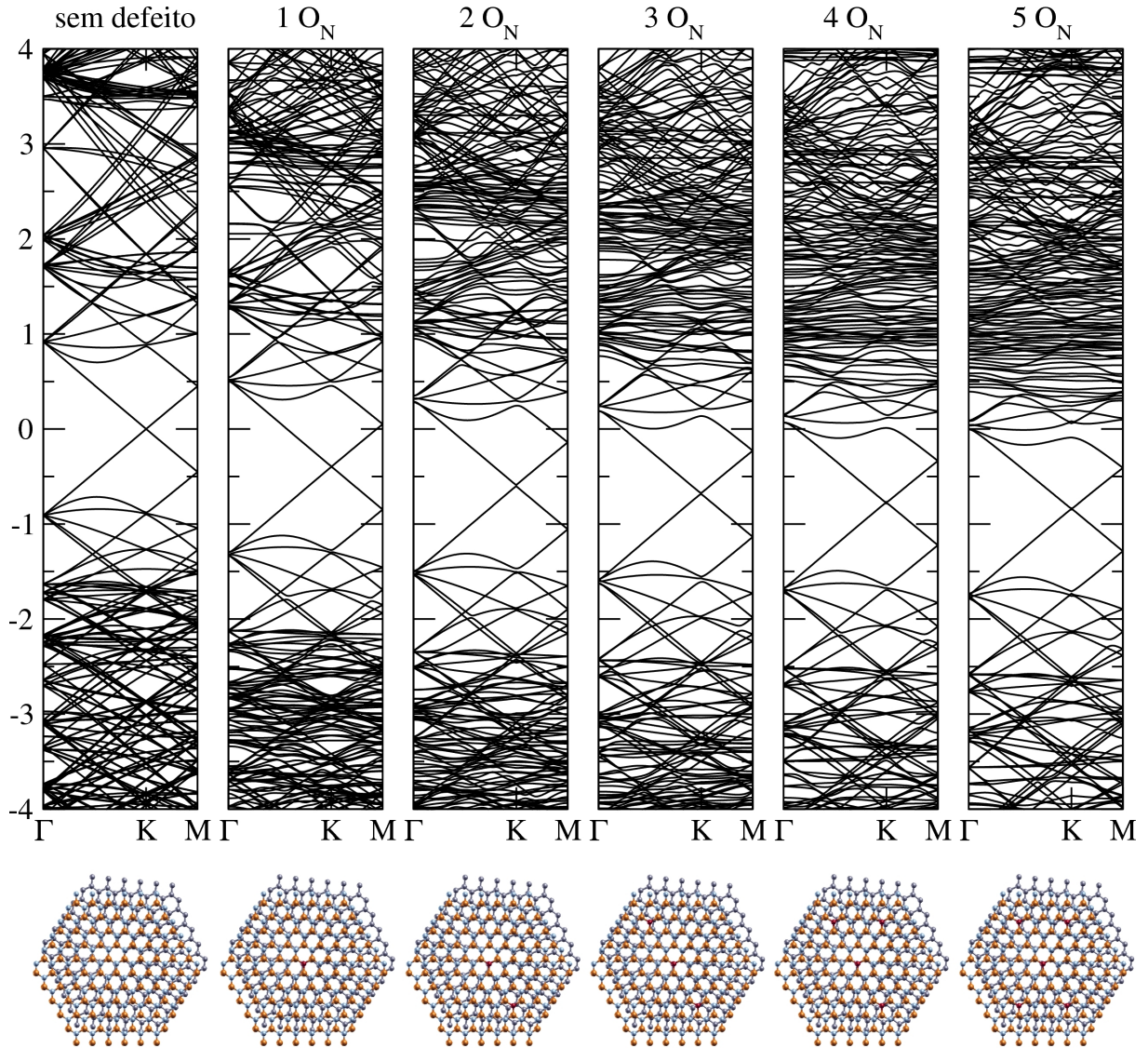


Figura 2.10 Resultados dos cálculos de estrutura de bandas para a variação de concentração do defeito O_N utilizando o ângulo $\theta = 6.01^\circ$.

Isso pode ser esperado, já que a equivalência química das ligações B-N e C-C deve impedir qualquer efeito de dopagem. Uma nova característica aparece para o defeito de boro substitucional (B_N), como mostra a Figura 2.11 (c). Um pequeno gap de energia de 61.5 meV é aberto na estrutura eletrônica. Este valor é reduzido para 34 meV e 21 meV para os ângulos 9.43° (ver Figura 2.11(d)) e 7.34° , respectivamente. Essa abertura de gap pode ser explicada pelas distorções estruturais na camada de BN devido ao defeito, como apresentado na Seção 2.3.2.1, e é caracterizado por um deslocamento vertical do átomo de boro de $\sim 1 \text{ \AA}$ na direção da camada de grafeno (ver Figura 2.7(a)). Isso pode gerar um potencial periódico no grafeno e uma quebra de simetria de subrede no grafeno, gerando, assim, o gap de energia.

Uma outra questão importante a ser tratada no que diz respeito a defeitos no hBN é como a espessura do hBN, ou número de camadas, pode influenciar nos resultados discutidos até

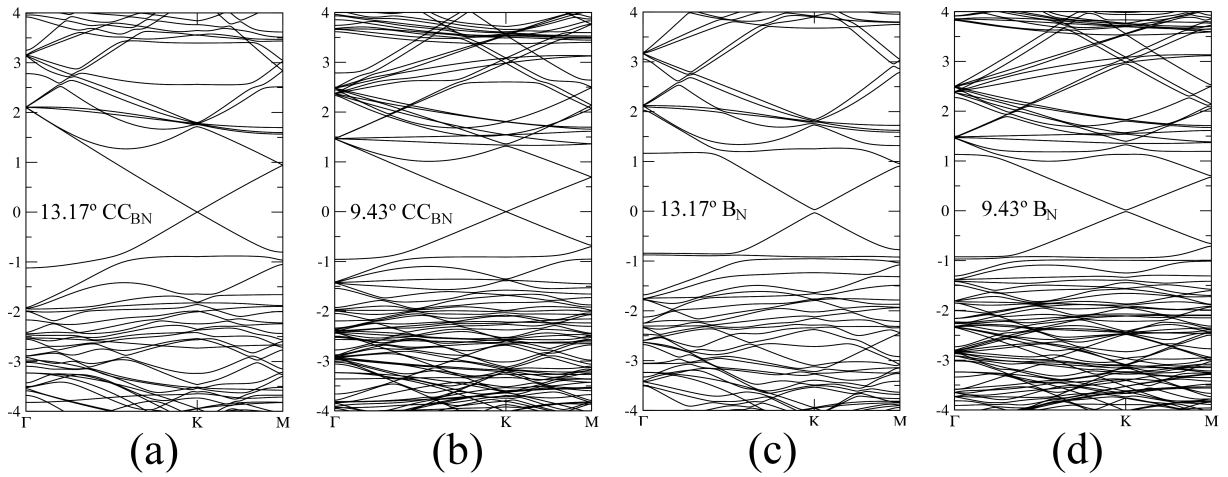


Figura 2.11 Estrutura de bandas para o (a)-(b) par de carbono substitucional, CC_{BN} , e (c)-(d) antisítio de boro, B_N para os ângulos $\theta = 13.17^\circ$ e 9.43° .

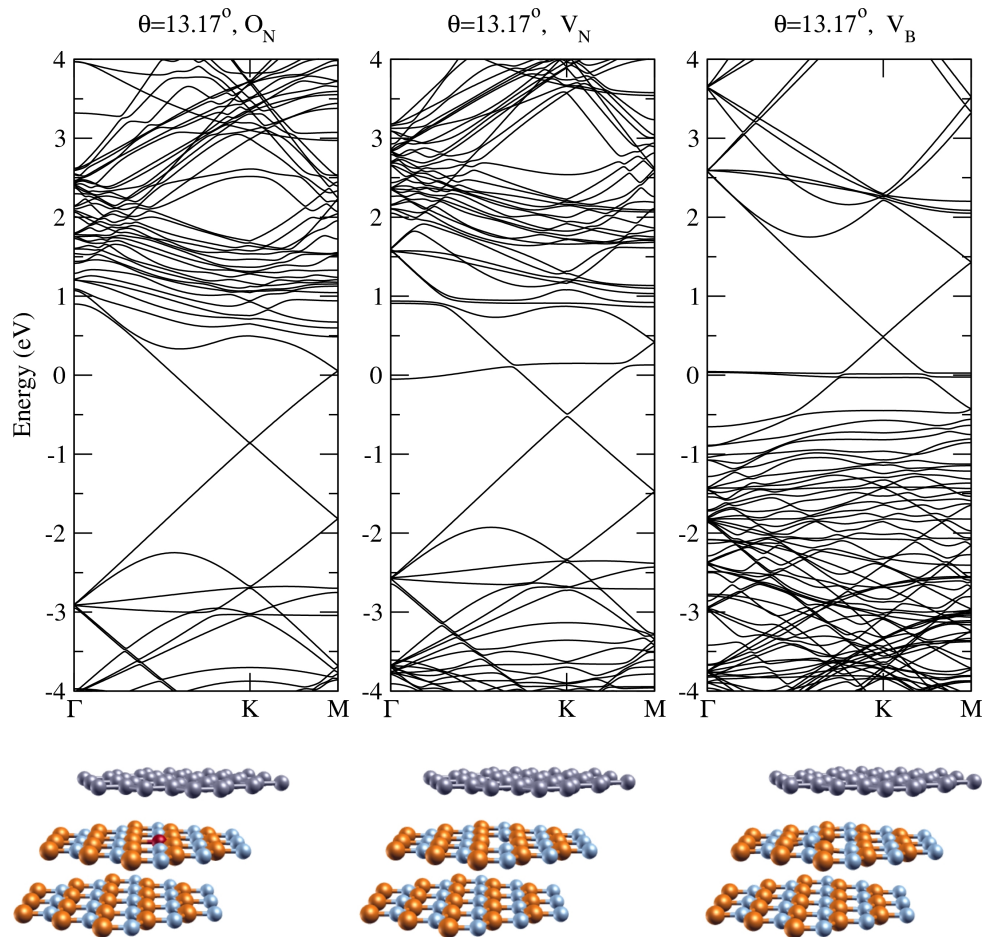


Figura 2.12 Estrutura de bandas e geometria para a bicamada de hBN (empilhamento AB) com $\theta = 13.17^\circ$ para os defeitos O_N , V_N e O_B .

aqui. Portanto, realizamos cálculos para o ângulo de 13.17° para os defeitos O_N , V_N e V_B , considerando agora uma camada de grafeno girada em relação a camada de hBN com defeito e

adicionamos mais uma camada de BN (sem defeito) abaixo dessa, como pode ser visto na Figura 2.12. Como temos duas camadas de BN, consideramos o empilhamento mais provável AB para bicamada de BN (conforme Tabela 2.1). Os resultados para estrutura de bandas mostram que o efeito de dopagem dos defeitos analisados não se alteram quando adicionamos mais uma camada de BN (ver Figura 2.12). Dessa forma, os defeitos O_N e V_N mantêm a dopagem do tipo N (com elétrons) e o defeito V_B mantém a dopagem do tipo P (com buracos).

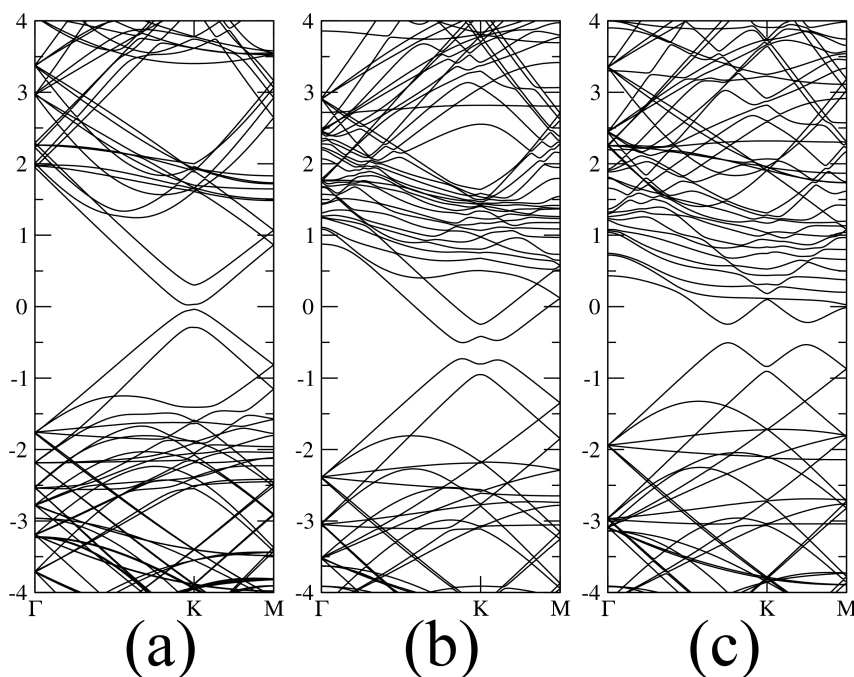


Figura 2.13 Estrutura de bandas para a bicamada de grafeno (empilhamento AB) com $\theta = 13.17^\circ$ para (a) o caso perfeito e (b) defeito O_N . (c) Campo elétrico de 0.5 V/\AA para O_N .

Vamos considerar agora o efeito da camada de BN com defeito em bicamadas de grafeno (empilhamento AB). Realizamos cálculos para abordar esse ponto considerando $\theta = 13.17^\circ$ entre o BN e a bicamada, e encontramos resultados interessantes. O que acontece é a quebra de simetria entre as camadas de carbono levando, assim, a abertura de gaps. Esse resultado pode ser observado nas estruturas de bandas apresentadas nas Figuras 2.13(a)-(b) para o caso perfeito e para o defeito O_N , respectivamente. Além do gap de 224 meV (60 meV para o caso perfeito), a fenomenologia de dopagem tipo N apresentada no defeito O_N está presente. O efeito é intensificado pela aplicação de campos elétricos transversais, como esperado e mostrado na Figura 2.13(c), e que também altera a posição relativa entre o nível de Fermi e a região do gap.

2.4 Conclusões

Neste trabalho, utilizamos uma implementação do DFT que leva em conta as interações de vdW para estudar sistemas de camadas como o grafeno e o nitreto de boro hexagonal. Estudamos aspectos relacionados com o empilhamento de bicamadas de grafeno, bicamadas de hBN e de bicamadas formadas por heteroestruturas de grafeno e hBN.

Foi possível determinar as propriedades estruturais relacionadas com esses sistemas quando as bicamadas possuíam empilhamentos com rotações. Determinamos para certos ângulos de rotação o parâmetro de rede da supercélula, a distância entre as camadas e a energia de ligação das bicamadas de hBN e de heteroestruturas grafeno/hBN. Mostramos que bicamadas de grafeno são mais estáveis energeticamente que bicamadas de hBN e que estas são mais estáveis que heteroestruturas de grafeno/hBN.

Para as heteroestruturas grafeno/hBN, foi possível verificar que no caso com rotação não existe abertura de gap, diferentemente do que ocorre com empilhamentos do tipo *AA* ou *AB*, corroborando resultados experimentais e teóricos previstos na literatura. Estudamos, ainda, o papel de defeitos pontuais na estabilidade energética e na estrutura eletrônica de heteroestruturas compostas por grafeno girado sobre hBN. Estudamos sete tipos de defeitos baseados em resultados experimentais, como vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais. Entre os possíveis defeitos, encontramos que o mais estável é o O_N , com energia de formação negativa para alguns ângulos e ambientes químicos. Em tais condições, o defeito O_N pode elevar o nível de Fermi do sistema neutro por até 1 eV relativo ao ponto de Dirac do grafeno, alcançando o cruzamento de bandas entre cones de Dirac adjacentes no ponto *M* da zona de Brillouin das heteroestruturas. Isto poderia levar a interessantes propriedades de transporte sem a necessidade de dopagem eletrostática. Outros resultados indicam que o grafeno pode se comportar de diferentes maneiras quando na presença desses defeitos, podendo ser dopado tipo *p* ou *n*, além da abertura de gaps de energia em certos casos.

Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial

It doesn't matter how beautiful your theory is, it doesn't matter how smart you are. If it doesn't agree with experiment, it's wrong.

—RICHARD P. FEYNMAN

Introdução

Muito se tem discutido atualmente sobre a interação entre duas camadas de grafeno no qual temos empilhamentos diferentes do empilhamento AB (ou bernal) que aparece naturalmente nas amostras obtidas via esfoliação mecânica do grafite. Essas amostras contendo empilhamentos de duas folhas ou mais de grafeno com translações ou rotações entre as camadas e sem nenhuma ordem de empilhamento são conhecidas como grafeno turbostrático [2, 62]. Geralmente, amostras contendo rotações entre as camadas são mais frequentemente observadas no crescimento epitaxial de grafeno em SiC [75, 76], e apresentam os conhecidos padrões de Moiré. Tais padrões são formados quando duas cópias de um padrão periódico são superpostas com um certo ângulo de rotação [66]. O mais intrigante nesse tipo de amostra é que elas apresentam um comportamento inesperado no que diz respeito a sua estrutura eletrônica.

Sabe-se que uma única camada de grafeno (SLG) apresenta bandas de energia com dispersão linear, e que o grafeno de duas camadas (BLG) obtido via esfoliação mecânica, com empilhamento bernal, uma dispersão parabólica. Mas amostras contendo BLG com ângulo relativo entre as camadas (TBLG) apresentam comportamento similar ao SLG. Dentro dessa discussão, alguns trabalhos surgem na tentativa de explicar tal comportamento [4, 5, 17, 62–64, 76–81]. Dessa forma, neste capítulo, estamos interessados em descrever propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de bicamadas e multicamadas de grafeno, que possuem desordem no empilhamento, utilizando uma metodologia (descrita na Seção 1.2 do Capítulo 1) que inclui interações de van der Waals no DFT.

Esse estudo tem como motivação o comportamento do crescimento epitaxial de multicamadas de grafeno em experimentos de sublimação de carbeto de silício ($\text{SiC}(00\bar{1})$) em uma atmosfera de argônio. Os experimentos foram realizados no Departamento de Física da UFMG pelos professores Rodrigo Gribel, Rogério Paniago e Além-Mar Gonçalves e o estudante de doutorado Thiago Grasiano. Esta colaboração resultou num artigo publicado na revista *Nanotechnology*: “Correlation between (in)commensurate domains of multilayer epitaxial graphene grown on $\text{SiC}(000\bar{1})$ and single layer electronic behavior” [3]. Os resultados e uma discussão do experimento são apresentados a seguir.

3.1 Problema e Objetivos

Dentre as várias maneiras de se produzir grafeno e suas multicamadas, o de decomposição térmica de cristais de carbeto de silício (SiC) é uma das que leva a amostras com diferentes e interessantes propriedades eletrônicas e estruturais. As amostras obtidas via esse método são crescidas epitaxialmente, ou seja, as camadas crescidas possuem o registro do substrato de SiC , e, portanto, o grafeno é chamado de grafeno epitaxial. As temperaturas envolvidas na sublimação do silício para a formação, com a reorganização do carbono, das camadas de grafeno são superiores à 1420°C . Algumas características como mobilidade, espessura, etc, dependem da face do SiC (terminado em C ou Si) utilizada para formação do grafeno. Em especial, no caso crescido a partir da face C do SiC ou $\text{SiC}(00\bar{1})$, as multicamadas de grafeno apresentam desordem no empilhamento que induz propriedades eletrônicas de uma única camada de grafeno, ou seja, recupera-se o comportamento de bandas de energia com dispersão linear ou cones de Dirac. Neste Capítulo, trataremos aspectos estruturais, energéticos e eletrônicos relacionados com a desordem no empilhamento em bicamadas e multicamadas de grafeno. A motivação para esse estudo é um experimento realizado por nossos colaboradores cujos resultados apresentaremos a seguir.

As amostras de multicamadas de grafeno epitaxial foram preparadas aquecendo um substrato de $\text{SiC}(00\bar{1})$ a uma temperatura de 1775°C em uma atmosfera de argônio. Um estudo do tempo de crescimento dessas multicamadas foi realizado com o objetivo de estudar os aspectos estruturais e eletrônicos. Os tempos de crescimento utilizados foram 30, 37.5, 45 e 60 minutos. As amostras foram caracterizadas utilizando microscopia de força atômica (AFM), espalhamento Raman e difração de raio X.

Inicialmente, a caracterização com AFM já indica perda de coerência estrutural, com a formação de domínios com estruturas compostas por colunas. Através de técnicas de espectroscopia Raman, foi possível avaliar a evolução do espectro de cada amostra com tempos de crescimento diferentes, como pode ser visto na Figura 3.1(a). Observa-se que as amostras evo-

luem os picos característicos do espectro Raman relacionados com o grafeno (bandas G , G' e D) com a intensidade dos picos aumentando com o tempo de crescimento e tendendo a um comportamento de grafeno em 60 minutos. Cada banda está relacionada com uma característica

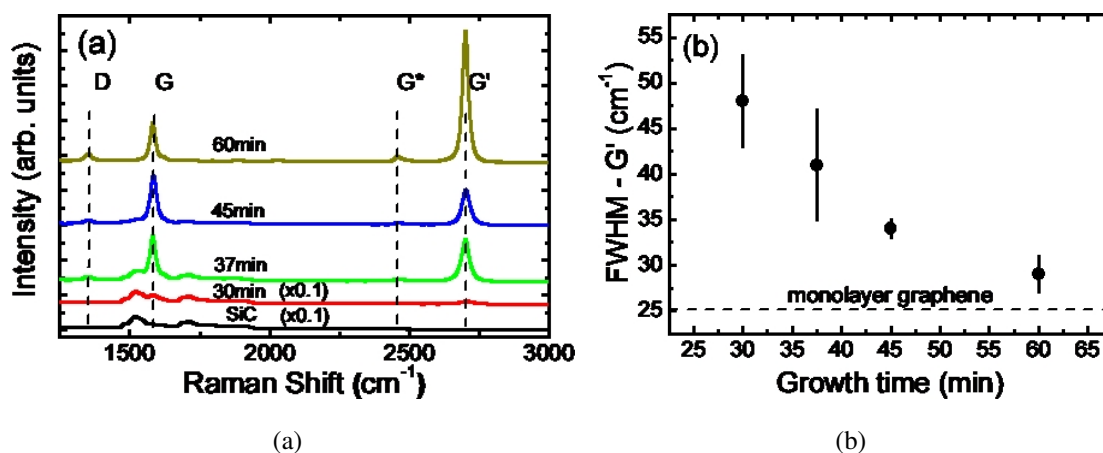


Figura 3.1 (a) Evolução dos espectros Raman das amostras como função do tempo de crescimento. (b) FWHM do pico G' como função do tempo [3].

do sistema. A banda G ($\sim 1580\text{cm}^{-1}$) está presente no espectro Raman de todos os sistemas de carbono com ligações do tipo sp^2 , assim como a banda G' ($\sim 2760\text{cm}^{-1}$). A banda G' informa também o grau de acoplamento entre as camadas no grafeno com muitas camadas e/ou grafite. A banda D ($\sim 1350\text{cm}^{-1}$) está relacionada com efeitos de desordem e quebra de simetria da rede.

A Figura 3.1(b) mostra a evolução da largura da banda G' com o tempo de crescimento das amostras. É possível observar que ela diminui com o tempo, tendendo à largura da banda do grafeno monocamada.

As propriedades estruturais das amostras foram caracterizadas utilizando difração de raio-X. Dois tipos de medidas foram empregados. O primeiro visa determinar a distância entre as camadas nas amostras para cada tempo de crescimento (difração de raio X no modo de reflexão), e o segundo visa determinar os ângulos de rotação entre as camadas (difração de raio X com incidência rasante). Os resultados estão apresentados na Figura 3.2. A parte (a) mostra os resultados da difração de raio X no modo reflexão. Os resultados mostram que para cada tempo de crescimento existem duas diferentes distâncias interplanares para cada amostra, e que essas se encontram entre o empilhamento Bernal e o grafite turbostrático. A Figura 3.2(b) mostra os resultados para o modo de incidência rasante. Cada pico indexado por um número corresponde a uma rotação observada. O de número (1) corresponde à uma rotação de 60° . Essa é a rotação esperada para amostras sem desordem no empilhamento. Uma outra rotação que pode ser observada é aquela relativa ao substrato (picos indexados pelo número (2)). Os picos de números de (3) até (6) correspondem aos ângulos 5.5° , 7.3° , 9.5° e 21.8° , respectivamente.

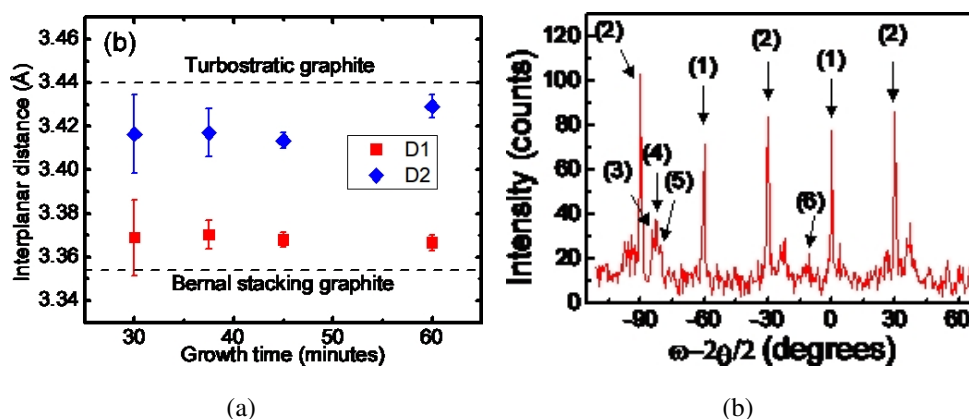


Figura 3.2 (a) Distâncias interplanares obtidas a partir dos resultados de difração de raio X. (b) Resultados de raio X para incidência rasante, cada pico indexado por um número corresponde a uma rotação observada [3].

Esses ângulos representam rotações comensuráveis entre duas camadas de grafeno, que foram discutidos na Seção 2.2.

Os resultados experimentais mostram, portanto, que dado o crescimento epitaxial do grafeno multicamada, três fenômenos principais acontecem. Um está relacionado com as propriedades eletrônicas desse material e os outros dois com aspectos estruturais. O primeiro caso corresponde ao comportamento eletrônico das bicamadas. Existe na literatura muita discussão sobre essa fenomenologia e essas questões serão discutidas nas Seções seguintes. No outro caso, sempre temos, para as amostras com diferentes tempos de crescimento, apenas duas distâncias interplanares observadas. Além disso, é possível verificar que existe desordem no empilhamento das camadas com ângulos de rotações específicos.

Portanto, realizamos um estudo sobre as propriedades estruturais e energéticas de bicamadas e multicamadas de grafeno empilhadas desordenadamente com o objetivo de tentar explicar a ocorrência de vários ângulos de rotação e as correlações desses ângulos com as distâncias entre as camadas. Para isso, utilizamos a DFT com uma aproximação para o funcional de troca e correlação que leva em conta as interações de vdW por primeiros princípios. Realizamos uma revisão sobre a comensurabilidade de camadas de grafeno com rotação relativa. A partir disso, obtivemos parâmetros estruturais como distância entre camadas, parâmetro de rede e energia de formação para vários ângulos de comensurabilidade entre as camadas. A seguir apresentamos a Metodologia utilizada, os Resultados e as Discussões, e as Conclusões.

3.2 Metodologia

3.2.1 Geometria das Supercélulas

O modelo adotado para a construção das supercélulas da TBLG foi aquele apresentado no Capítulo 2, seguindo o esquema de Lopes dos Santos *et al.* [62, 65], onde as supercélulas foram obtidas a partir de um empilhamento AB utilizando os procedimentos descritos nas Seções 2.2.1 e 2.2.2. As Figuras 2.1 e 2.2 ilustram as supercélulas utilizadas. Como discutido anteriormente, o empilhamento AB corresponde ao caso em que $\theta = 0^\circ$, enquanto o empilhamento AA corresponde ao caso no qual $\theta = 60^\circ$. Os outros ângulos utilizados são: 21.79° , 13.17° , 9.43° , 7.34° , 6.00° , 5.09° . A Figura 2.1 mostra as supercélulas para alguns ângulos e uma versão replicada (3x3) das células unitárias dos casos AB e AA . Na Figura 2.2 podemos ver o caso replicado para $\theta = 21.79^\circ$. Nosso modelo para simular as multicamadas de grafeno com desordem no empilhamento consiste de adicionar às supercélulas das bicamadas giradas a constante de rede c na direção z perpendicular aos plano das bicamadas. Dessa maneira, qualquer camada está girada em relação a próxima camada na direção c .

3.2.2 Detalhes Computacionais

Nossos cálculos são baseados na teoria do funcional da densidade [23, 24] como implementado no código SIESTA [37, 38], com sua implementação do vdW-DF usando um algoritmo eficiente de Román-Pérez and Soler [70]. Utilizamos os pseudopotenciais de norma conservada na forma fatorada de Kleinman-Bylander [71], e um conjunto de base dupla- ζ composto de pseudofunções atômicas com orbitais de polarização. Uma rede no espaço real é usada com um “mesh cutoff” de 350 Ry. Todas as geometrias foram otimizadas de modo que a força máxima em qualquer átomo fosse menor do que $10 \text{ meV}/\text{\AA}$.

3.3 Resultados e Discussões

3.3.1 Propriedades Estruturais e Energéticas

A partir do que foi exposto acima, estudamos propriedades estruturais e energéticas dos efeitos de orientação utilizando bicamadas de grafeno e um modelo para multicamadas de grafeno com camadas giradas [82]. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 3.1. Para cada ângulo encontramos a periodicidade da supercélula L , a distância entre as camadas d e a energia de formação E_f das bicamadas e multicamadas. Para determinarmos o valor de L realizamos os cálculos nos quais a rede era juntamente relaxada junto com as coordenadas atômicas. A

distância d entre as camadas foi calculada como o módulo da diferença entre o valor médio do valor de todas as componentes z dos átomos de cada camada. Para determinarmos a energia de formação E_f utilizamos o esquema de correção de erro de superposição de conjunto de base (BSSE) com átomos fantasmas para o caso das bicamadas. Para o modelo bulk de grafite com camadas giradas, a energia de formação foi obtida utilizando:

$$E_f = E_{tot} - n_C \mu_C, \quad (3.1)$$

no qual E_{tot} é a energia total calculada da supercélula, n_C representa a quantidade de átomos de carbono, e μ_C é o potencial químico calculado a partir da condição de equilíbrio termodinâmico $\mu_C + \mu_C = \mu_{CC\theta}^{\text{grafeno}}$. O potencial químico para o par CC foi obtido para cada ângulo como a energia total por número de pares CC da monocamada de grafeno de cada supercélula. Para a bicamada, esse é o caso onde a energia de formação é igual a energia de ligação.

Vamos discutir a seguir os resultados encontrados. A periodicidade L encontrada nos cálculos é uma grandeza que pode ser observada experimentalmente com STM. Para o ângulo de 21.79° , nossos cálculos estão de acordo com resultados experimentais com diferenças relativas menores que 2% [83]. Para outros ângulos, em comparação com cálculos DFT com LDA, nos-

Tabela 3.1 Propriedades estruturais e energéticas das bicamadas e multicamadas de grafeno, onde temos: parâmetro de rede da supercélula L e a distância entre as camadas d em Å, a energia de formação E_f e energia de formação relativa ao mais estável de cada tipo de bicamada E_f^{rel} em meV/átomo

θ /stacking	L (Å)	d (Å)	E_f (meV/átomo)	E_f^{rel} (meV/átomo)
		(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)
$0.00^\circ = AB$	2.50	3.402/3.402	-21.8/-65.86	0.0/0.0
$60.00^\circ = AA$	2.50	3.569/3.569	-19.5/-59.21	2.3/6.7
21.79°	6.61	3.476/3.455	-21.2/-63.70	0.6/2.2
13.17°	10.89	3.470/3.455	-21.0/-63.38	0.7/2.5
9.43°	15.19	3.483/3.456	-21.1/-63.35	0.6/2.5
7.34°	19.51	3.479/3.456	-21.1/-63.31	0.7/2.6
6.01°	23.83	3.471/3.456	-20.9/-63.18	0.9/2.7
5.09°	28.15	3.470/3.454	-20.9/-63.20	0.9/2.7

ossos cálculos apresentam diferenças relativas entre 1% e 4% e em comparação com experimentos entre 1% e 10%, como descrito na referência [84].

Nos resultados para energia de formação E_f , podemos constatar que o tipo de empilhamento mais estável é o AB e o menos estável é o AA , como documentado na literatura. Nossos resultados estão de acordo com cálculos de energia de interação entre duas camadas de grafeno ($E_b \sim 24\text{meV}/\text{átomo}$) como na referência [70] com o vdW-DF utilizado neste trabalho. É interessante notar que para os casos em que há rotação temos uma energia de ligação intermediária entre o

caso AA e o caso AB, sendo que todos os casos estudados são mais estáveis que o AA com uma diferença menor que 2 meV/átomo para a bicamada e 5 meV/átomo para o modelo de multicamadas giradas. Contudo, a energia de formação não parece ter uma dependência com o ângulo de rotação, apresentando valores praticamente degenerados para os ângulos entre 0° e 60° , com diferenças de no máximo 0.3 meV/átomo (bicamadas) e 0.5 meV/átomo (multicamadas).

Vamos discutir agora os resultados encontrados para as distâncias entre camadas. No caso do empilhamento AB, a distância entre as camadas, tanto para o caso da bicamada como para multicamadas, apresenta uma diferença relativa de cerca de 1.5% em relação ao valor experimental de 3.35 \AA [85], dando uma razão $c/a = 2.724$. O empilhamento AA apresenta a maior distância entre camadas e as distâncias para o caso com rotação são intermediárias entre o empilhamento AB e AA. Nos três tipos de empilhamento, temos, portanto, pelo menos três distâncias características: a do empilhamento AB, do AA e dos casos com rotação. Para o caso do grafite, as distâncias apresentam uma diferença máxima de 0.05 \AA entre o empilhamento AB e os empilhamentos com rotação. No caso das bicamadas temos uma diferença mínima de 0.07 \AA e máxima de 0.08 \AA . Se compararmos o empilhamento AB com o AA, nos dois casos, a diferença é de cerca de 0.17 \AA . Campanera et al. encontraram uma diferença entre o empilhamento AB e o AA de 0.27 \AA , e entre o AB e o caso com rotação de aproximadamente 0.1 \AA utilizando o LDA [82]. Isso equivale a uma distância no empilhamento AB de 3.321 \AA , no empilhamento AA de 3.591 \AA e nos casos com rotação numa faixa de $3.410 - 3.428 \text{ \AA}$. As diferenças entre os dois cálculos pode ser explicada pela limitação do funcional LDA, já que este não é capaz de descrever adequadamente as interações de vdW.

Podemos interpretar nossos resultados com base nos dados dos experimentos apresentados. Os resultados de raio-X coplanar apresentam duas distâncias interplanares para todas as amostras e sabemos que, a partir dos resultados de raio-X rasante, as amostras apresentam ângulos de rotação entre as camadas. A diferença entre as distâncias interplanares observadas são de 0.05 \AA . Nos nossos cálculos, a diferença entre o empilhamento Bernal e os casos com rotação apresentam as mesmas diferenças para o modelo bulk e diferenças aproximadamente parecidas para a bicamada. As diferenças entre o empilhamento AA e os casos com rotação apresentam uma diferença de aproximadamente 0.1 \AA . Podemos, de alguma forma, correlacionar esses resultados e inferir que a menor distância observada pode ser devida a um empilhamento Bernal, ou algo muito próximo, enquanto a maior distância estaria correlacionada com os casos com rotação. Para os casos com rotação, o fato das distâncias interplanares não variarem com o ângulo de rotação parece ser razoável, já que a desordem no empilhamento pode induzir átomos primeiros vizinhos entre as camadas que devem ter distâncias aproximadamente iguais, na média, para todos os ângulos.

Os ângulos de rotação (5.5° , 7.3° , 9.5° e 21.8°) estão de acordo com alguns ângulos comensuráveis discutidos na Seção 2.2.1. Dos ângulos estudados, apenas o de 13.17° não foi

observado nos dados de difração de raio-X, e os ângulos de 5.09° e 6.01° podem corresponder apenas a um único pico se levarmos em consideração a precisão do experimento.

As energias de formação encontradas para as estruturas com rotação apresentam diferenças pequenas. Isso poderia indicar que a probabilidade de se encontrar os diferentes ângulos de rotação, como apresentado nos experimentos, seja alta. De fato, se consideramos as energias térmicas envolvidas no experimento, podemos ver que a formação de um determinado domínio com rotação implica na formação de qualquer domínio, o qual pode explicar a variedade de ângulos observados no experimento. Para isso, vamos considerar a diferença em energia de formação por átomo entre o maior domínio (5.09°) e o domínio com um ângulo de rotação de 21.79° . Essa diferença é de $0.51\text{meV}/\text{átomo}$ e corresponde a uma diferença de 260meV se consideramos a rotação de um domínio formado por 508 átomos (caso para $\theta = 5.09^\circ$). O mesmo cálculo para a bicamada de grafeno resulta em 152meV . Ambos os valores são comparáveis a energia térmica de $K_B T \sim 200\text{meV}$ se considerarmos a temperatura de crescimento de $T \sim 2000\text{K}$. Portanto, a energia térmica envolvida na formação das bi e multicamadas no processo de sublimação do substrato é suficiente para formação de domínios possuindo rotação no experimento, mostrando que se os aspectos energéticos combinados com a cinética de sublimação favorecem a formação de um domínio com rotação, todos os outros domínios podem ser acessíveis energeticamente.

Dada a uma maior quantidade de átomos de outros domínios com ângulos de rotação menores para os casos comensuráveis, pode-se sugerir que a formação de tais domínios deve ser mais difícil de ocorrer, já que envolve a reorganização de um número maior de átomos de carbono, exigindo uma maior quantidade de energia. Isto pode ser um indicativo que a termodinâmica de formação dessas estruturas pode ser responsável pela distribuição estatística dos diferentes ângulos de rotação no grafeno multicamada epitaxial.

3.3.2 Estrutura Eletrônica

Nesta seção discutiremos a estrutura eletrônica para cada empilhamento das bicamadas apresentadas na seção anterior. As estruturas eletrônicas de bicamadas de grafeno apresentam comportamentos diferentes dependendo do tipo de empilhamento. Na Figura 3.3, podemos ver as estruturas de bandas dos empilhamentos *AB* e *AA* e para alguns ângulos de rotação. Em cada caso, os pontos *K* e *M* possuem valores diferentes para cada supercélula. Utilizamos um grid diferente de pontos *k* no Monkhorst-Pack para cada supercélula com uma camada, tal que tivéssemos o comportamento esperado para uma SLG e, então, utilizamos esse grid para as bandas das bicamadas com rotação.

No caso do empilhamento *AB*, vemos que o comportamento próximo à energia de Fermi ($E = 0$) é aproximadamente parabólico ou quadrático, enquanto que para a SLG é linear. O

empilhamento AA apresenta banda linear que toca em dois pontos vizinhos ao ponto K no nível de Fermi. Utilizando aproximação *tight-binding*, Hsu e Guo [86] mostraram que esses novos pontos surgem por conta do cruzamento entre os dois cones de Dirac que aparecem deslocados, um para cima e outro para baixo, de um mesmo valor de energia.

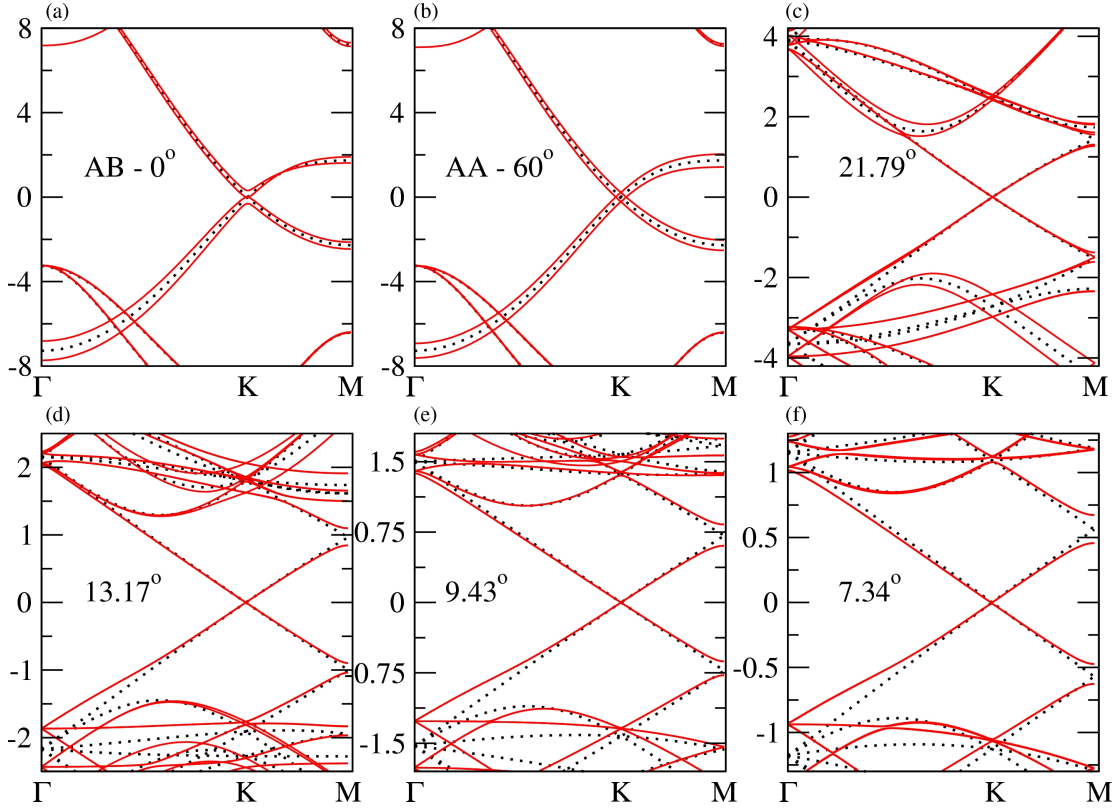


Figura 3.3 Estrutura de bandas eletrônica para seis diferentes tipos de empilhamento da bicamada de grafeno (linha vermelha). Para cada caso temos superposta a estrutura de bandas de uma única camada de grafeno (linha preta pontilhada).

No caso de TLBG, podemos ver que a estrutura de bandas próximo ao nível de Fermi é semelhante à da SLG, principalmente para ângulos maiores. Assim, a janela de energia em que temos a mesma velocidade de Fermi (v_F) para o TLBG e SLG vai diminuindo com a diminuição do ângulo, e a discrepância é no sentido de diminuição de v_F . Luican *et al.* [83] mostraram que, além de diminuir v_F , pode existir uma assimetria elétron-buraco em amostras de TLBG. A Tabela 3.2 mostra a diferença percentual entre v_F para a SLG e TLBG. A velocidade de Fermi foi calculada para os elétrons e buracos a partir da inclinação das bandas de valência e condução ($E \simeq \hbar v_F |\mathbf{k}|$), respectivamente, numa janela de energia $\Delta E = 0.05$ eV. É possível observar uma pequena diferença entre elétrons e buracos, com v_F para os buracos parecendo sempre ser um pouco maior. É possível observar também a abertura de minigaps no ponto M em relação à SLG, sendo que eles são tão maiores quanto menores forem os ângulos de rotação.

J. Hass *et al.* [75] desenvolveram experimentos para uma análise estrutural de multicamadas

Tabela 3.2 Diferença percentual da velocidade de Fermi v_F para um TLBG em relação a SLG.

θ	buracos elétrons	
	$\Delta v_F(\%)$	$\Delta v_F(\%)$
21.79°	1.1	1.4
13.17°	1.7	2.1
9.43°	3.0	3.3
7.34°	5.2	5.5
6.00°	7.8	8.7
5.08°	20.1	21.3

de grafeno crescidas na superfície 4H-SiC(000 $\bar{1}$). Eles encontraram que a primeira camada de grafeno fica muito próxima da última camada do bulk do SiC, com uma distância de aproximadamente 1.62Å, indicando uma ligação covalente forte entre elas. Além disso, analisando o espaçamento entre as camadas de grafeno, sugeriram um empilhamento semelhante ao grafite turbostático, podendo existir rotações desordenadas entre as camadas, e que isso daria um comportamento de grafeno para o filme.

Em um segundo trabalho [76], J. Hass *et al.* discutiram a razão do grafeno multicamadas ter um comportamento eletrônico de uma única camada de grafeno. Para isso, eles conduziram esse mesmo tipo de experimento, mostrando que o grafeno crescido na face C do SiC pode crescer de modo que as camadas ficam giradas em dois ângulos diferentes, 30° ou $\pm 2.20^\circ$, a partir da direção [10 $\bar{1}$ 0] do bulk de SiC. A partir desses dois ângulos, eles realizaram cálculos *ab initio* de bicamadas de grafeno giradas, e mostraram que a estrutura eletrônica é semelhante à de uma camada de grafeno dentro de uma faixa de energia próximo ao ponto K.

Lopes dos Santos, Peres e Castro Neto [62] discutiram a estrutura eletrônica de um BLG com um pequeno ângulo de rotação entre as camadas utilizando o método *tight-binding* com uma certa aproximação para o Hamiltoniano. Para um ângulo de 3.9°, eles analisaram o espectro de energia próximo de zero e encontraram que, embora os cones de Dirac do SLG estivessem presentes, existia uma significativa redução na velocidade de Fermi v_F . Além disso, mostraram que um campo externo não abria um gap na estrutura eletrônica do TBLG.

A redução na velocidade de Fermi v_F próximo ao ponto de Dirac (ponto K) tem sido discutida na literatura com diferentes abordagens. Tratamentos teóricos, como *tight-binding* [5, 62] e *ab initio* [5, 81], têm previsto o mesmo fenômeno, e indicam que essa redução acontece apenas em uma determinada janela de energia ΔE e deve depender somente do ângulo de rotação entre as camadas. A observação experimental desse fenômeno foi possível utilizando topografia STM com espectroscopia de níveis de Landau [83], experimentos de transporte [87], e existe uma discussão com experimentos baseados em espectroscopia Raman [77, 78, 88, 89].

Devemos ressaltar que existe uma inerente limitação para os cálculos *ab initio* de ângulos muito pequenos e próximo de zero. Essa dificuldade reside no fato que o número de átomos da supercélula aumenta significativamente quando o ângulo é pequeno, chegando a 2884 átomos para um ângulo de 2.13° (ver Figura 3.4(a)). Mesmo assim, foram possíveis cálculos [5] para um ângulo de 5.08° , com uma supercélula de 508 átomos, que mostraram que já existe uma redução de cerca de 15% na velocidade de Fermi da bicamada em relação à monocamada de grafeno. Contudo, para ângulos maiores, como 27.8° , 21.79° , 17.9° e 9.43° , a redução não é observada [63]. Isso indica que existe uma faixa de ângulos para o qual esse fenômeno aparece, e acontece quando o ângulo entre as camadas é pequeno. Usando *tight-binding* e DFT, é possível mostrar para uma boa quantidade de ângulos que, para θ grande na faixa de $15^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, v_F é muito próximo à do grafeno [5], para $3^\circ \leq \theta \leq 15^\circ$ existe uma redução significativa [4], e para $\theta \leq 3^\circ$ um novo regime ocorre no qual as bandas são planas e v_F se aproxima de zero [81]. A Figura 3.4(b) ilustra o comportamento de v_F com θ e apresenta resultados tanto de cálculos *ab initio* quanto de *tight-binding*.

Parte da confirmação experimental dessa análise está no trabalho de Luican *et. al.* [83]. Foi observado que para ângulo acima de 20° as propriedades eletrônicas da bicamada girada e do grafeno são indistinguíveis, enquanto que para ângulos menores existe a observação da redução da velocidade Fermi. Sobre tudo que foi dito é possível inferir que uma rotação no empilhamento de camadas de grafeno altera as propriedades eletrônicas das bicamadas. Existe, portanto, acoplamento entre as camadas quando a interação entre essas induz uma redução na velocidade de Fermi.

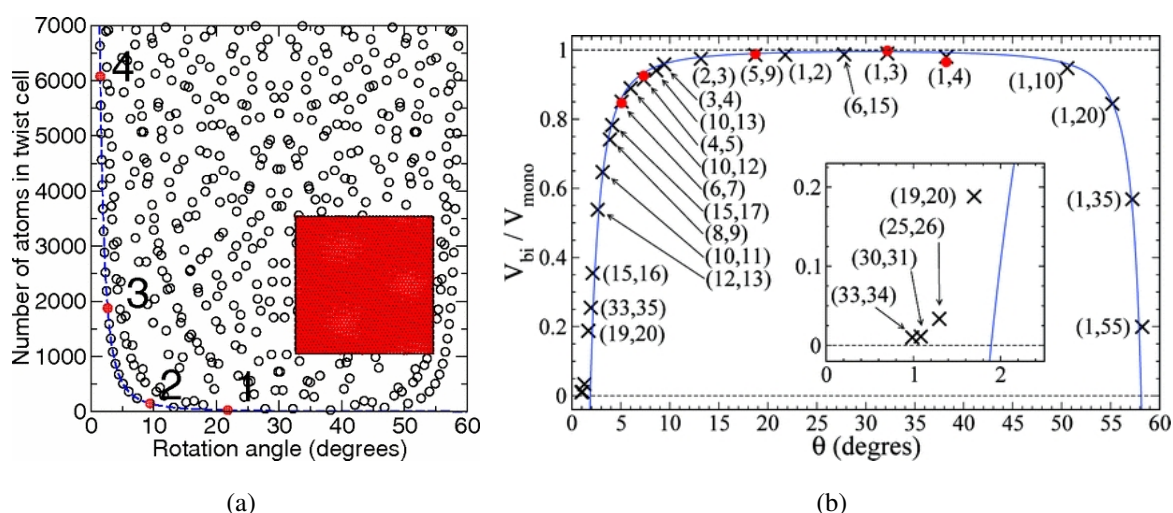


Figura 3.4 (a) Figura mostrando como varia o número de átomos com o ângulo de rotação entre as camadas para células comensuráveis [4] e (b) como varia a velocidade de Fermi v_F da bicamada com relação a monocamada de acordo com o ângulo de rotação θ [5].

Vimos que o tipo de empilhamento na BLG pode alterar a estrutura de bandas do sistema. Observamos, então, uma transição de banda parabólica no empilhamento AB para um compor-

tamento tipo SLG quando existem rotações entre as camadas, acompanhado de uma possível variação na velocidade de Fermi. Esses são fenômenos novos que enriquecem ainda mais a física do grafeno, mas deve-se buscar métodos para ajustar as propriedades eletrônicas desses sistemas. Para a bicamada de grafeno, no empilhamento AB, é possível modular as propriedades de modo a controlar transições do tipo metal/semicondutor com aplicação de um campo elétrico externo [90, 91]. Guo *et al.* [92] aproveitaram essa ideia, e estudaram o efeito combinado da aplicação de campo com a variação de distância interplanar. Eles demonstraram a abertura de gaps de energia para uma faixa ampla de distâncias interplanares e valores de campo elétrico. Entretanto, para o caso de TBLG, é possível mostrar que um campo elétrico externo não abre um *gap* de energia no sistema [62]. Contudo, um estudo com o efeito combinado de variação entre a distância interplanar e aplicação de campo elétrico não é conhecido para esse tipo de sistema. Portanto, fizemos cálculos variando a distância interplanar e aplicando campo elétrico utilizando o caso com ângulo de 21.79° na busca por mecanismos de modulação das propriedades eletrônicas da bicamada girada.

A Figura 3.5 mostra a estrutura de bandas para algumas distâncias na ausência de campo elétrico. A bicamada com rotação vai de semicondutor de gap nulo com um espectro linear próximo ao nível de Fermi no caso de equilíbrio ($d = 3.48 \text{ \AA}$) para um semicondutor com gap de aproximadamente 80 meV com espectro de energia sem a presença do cone de Dirac para ($d = 2.48 \text{ \AA}$), diferente do empilhamento AB, no qual não aparecem gaps de energia [92] (para uma compressão até a distância entre camadas de 3 \AA). O efeito de aproximação entre as camadas é então a separação entre as bandas no cone de Dirac juntamente com abertura de gaps de energia. Além disso, a estrutura de bandas apresenta um comportamento semelhante ao do empilhamento AA, indicando um possível deslocamento entre os cones de Dirac, mas agora com gaps de energia no nível de Fermi. Essa fenomenologia acontece devido ao forte acoplamento entre as camadas quando acontece a aproximação, como reportado por [92]. Um fato interessante a acrescentar é que ao aproximar as camadas temos algumas alterações das bandas no ponto *M*. Podemos notar que os gaps existentes vão aumentando, resultado do forte acoplamento entre as camadas, como discutimos acima. Por outro lado, se afastamos as camadas, esses gaps tendem a sumir, restaurando o comportamento normal do espectro eletrônico do grafeno (ver Figura 3.3). Essas alterações na estrutura de bandas podem levar a diferentes espectros de absorção óptica dependendo da distância de aproximação entre as camadas [93]. Em concordância com resultados anteriores [62], a aplicação de campo elétrico não altera a abertura de gaps induzidos pela variação da distância entre as camadas. Isso pode ser visto na Figura 3.6. O único efeito observado para a aplicação de campo elétrico é o deslocamento dos cones de Dirac, como discutido anteriormente.

A Tabela 3.3 mostra os resultados para variação da distância entre as camadas e a pressão resultante de cada distância. Essa pressão foi calculada utilizando-se a força obtida pela aplicação

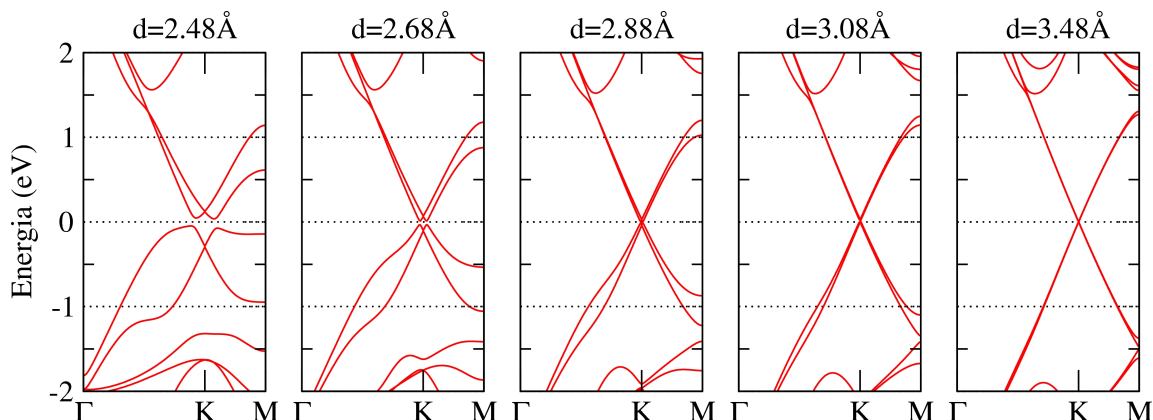


Figura 3.5 Estrutura de bandas na bicamada com o ângulo de 21.79° para cada distância interplanar.

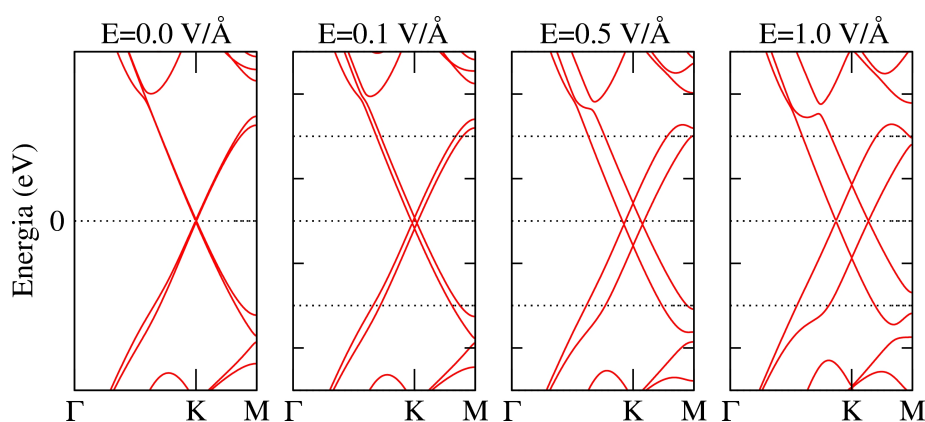


Figura 3.6 Estrutura de bandas para cada valor de campo elétrico numa distância de 3.08Å para o caso da bicamada com ângulo de 21.79° .

do vínculo de manter a distância d fixa para cada distância. A pressão é então obtida fazendo-se a divisão entre a força total em todos os átomos de uma camada pela área dada pelos dois vetores de rede no plano da bicamada. Podemos considerar uma transição metal/semicondutor para $d = 2.98\text{Å}$, com uma pressão de aproximadamente 24GPa. Para obter um gap de aproximadamente 80meV é necessário uma pressão muito grande, da ordem de 120GPa.

Vimos, portanto, que é possível modular as propriedades eletrônicas na bicamada de grafeno com rotação através da variação da distância entre as camadas. Uma transição metal/semicondutor é possível quando a distância entre as camadas é de cerca de 2.98Å correspondente à aplicação de uma pressão de 24GPa. Além disso, a aplicação de campo elétrico, com variação da distâncias entre as camadas, não altera o comportamento metálico do sistema.

Tabela 3.3 Valores do gap de energia para cada distância entre as camadas no caso do ângulo 21.79° . Na terceira coluna temos a pressão necessária para alcançar cada distância.

d (Å)	gap (meV)	Pressão (GPa)
2.476	82.8	123.4
2.576	67.1	93.1
2.676	45.4	68.8
2.776	28.4	49.6
2.876	18.1	34.8
2.976	16.0	23.5
3.076	9.3	15.1
3.176	10.4	9.1
3.276	5.2	4.8
3.376	2.2	1.9
3.476	0.0	0.0

3.4 Conclusões

Neste trabalho, utilizamos uma implementação do DFT que leva em conta as interações de vdW para estudar sistemas de camadas como o grafite. Estudamos aspectos relacionados com o empilhamento de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuam empilhamentos com rotações.

Foi possível determinar propriedades estruturais desses sistemas, como parâmetro de rede da supercélula e distância entre as camadas, bem como energias de formação para diversos ângulos. Relacionamos estes aspectos estruturais e energéticos com experimentos nos quais multicamadas de grafeno foram crescidas por sublimação de um substrato de SiC(00 $\bar{1}$). A partir das distâncias obtidas por nossos cálculos, concluimos que as duas distâncias observadas no experimento de raio X podem ser oriundas de domínios possuindo diferentes tipos de rotação ou domínios possuindo empilhamento Bernal. Correlacionamos os ângulos de rotação observados com experimentos de raio X rasante com supercélulas comensuráveis dos ângulos estudados teoricamente. Foi possível concluir a partir da energia de formação das bicamadas e multicamadas que a energia térmica envolvida no processo de sublimação do substrato é suficiente para formação de domínios possuindo rotação, mostrando que se os aspectos energéticos combinados com a cinética favorecerem a formação de um domínio com rotação, todos os outros observados no experimento podem ser acessíveis energeticamente. Por fim, estudamos aspectos relacionados com a estrutura eletrônica da TBLG. Vimos que as propriedades eletrônicas das bicamadas de grafeno com rotações podem ser moduladas variando-se a distância entre as

camadas. Particularmente, um gap de aproximadamente 16meV é indicativo de uma transição metal/semicondutor para uma distância de 2.98Å e uma pressão uniaxial de 24GPa.

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez.

—GEORGE BERNARD SHAW

Introdução

Este trabalho é resultado da colaboração com os professores Bernardo R. A. Neves e Hélio Chacham e da estudante de doutorado Camilla K. Oliveira, todos do departamento de Física da UFMG.

Utilizando microscopia de força elétrica (EFM - Electric Force Microscopy), o professor Bernardo e a estudante Camilla estudaram a resposta de nitreto de boro hexagonal (hBN) esfoliado sobre um substrato de SiO_x a um campo elétrico aplicado pela ponta de EFM. Os resultados mostraram que existe um comportamento anômalo na resposta dielétrica do hBN nesse substrato para diferentes polaridades de campo elétrico aplicado. Foi detectado que para uma tensão positiva aplicada pela ponta, as camadas de hBN respondem com uma constante dielétrica maior que a constante dielétrica do substrato, enquanto que para uma tensão negativa a constante dielétrica aparece menor.

Utilizando cálculos de dinâmica molecular baseados no formalismo DFT, testamos então a hipótese de que essa resposta anômala fosse devida à uma camada de água confinada entre o hBN e o substrato. Os resultados mostraram que as interações entre a camada de água e a superfície do substrato estabilizam um momento de dipolo da camada de água e este tem a mesma direção independente do campo elétrico aplicado. O resultado disso é que um campo interno é criado e mascara a resposta dielétrica do hBN.

Esta colaboração resultou numa publicação na revista Nanotechnology: “Anomalous response of supported few-layer hexagonal boron nitride to dc electric fields: a confined water effect?” [7]. Os resultados e uma breve discussão do experimento são apresentados a seguir.

4.1 Técnicas Experimentais: Microscopia de Varredura por Sonda

Microscopia de Varredura por Sonda (do inglês SPM: *Scanning Probe Microscopy*) diz respeito a uma série de técnicas de microscopia que têm habilitado pesquisadores a fazer imagens, caracterizar e até mesmo manipular e modificar (fazendo furos ou riscos, empurrando material ou cortando) nanomateriais. Técnicas como o AFM (*Atomic Force Microscopy*) e o EFM (*Electric Force Microscopy*), que foram usadas por nossos colaboradores experimentais em parte deste trabalho, são exemplos importantes de microscopia. Essa família de SPM usa uma sonda que interage com a superfície da amostra. Dessa forma, o que define o tipo de SPM que será usado é o tipo de interação entre essas partes. A partir disso, utilizando a técnica correta, é possível obter informações como propriedades intrínsecas do material, tais como dureza ou propriedades elétricas e magnéticas.

Todas as técnicas de SPM se baseiam em um mesmo princípio de operação. A Figura 4.1 mostra uma esquematização dos componentes que são comuns para todos os microscópios de varredura por sonda. Os componentes básicos do microscópio são: sonda mecânica (A), mecanismo de monitoração da interação sonda-amostra (C), sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra (D), e computador que controla todo o sistema (E). O princípio de funcionamento é o seguinte: a sonda é colocada em contato ou próxima da superfície da amostra (F) a qual se deseja investigar. O *scanner* piezoelétrico (B) movimenta lateralmente a amostra em relação a sonda, descrevendo o padrão de varredura. Um mecanismo de monitoração detecta

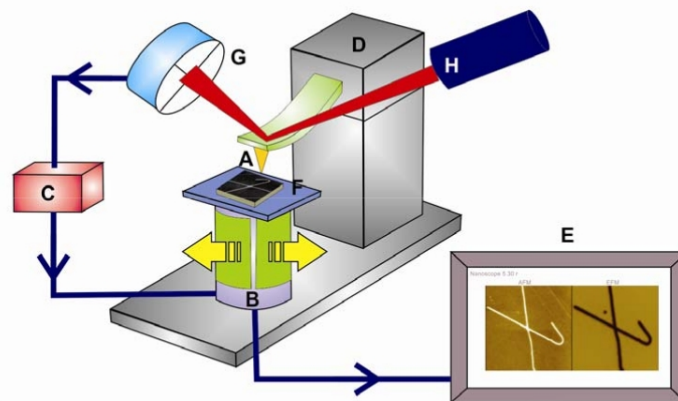


Figura 4.1 Esquematização dos componentes comuns a todos os microscópios de varredura por sonda [6].

a variação da interação sonda-amostra, durante a varredura, por meio da mudança da posição do laser (H) em um fotodetector (G), e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. O processo é controlado pelo computador que movimenta o *scanner*, recebe os dados e os converte, formando a imagem da amostra [6].

O AFM funciona medindo a força de interação entre a sonda mecânica e amostra. Isso é realizado através da deflexão de uma alavanca devido às forças de interação. Essa deflexão é utilizada por um computador para gerar um mapa de topografia da superfície da amostra. Vários tipos de forças, tanto atrativas quanto repulsivas, contribuem para a deflexão da alavanca. Dependendo do tipo de interação temos os modos de operação no AFM. No modo contato, a interação sonda-amostra é repulsiva, no modo não contato a interação é atrativa do tipo van der Waals, e no modo contato intermitente podemos ter os dois tipos de interação. O AFM pode ser utilizado para o estudo tanto de isolantes e semicondutores quanto condutores, por isso se configura como uma técnica frequentemente utilizada atualmente.

Por outro lado, temos que o EFM mapeia as propriedades elétricas na amostra medindo forças eletrostáticas. EFM aplica uma voltagem entre a ponta e a amostra enquanto a alavanca varre a superfície sem tocá-la. A alavanca sofre uma deflexão quando a varredura encontra cargas estáticas. Dessa forma, o EFM é uma técnica que determina propriedades tais como: distribuição de carga na superfície, distribuição de potencial elétrico, constante dielétrica, condutividade, entre outras.

4.2 Problema

Propriedades elétricas de um material, como carga, distribuição de potencial elétrico, constante dielétrica ou condutividade, podem ser obtidas em experimentos de EFM nos quais aplica-se uma diferença de potencial entre a ponta do microscópio e o material. Um exemplo de caracterização de propriedades elétricas de um material, neste caso o grafeno, pode ser visto na Figura 4.2. Na Figura (a) (esquerda) temos uma imagem de AFM, e na direita temos o EFM do grafeno para tensões variando de -10V a 10V. Nas imagens, podemos notar que o grafeno se polariza mais que o substrato SiO_x/Si , independente da polaridade da tensão aplicada. Isso é caracterizado pela região mais escura na imagem, e quer dizer que a interação do grafeno-sonda é mais forte que a interação sonda-substrato. Dessa forma, podemos dizer que tanto para tensões positivas quanto negativas o grafeno responde com uma constante dielétrica maior do que a constante dielétrica do substrato. Na Figura (b) temos o gráfico típico da variação da frequência com a tensão aplicada e, no *Inset*, é ilustrado esse comportamento para o grafeno relativo ao substrato. É possível mostrar que para uma amostra plana sem cargas permanentes na superfície, essa frequência é dada por:

$$\Delta\omega = \left(\frac{-\omega_0 \pi \epsilon \epsilon_0 R^2}{kz^3} \right) V^2, \quad (4.1)$$

no qual R é o raio da sonda, z é a distância sonda-amostra e $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ é a permissividade do vácuo. Neste caso, o grafeno apresenta o comportamento esperado, de acordo com

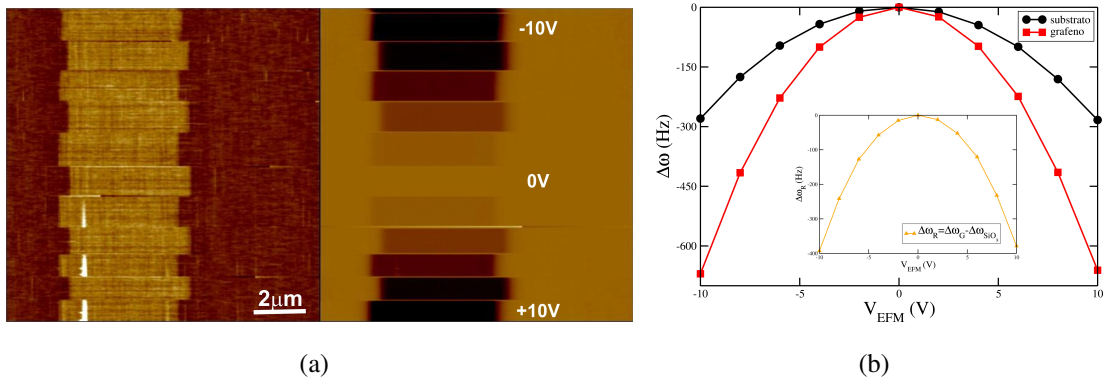


Figura 4.2 (a) Imagens de AFM (esquerda) e EFM (direita) do grafeno com tensão aplicada variando de -10V a 10V. (b) Deslocamento em frequência $\Delta\omega$ em diferentes tensões para o grafeno e o substrato relativo ao 0 V. *Inset*: Deslocamento em frequência $\Delta\omega_R$ em diferentes tensões para o grafeno relativo ao SiO_x .

a expressão para o EFM de polarização.

Dado o exemplo para o grafeno, podemos então nos questionar como será a resposta elétrica para o hBN. Os resultados experimentais indicaram uma resposta anômala para o hBN em relação a eq. 4.1. Vamos analisar as imagens de AFM e EFM do hBN a seguir.

A Figura 4.3 mostra as imagens de AFM e EFM para duas tensões aplicadas. A imagem de AFM (Figura 4.3(a)) é uma imagem de topografia que nos informa como está disposto o floco de hBN e qual a sua altura em relação ao substrato. Neste caso, temos uma altura $h = 2.84\text{nm}$. Nas Figura 4.3(b) e (c) temos a imagem de EFM para $V = +6\text{V}$ e $V = -6\text{V}$, respectivamente. Analisando essas duas figuras podemos constatar que a resposta elétrica do hBN tem um com-

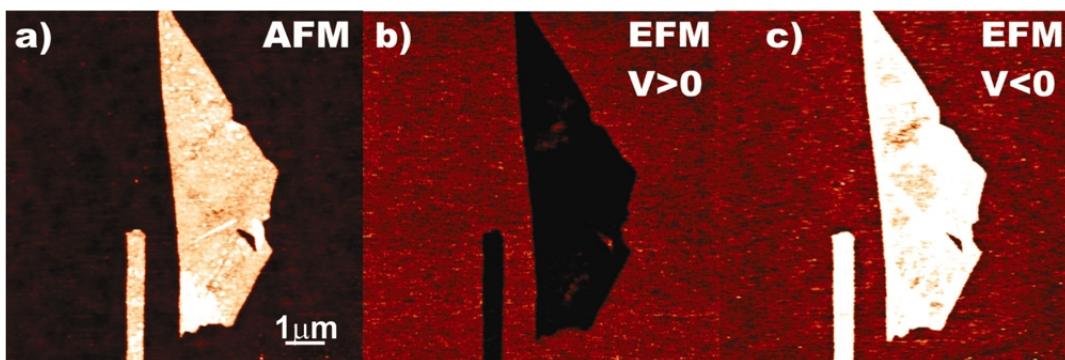


Figura 4.3 Imagens de AFM e EFM de camadas de hBN em SiO_x . Em (b) e (c) temos a imagem de EFM da mesma região de (a) para tensão aplicada na sonda de (b) +6V e (c) -6V [7].

portamento diferente da do grafeno. Quando analisamos o caso para a tensão de +6V, podemos observar que o hBN responde com uma constante dielétrica maior que a do substrato (imagem do floco de hBN mais escura que o substrato). Por outro lado, para uma tensão de -6V, o hBN responde com uma constante dielétrica menor que a do substrato (imagem do floco de hBN

mais clara que o substrato). Em termos de interações, podemos dizer que no caso da tensão positiva existe uma interação atrativa maior da sonda com o hBN do que da sonda com o substrato. Para tensões negativas essa interação hBN-sonda é menor se comparado com a interação substrato-sonda.

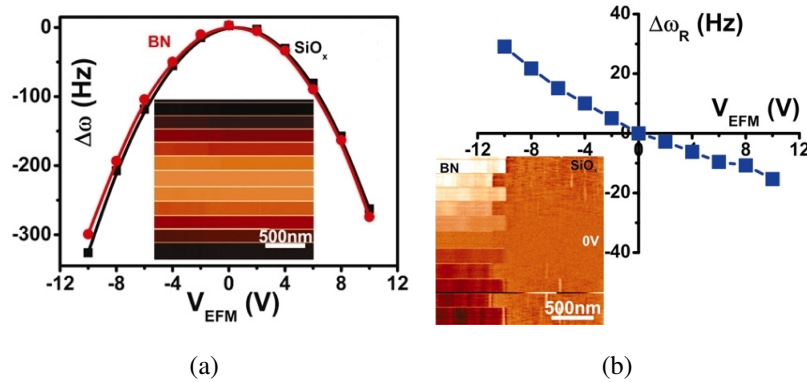


Figura 4.4 (a) Deslocamento de frequência $\Delta\omega$ como função da tensão aplicada relativo à 0 V para o SiO_x (curva preta) e para o hBN (curva vermelha). (b) Deslocamento de frequência do hBN relativo ao substrato. Os insets mostram as imagens de EFM para cada caso [7].

Para melhor avaliar e identificar essa resposta anômala do hBN foram realizados experimentos do comportamento do deslocamento de frequência com a tensão. Os resultados estão apresentados na Figura 4.4. As Figuras 4.4(a) e 4.4(b) apresentam as respostas elétricas do substrato de SiO_x e do hBN relativo a 0 V e a diferença entre as respostas do SiO_x e do hBN, respectivamente. No primeiro caso (Figura 4.4(a)), vemos que os dados da resposta elétrica do sistema SiO_x -hBN apresentam um comportamento parabólico, como para os resultados do grafeno, semelhante ao da eq. 4.1. Nesse caso, a medida da resposta elétrica é relativa ao 0 (zero) V. No entanto, quando se analisa a resposta elétrica do hBN em relação ao substrato de SiO_x , ou seja, $\Delta\omega_R = \Delta\omega_{hBN} - \Delta\omega_{SiO_x}$, a dependência do deslocamento de frequência com a tensão aplicada se altera e deixa de se comportar segundo eq. 4.1, como pode ser visto na Figura 4.4(b). Temos, então, o mesmo comportamento da constante dielétrica discutido para a Figura 4.3.

Apresentados os resultados experimentais da resposta elétrica do hBN no substrato de SiO_x , proseguiram-se alguns experimentos e cálculos teóricos, objeto de nossa colaboração, para testar algumas hipóteses sobre esse comportamento anômalo do hBN. Apresentaremos a seguir nossos objetivos, a hipótese e o modelo para testá-la.

4.3 Hipótese, Modelo e Objetivos

Para explicar o experimento devemos determinar o que poderia causar o fenômeno anômalo na resposta elétrica do hBN. Para isso, devemos encontrar primeiramente o que poderia restaurar a

resposta elétrica dada pela eq. 4.1 para esse material. Em experimentos envolvendo microscopia é conhecido que existe uma camada de contaminação, em grande parte constituída de água, proveniente da umidade do ambiente. Logo, uma hipótese plausível para a origem da resposta anômala poderia ser uma fina camada de água entre o substrato de SiO_x e o hBN. Além disso, é possível que exista uma relação entre o substrato e essa camada de água que poderia privilegiar certas configurações nas moléculas de água levando à explicação do fenômeno.

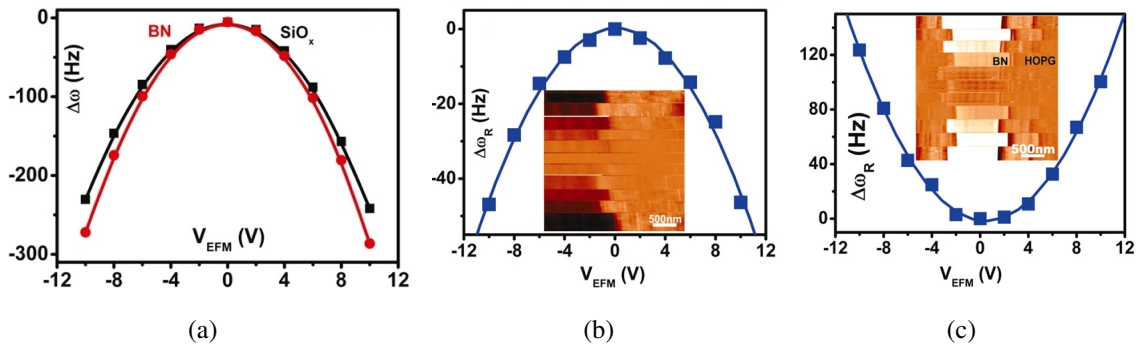


Figura 4.5 Resultados dos experimentos de aquecimento e mudança de substrato realizados para investigar a resposta anômala do hBN. (a) Deslocamento de frequência $\Delta\omega$ como função da tensão aplicada relativo à 0 V para o SiO_x (curva preta) e para o hBN (curva vermelha) para uma temperatura de 350°C. (b) Deslocamento de frequência do hBN relativo ao substrato de SiO_x depois do aquecimento. (c) Deslocamento de frequência para o hBN relativo à um substrato de HOPG. Os insets mostram as imagens de EFM para cada caso [7].

Para avaliar a hipótese de confinamento, dois experimentos foram realizados. O primeiro consistiu em aquecer as amostras de hBN no substrato de SiO_x à uma temperatura de 350°C em uma atmosfera de Ar:H com o intuito de remover a camada interfacial de água, caracterizando a amostra logo em seguida. O segundo foi a alteração do substrato onde era depositado o hBN para um substrato apolar (hidrofóbico): HOPG (HOPG - highly ordered pyrolytic graphite).

Os resultados dos experimentos estão ilustrados na Figura 4.5. As Figuras 4.5(a) e 4.5(b) dizem respeito ao experimento de aquecimento. Na Figura 4.5(a) temos a resposta elétrica do hBN e do SiO_x medidas em relação ao 0 V, onde temos o mesmo comportamento das amostras à temperatura ambiente. Contudo, na Figura 4.5(b) vemos que depois do aquecimento a resposta parabólica do deslocamento de frequência é restabelecida, e agora o hBN tem uma resposta semelhante à do grafeno apresentada na Seção 4.2, como pode ser visto também nos insets da Figura 4.5(b).

A Figura 4.5(c) diz respeito ao experimento realizado no HOPG para o deslocamento de frequência para o hBN. Como pode ser visto, a resposta padrão do hBN, isto é, o comportamento parabólico, é observado. Além disso, as imagens de EFM indicam que a constante dielétrica do hBN é menor que do HOPG, como esperado. O experimento mostra a fraca interação da camada de água com o substrato apolar.

Temos, portanto, uma demonstração de que o papel da água e do substrato é fundamental para o comportamento anômalo do hBN como esquematizado na Figura 4.6. A hipótese é que o confinamento da água e o caráter polar do SiO_x e hBN podem induzir uma polarização preferencial para as moléculas de água, alterando, portanto, a resposta elétrica do hBN como vista pelo EFM. Sendo assim, é possível que a polarização da camada de água não se altere independente do campo elétrico externo aplicado. Logo, quando uma tensão positiva é aplicada

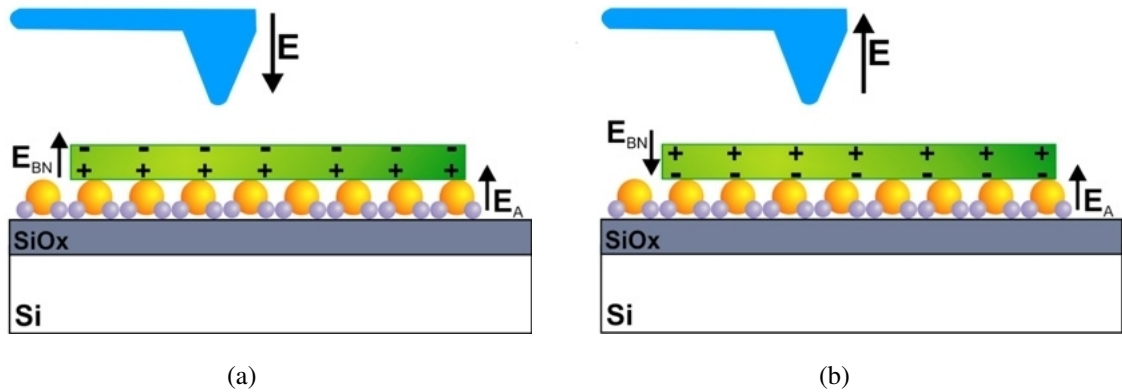


Figura 4.6 Modelo esquemático para uma camada de água entre o hBN e o SiO_x . (a) Situação onde uma tensão positiva é aplicada e (b) uma tensão negativa. E_{BN} é o campo de polarização para a camada de hBN e E_A para a água [7].

pela ponta do microscópio, como na Figura 4.6(a), teríamos uma soma dos campos internos no hBN e na água, resultando em uma resposta elétrica convencional. Quando se altera para uma tensão negativa, os campos de polarização do hBN e da camada de água estão em direções opostas, como na Figura 4.6(b), e assim diminuem a resposta total fazendo surgir o fenômeno anômalo.

Visto os resultados experimentais, vamos investigar a resposta anômala do hBN utilizando dinâmica molecular por primeiros princípios com o formalismo da DFT [23, 24], como implementado no código SIESTA [37], com a aproximação de pseudopotencial [71, 94], e um conjunto de base dupla- ζ composto de pseudofunções atômicas com orbitais de polarização. Uma rede no espaço real é usada com um “*mesh cutoff*” de 190 Ry. A simulação foi realizada com um passo de tempo de 0.5fs à temperatura constante de 300 K, utilizando o esquema de Nosé [35] para garantir que a trajetória do sistema pertença ao ensemble canônico. Além disso, a dinâmica é realizada com célula fixa, utilizando condições periódicas de contorno. Utilizamos dois valores de campo, 0.05 V/Å e 0.005 V/Å, com a parametrização GGA/LYP [95–97] para o potencial de troca-correlação e um valor de campo de 0.05 V/Å para a parametrização do vdW-DF/DRSLL [27, 28, 70].

Para realizar a dinâmica consideramos um sistema composto de uma camada de hBN colocada sobre uma superfície de SiO_2 na fase do quartzo α , no qual a superfície 001 foi recons-

truída [8] a eliminar as ligações pendentes mantendo todos os oxigênios duplamente coordenados com os átomos de silício, como pode ser visto na Figura 4.7. Se compararmos com a superfície da referência [8], veremos que nossa supercélula foi reduzida e passivada com átomos de hidrogênio para diminuir o custo computacional da dinâmica. As dimensões da célula do SiO_2 são $10.1\text{\AA} \times 20.2\text{\AA}$ no plano xy , com uma região de vácuo na direção z de 25\AA . Na Figura 4.7(d) temos a supercélula utilizada para a monocamada de hBN que possui os mesmos vetores de rede da supercélula do SiO_2 .

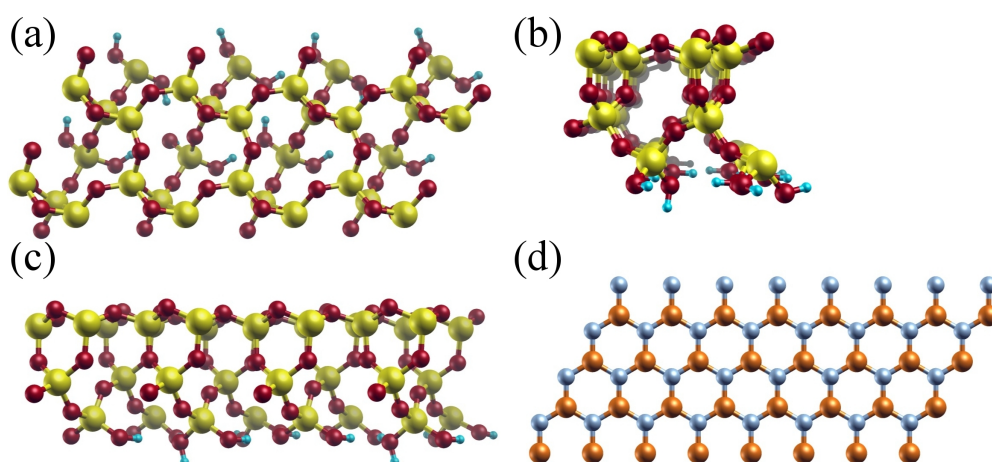


Figura 4.7 (a) Visão de cima da supercélula utilizada para simular a superfície 001 reconstruída do quartzo α . A célula foi passivada com hidrogênios próximo da metade em relação à superfície da referência [8] para diminuir o custo computacional da dinâmica. Em (b) e (c) temos a visão de lado dessa supercélula. (d) Supercélula da monocamada de hBN utilizada na dinâmica.

A camada de água entre o hBN e a superfície do SiO_2 foi representada por 16 moléculas de água com posições iniciais aleatórias. Dado o sistema constituído por hBN-água- SiO_2 (como na Figura 4.12(a)), precisamos de uma metodologia para descrever o momento de dipolo elétrico da camada de água. Para isso, inicialmente calculamos o momento de dipolo elétrico de uma única molécula de água utilizando GGA/LYP, e obtemos $P = 0.579$ u.a. (1.472 D). O cálculo do momento de dipolo elétrico da camada de água na dinâmica foi calculado utilizando a expressão:

$$\mathbf{P}_{camada} = \sum_{i=1}^{16} (\hat{\mathbf{v}}_{1i} + \hat{\mathbf{v}}_{2i}) P, \quad (4.2)$$

onde $\hat{\mathbf{v}}_{1i}$ e $\hat{\mathbf{v}}_{2i}$ são os unitários na direção de \mathbf{V}_1 e \mathbf{V}_2 , respectivamente (como esquematizado na Figura 4.8), e P é o módulo do momento de dipolo calculado para uma única molécula de água com o SIESTA como descrito acima.

Para comparar os cálculos realizados com a eq. 4.2, realizamos a dinâmica, nos mesmos esquemas descritos acima, para 16 moléculas de água em uma caixa com o mesmo tamanho da célula do SiO_2 -hBN e comparamos com os cálculos de momento de dipolo elétrico realizado por

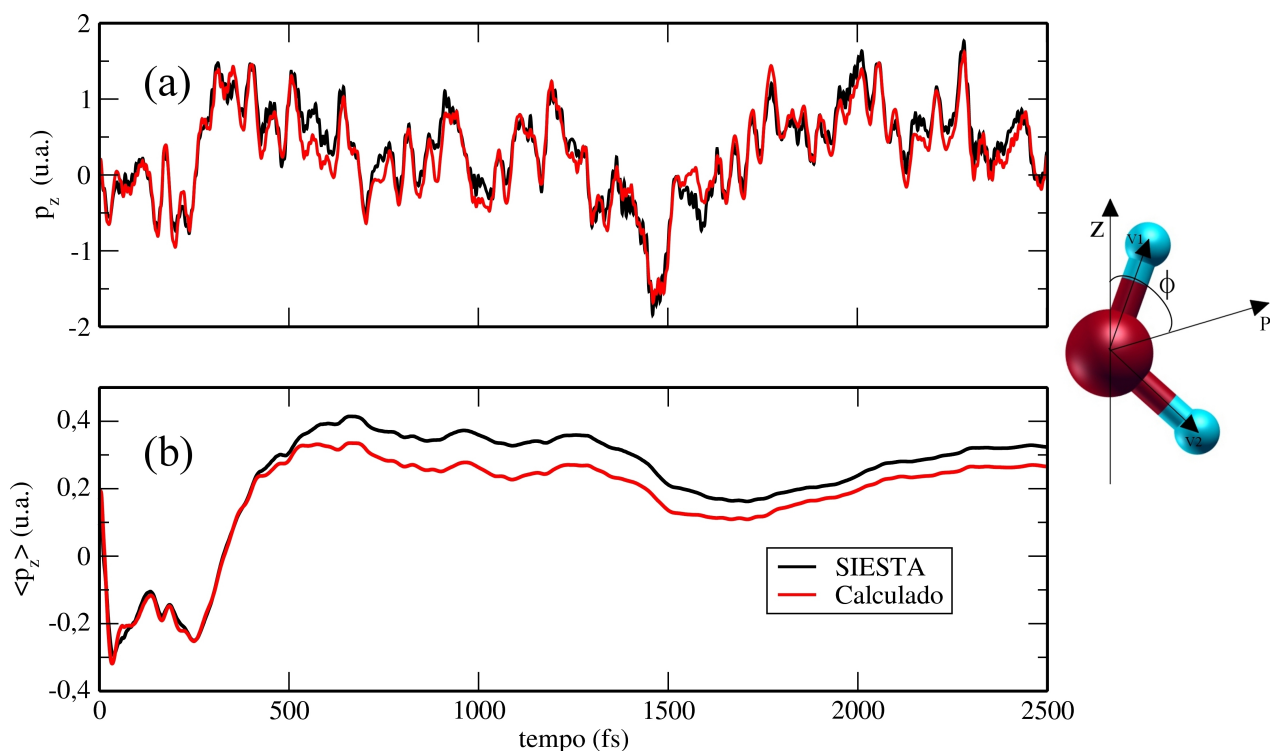


Figura 4.8 Comparação entre o momento de dipolo elétrico do SIESTA e o calculado utilizando os vetores \mathbf{V}_1 e \mathbf{V}_2 , para 16 moléculas de água livres. (a) Evolução da componente de momento de dipolo p_z da camada de água e (b) do momento de dipolo médio em cada passo $\langle p_z \rangle$.

primeiros princípios com o SIESTA. Os resultados estão na Figura 4.8, no qual apresentamos a evolução temporal da componente z do momento de dipolo elétrico (p_z) e a sua média em cada passo ($\langle p_z \rangle$). Podemos verificar que o cálculo de p_z através da eq. 4.2 e $\langle p_z \rangle$ apresentam uma boa concordância com o cálculo de momento de dipolo realizado com o SIESTA.

Apresentado o modelo que utilizaremos, pretendemos explicar a resposta anômala do hBN com a hipótese que as interações da camada de água com o substrato estabilizam o dipolo elétrico total formado pelas moléculas de água, e que a direção desse dipolo é o mesmo independente do campo externo aplicado. O resultado disso é que o campo interno criado altera a resposta dielétrica do hBN. Apresentaremos, então, os resultados das dinâmicas a seguir.

4.4 Resultados

4.4.1 Análise do Momento de Dipolo Elétrico

A hipótese da influência da água na resposta anômala do hBN é confirmada nas Figuras 4.9(a), 4.10(a) (utilizando o funcional GGA/LYP com campos de 0.05 V/\AA e 0.005 V/\AA , respectivamente) e 4.11(a) (utilizando o funcional vdW-DF/DRSLL para o campo de 0.05 V/\AA). Essas

figuras representam a evolução temporal da média líquida da componente z do momento de dipolo da camada de água. Temos o caso sem campo elétrico aplicado (linha preta) e o caso com campo elétrico aplicado para cima (linha vermelha) e para baixo (linha laranja).

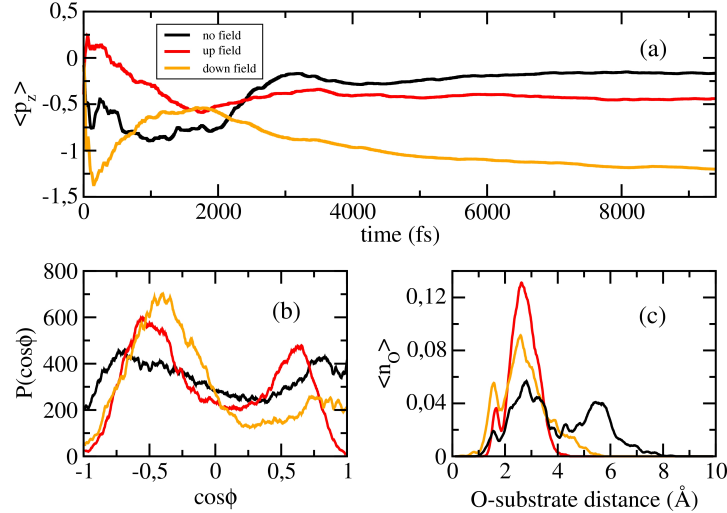


Figura 4.9 (a) Evolução temporal da componente z do momento de dipolo da camada de água para os três valores de campo utilizado: $\mathbf{E} = 0.00\hat{z}$ V/Å, $\mathbf{E} = 0.05\hat{z}$ V/Å e $\mathbf{E} = -0.05\hat{z}$ V/Å (linhas preta, vermelha e laranja, respectivamente). (b) Distribuição angular do momento de dipolo $P(\cos\phi)$, onde ϕ é o ângulo entre o dipolo da água e o eixo z . (c) Distribuição vertical das distâncias entre os átomos de oxigênio e o substrato. Os cálculos foram realizados com o funcional GGA-LYP.

O momento de dipolo médio resultante na direção z é negativa em todos os casos, ou seja, o campo elétrico externo, independente do sentido, não consegue alterar o campo dipolar da camada de água. Isso mostra que as interações com o substrato definem a orientação das moléculas de água, e que, na média, durante a simulação, existe mais componentes p_z negativas. Os valores do momento dipolar médio da camada de água são -0.17 , -0.44 (-1.03 u.a.) e -1.2 u.a. (-0.71 u.a.), para os casos sem campo, campo para cima e campo para baixo de $0.05\text{V}/\text{Å}$ ($0.005\text{V}/\text{Å}$), respectivamente, utilizando o GGA/LYP. Para o funcional vdW-DF/DRSLL temos -0.54 , -0.50 e -0.68 u.a., para os casos sem campo, campo para cima e campo para baixo de $0.05\text{V}/\text{Å}$, respectivamente. Podemos observar que, utilizando o funcional GGA/LYP, $\langle p_z \rangle$ se estabiliza a partir de 4ps para todos os casos, à exceção do caso com o campo para baixo de $0.05\text{V}/\text{Å}$, que tende a ficar mais negativo. Para o funcional vdW-DF/DRSLL, $\langle p_z \rangle$ se estabiliza um pouco antes, próximo de 1ps.

Quando comparamos os resultados, utilizando o GGA/LYP, para os dois valores de magnitude de campo aplicados, podemos concluir que independente da magnitude do campo (de $0.05\text{V}/\text{Å}$ ou $0.005\text{V}/\text{Å}$), a camada de dipolo das moléculas de água existe e tem um direção preferencial. A utilização de um campo maior, mostra que, mesmo no caso limite, o modelo funciona.

As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 (b) exibem a distribuição angular do momento de dipolo, com ϕ definido como o ângulo entre o dipolo da água e o eixo z , como esquematizado na Figura 4.8. As Figuras 4.9 e 4.10 (b) mostram que, para os campos para baixo e para cima, aparecem picos mais proeminentes em $P(\cos\phi)$ na faixa de $-1 < \cos\phi < 0$, o que corresponde a componentes de p_z negativas. O caso sem campo apresenta uma forma mais simétrica em torno de $\cos\phi = 0$, o que leva a uma média de p_z próximo de zero, mas ainda negativo. Como será discutido na próxima seção, sem o campo, os cálculos com GGA/LYP apresentam a formação de aglomerados de moléculas de água fora do plano nos quais as interações entre as moléculas de água competem com as interações da água com o substrato.

No caso das simulações realizadas com o vdW-DF/DRSLL (Figura 4.11 (b)), $P(\cos\phi)$ apresenta um comportamento quantitativamente diferente comparado com o GGA/LYP. Temos um comportamento mais simétrico em relação a $\cos\phi = 0$, apesar de apresentar um pico menos proeminente para $-1 < \cos\phi < 0$. Além disso, o comportamento é o mesmo para o caso com e sem campo elétrico aplicado.

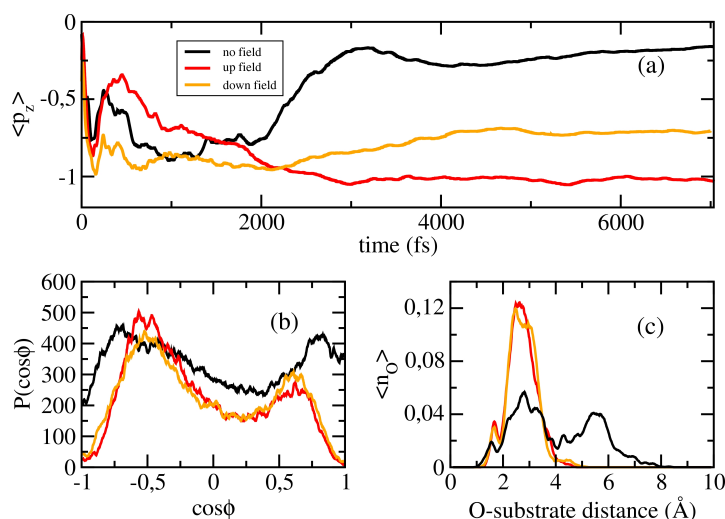


Figura 4.10 (a) Evolução temporal da componente z do momento de dipolo da camada de água para os três valores de campo utilizado: $\mathbf{E} = 0.00\hat{z} \text{ V/\AA}$, $\mathbf{E} = 0.005\hat{z} \text{ V/\AA}$ e $\mathbf{E} = -0.005\hat{z} \text{ V/\AA}$ (linhas preta, vermelha e laranja, respectivamente). Distribuição angular do momento de dipolo $P(\cos\phi)$, onde ϕ é o ângulo entre o dipolo da água e o eixo z . (c) Distribuição vertical das distâncias entre os átomos de oxigênio e o substrato. Os cálculos foram realizados com o funcional GGA-LYP.

4.4.2 Propriedades Estruturais

A Figura 4.12 apresenta as configurações inicial e final das dinâmicas para o caso sem campo (Figuras 4.12(a) e 4.12(b)), com campo para cima (Figuras 4.12(c) e 4.12(d)), e com o campo para baixo (Figuras 4.12(e) e 4.12(f)), de 0.05V/\AA , utilizando o funcional GGA/LYP. Inicialmente, para o caso sem campo, temos uma configuração na qual as moléculas de água formam

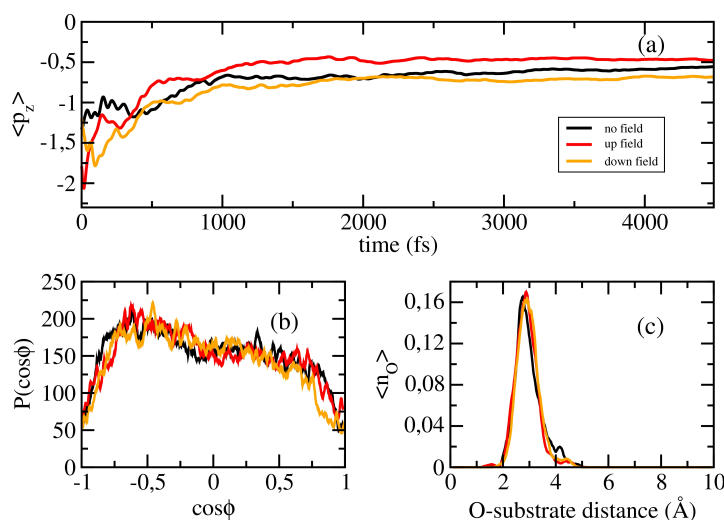


Figura 4.11 (a) Evolução temporal da componente z do momento de dipolo da camada de água para os três valores de campo utilizado: $\mathbf{E} = 0.00\hat{z}$ V/Å, $\mathbf{E} = 0.05\hat{z}$ V/Å e $\mathbf{E} = -0.05\hat{z}$ V/Å (linhas preta, vermelha e laranja, respectivamente). Distribuição angular do momento de dipolo $P(\cos\phi)$, onde ϕ é o ângulo entre o dipolo da água e o eixo z . (c) Distribuição vertical das distâncias entre os átomos de oxigênio e o substrato. Os cálculos foram realizados com o funcional vdW-DRSLL.

uma camada a uma certa distância do substrato e do hBN. A distância inicial aproximada entre o hBN e o SiO_2 é de 5.5Å . A tendência, então, é que a medida que a camada de hBN vai se afastando mais do substrato, a água ganha mais liberdade de sair de sua configuração inicial formando pequenos aglomerados. A formação dos aglomerados inicia-se a partir de 350fs e se mantém até o fim da dinâmica em 10.5ps. A formação de aglomerados de água entre o hBN e o SiO_2 para o caso sem campo está melhor representada na Figura 4.9 (c). Vemos que a distância entre os átomos de oxigênio e o substrato está distribuída no intervalo de 1Å a 8Å , apresentando picos em 2.7Å e 5.6Å .

No caso que temos um campo para cima de 0.05V/Å , a geometria inicial apresenta uma distância inicial entre o hBN e SiO_2 de aproximadamente 8.3Å . Nesse caso, as moléculas de água apresentam uma geometria inicial mais distribuída na direção z . A tendência geral da monocamada de hBN nesse caso é de se aproximar do SiO_2 , mantendo as moléculas de água em uma configuração planar, formando uma camada a uma distância de aproximadamente 2.6Å do SiO_2 . Essa configuração da água se inicia em 300fs e se mantém até o final da dinâmica em 9.4ps. Assim, podemos dizer que o efeito do campo seria o confinamento da água. A Figura 4.9(c) mostra que os oxigênios estão distribuídos a uma altura do SiO_2 entre 1Å e 4Å , com um pico pequeno em 1.7Å e um maior em 2.6Å . Quando temos o campo para baixo de 0.05V/Å , a tendência das moléculas de água é de se aproximar mais do SiO_2 , estando estas distribuídas entre 1Å e 5Å , com picos em 1.6Å e 2.6Å . O tempo total da dinâmica com o campo para baixo foi de 9.5ps. Os campos nos dois sentidos (para cima e para baixo) induzem algumas ligações entre

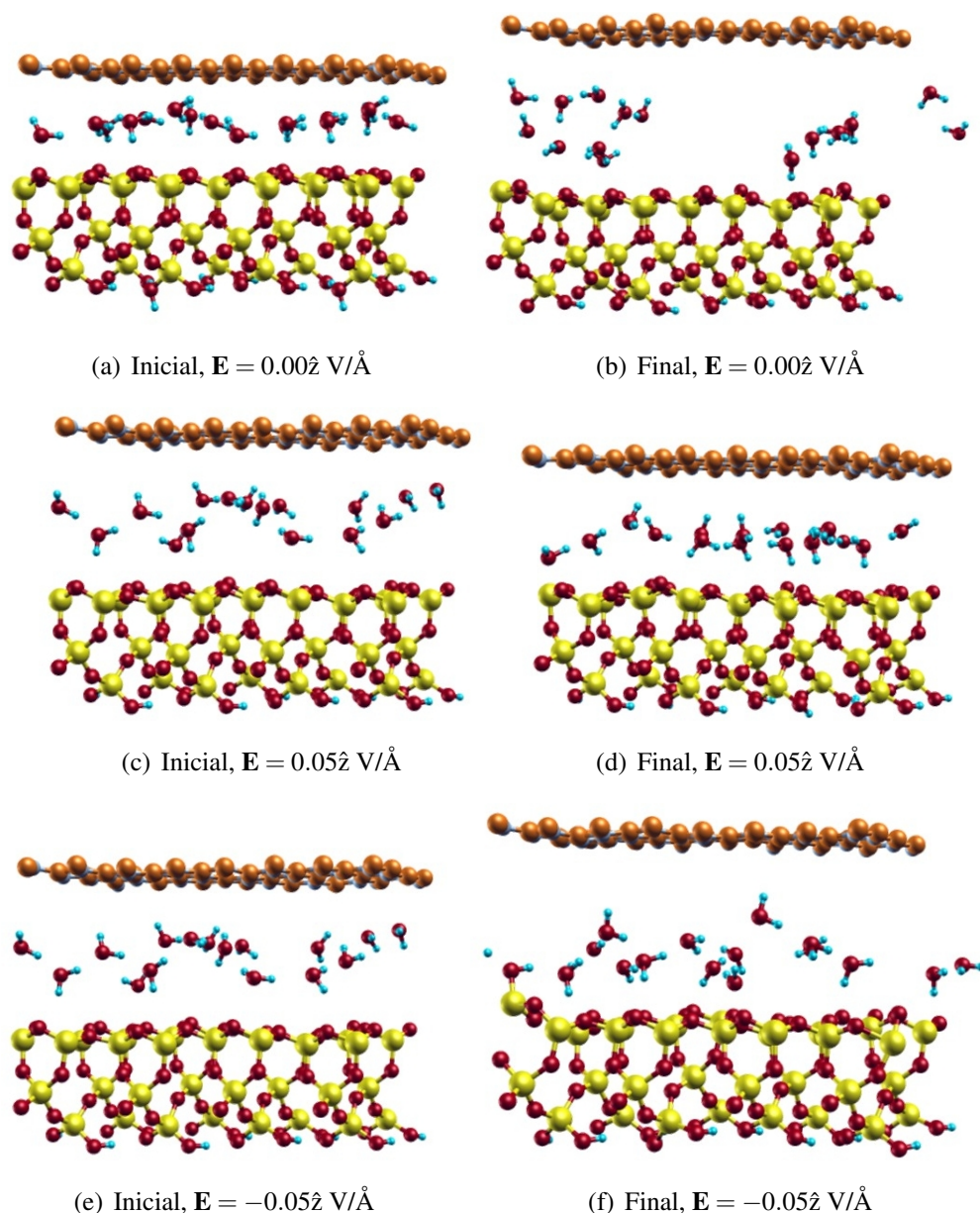


Figura 4.12 Monocamada de nitreto de boro hexagonal sobre a superfície 001 reconstruída do quartzo na fase α para o funcional GGA-LYP. A camada de água entre o hBN e essa superfície é representada por 16 moléculas de água. Na figura temos as geometrias iniciais e finais para o caso sem campo elétrico aplicado (a) e (b), e com um campo elétrico de 0.05 V/\AA aplicado perpendicularmente à camada de hBN. Temos o campo para cima nas figuras (c) e (d) ou para baixo nas figuras (e) e (f).

algumas moléculas de água e o SiO_2 , que não se mantém durante toda a dinâmica.

Realizamos a dinâmica para o campo da ordem de grandeza do campo elétrico da ponta do EFM: 0.005 V/\AA e -0.005 V/\AA na direção z . Para ambos os campos, o tempo total da dinâmica foi de 7ps e com os átomos de oxigênio das moléculas de água distribuídos entre 1 \AA e 4 \AA , com um pico fraco em 1.6 \AA e um mais forte em 2.5 \AA , como pode ser visto na Figura 4.10(c). Nesse caso, o campo mais fraco apresenta um comportamento semelhante para ambos os sentidos do

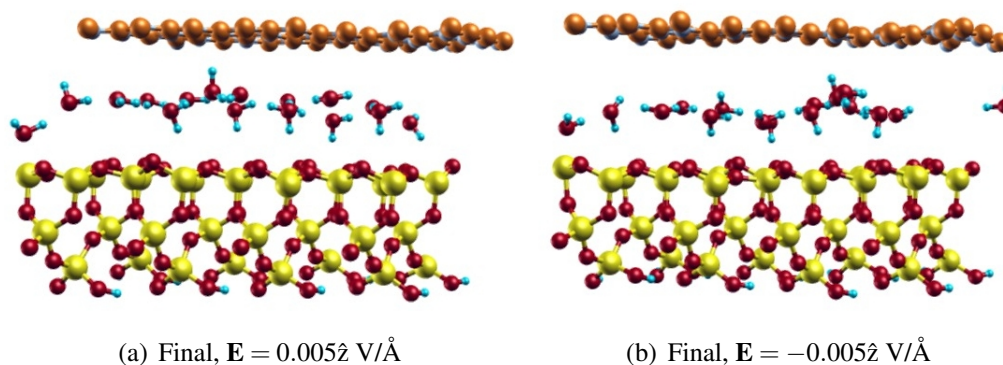


Figura 4.13 Monocamada de nitreto de boro hexagonal sobre a superfície 001 reconstruída do quartzo na fase α com uma camada de água representada por 16 moléculas, para o campo elétrico de 0.005 V/\AA aplicado perpendicularmente à camada de hBN (funcional GGA-LYP). Temos o campo para cima na figura (a) e para baixo na figura (b). A geometria inicial dos dois casos é a mesma da Figura 4.12(c) e (e).

campo. A tendência geral nos dois casos é o confinamento da camada de água, como pode ser observado nas geometrias finais nas Figuras 4.13(a) e 4.13(b). A formação da camada acontece a partir de 450fs para o campo para cima e 800fs com o campo para baixo e se mantém até o final.

Também realizamos as dinâmicas utilizando o funcional vdW-DF/DRSLL. Esse funcional tem a vantagem de incluir por primeiros princípios as interações de van der Waals que são essenciais para esse tipo de cálculo. Para o caso sem campo temos um tempo total de 4.8ps, e 4.7ps com o campo para cima e 4.5ps com o campo para baixo. Utilizamos um campo de 0.05 V/\AA neste caso. As dinâmicas com esse funcional apresentaram algumas diferenças em relação ao funcional GGA/LYP. Primeiramente, o caso sem campo não apresentou a formação de aglomerados fora do plano, como pode ser observado na geometria final na Figura 4.14(a). E, portanto, o confinamento da água aconteceu tanto para o caso com campo quanto para o caso sem campo. Podemos verificar na Figura 4.11(c) que a água está confinada em um região menor, entre 2\AA e 4\AA , onde temos um pico em 2.8\AA para o caso sem campo, e em 2.9\AA para o caso com campo.

4.5 Discussões

As diferenças encontradas para os funcionais GGA/LYP e vdW-DF/DRSLL podem ser explicadas se analisamos as interações das moléculas de água com o substrato, o hBN e entre elas. Wang *et. al.* [98] mostraram que o funcional vdW-DF descreve interações que não são descritas via GGA. Para um par de moléculas de água, eles mostraram que com as interações de

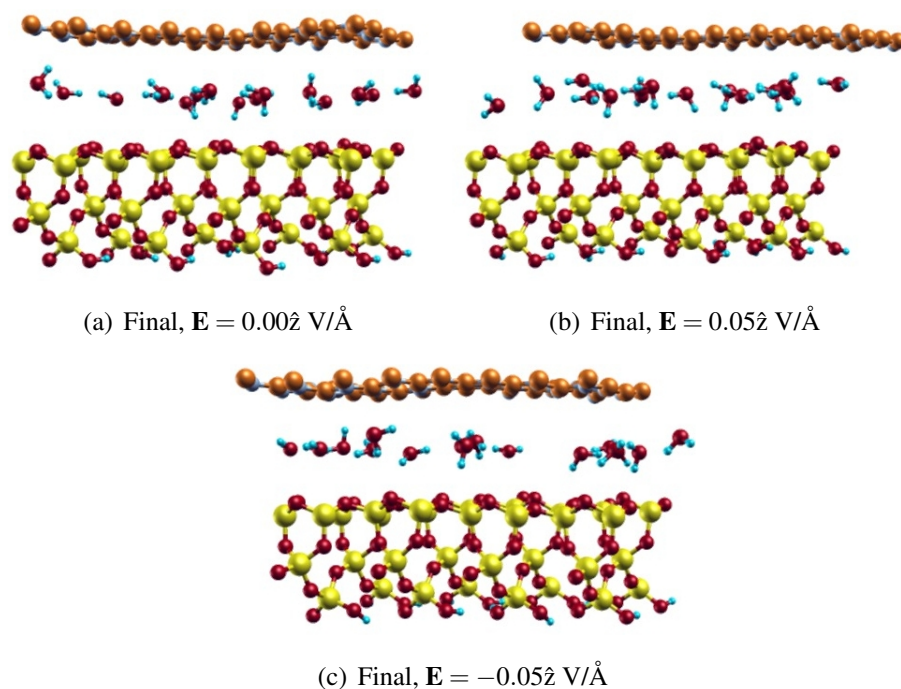


Figura 4.14 Monocamada de nitreto de boro hexagonal sobre a superfície 001 reconstruída do quartzo na fase α (funcional vdW-DF/DRSLL) com uma camada de água representada por 16 moléculas. (a) Sem campo elétrico aplicado e para o campo elétrico de 0.05 V/\AA aplicado perpendicularmente à camada de hBN. Temos o campo para cima na figura (b) e para baixo na figura (c).

vdW, configurações do tipo água-água, que não são do tipo de ligações de hidrogênio, são introduzidas, favorecendo a ocupação de sítios intersticiais. Além disso, interações do tipo de ligações de hidrogênio, no dímero de água, são mais fortes com esse funcional em relação ao GGA. Portanto, o funcional vdW-DF/DRSLL descreve as interações de vdW e estas reduzem a formação dos aglomerados de água no caso sem campo aplicado, mantendo a água numa configuração planar entre o hBN e o substrato. Essa, também, deve ser a razão da água aparecer mais confinada nos cálculos com esse funcional.

A resposta anômala do hBN é uma propriedade de caracterização desse material utilizando o EFM. Apesar do modelo para as dinâmicas terem sido aplicadas para o hBN, pode-se esperar que os mesmos efeitos estruturais apareçam se substituirmos a camada de hBN pelo grafeno. Contudo, do ponto de vista experimental, efeitos de blindagem serão sempre dominantes devido ao caráter metálico do grafeno. Dessa forma, a medida da resposta dielétrica do grafeno não apresenta anomalias, como vimos na Figura 4.2. Se o SiO_x é substituído por um substrato que não interage muito com a água não teremos a formação da camada de dipolo da água. Esse resultado foi mostrado experimentalmente na Figura 4.5(c).

Apesar do efeito surgir, também, devido às interações entre a água e o substrato, o efeito anômalo não deve acontecer sem a presença do hBN, já que com o confinamento da água entre o hBN e o substrato evita-se a formação de aglomerados de água, onde as interações entre as

moléculas de água passam a competir com as interações da água com o substrato, tornando essas menos efetivas. Além disso, no experimento, o substrato de SiO_x é um material amorfo. O modelo que adotamos para o substrato, o SiO_2 , representa interações que ocorrem para esse substrato. Contudo, modelos mais realísticos para o substrato [99] devem levar a interações mais fortes entre a água e o substrato corroborando os resultados apresentados.

4.6 Conclusões

Estudamos, utilizando dinâmica molecular *ab initio*, o comportamento do momento de dipolo de uma camada de água confinada entre a monocamada de hBN e o substrato de SiO_2 . Mostramos que as interações das moléculas de água com o substrato estabilizam o momento de dipolo da camada de água, cuja direção é a mesma independente do campo elétrico aplicado. Esse resultado foi importante para entender o comportamento anômalo da resposta dielétrica de camadas de hBN quando caracterizadas por EFM. Devido ao campo interno criado pela camada de água, a resposta dielétrica do hBN é mascarada, apresentando comportamentos diferentes dependendo da polaridade da tensão aplicada, sendo, portanto, consequência do confinamento da água entre o hBN e o substrato.

Considerações Finais e Perspectivas

Perfection is achieved not when there is nothing more to add, but when there is nothing left to take away.

—ANTOINE DE ST.-EXUPÉRY

Considerações Finais

Nesta tese, estudamos as propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais de nanomateriais bidimensionais, como o grafeno, sua bicamada, o hBN e heteroestruturas de grafeno-hBN, utilizando a teoria do funcional da densidade. Alguns temas tratados visaram o estudo desses sistemas tendo como motivação experimentos realizados no Departamento de Física da UFMG, consolidando, assim, a interação com grupos experimentais desse departamento.

Estudamos as propriedades estruturais relacionadas com o tipo de empilhamento envolvido nas bicamadas de grafeno e hBN e heteroestruturas de grafeno-hBN e comparamos nossos resultados com o dados da literatura. Depois disso, estudamos o papel de defeitos pontuais na camada de hBN na estabilidade energética e na estrutura eletrônica de heteroestruturas compostas por grafeno girado sobre hBN. Estudamos defeitos baseados em resultados experimentais tais como vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais, e encontramos que o mais estável é o O_N , com energia de formação negativa para alguns ângulos e ambientes químicos. Além disso, vimos que o defeito O_N pode elevar o nível de Fermi do sistema neutro por até 1 eV relativo ao ponto de Dirac do grafeno, alcançando o cruzamento de banda entre cones de Dirac adjacentes no ponto M da zona de Brillouin das heteroestruturas. Isto poderia levar a interessantes propriedades de transporte sem a necessidade de dopagem eletrostática. Os resultados para outros defeitos indicam diferentes mecanismos de dopagem e possíveis aberturas de *gaps* de energia para o grafeno.

Em outro trabalho, estudamos aspectos estruturais e energéticos relacionados com o empilhamento de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuíam empilhamentos com rotações. Relacionamos esses resultados com experimentos de crescimento de multicamadas de grafeno por sublimação de um substrato de SiC. A partir do cálculo de distância entre camadas, concluímos que distâncias observadas no experimento de raio X podem ser oriundas de domínios possuindo diferentes tipos de rotação ou domínios possuindo empilhamento Bernal. Comparamos

a energia de formação das bicamadas e multicamadas calculadas com a energia térmica envolvida no processo de sublimação do substrato, e concluímos que essa energia é suficiente para formação de domínios possuindo rotação no qual os aspectos energéticos e a cinética de crescimento favorecem a formação de todos os domínios. Por fim, estudamos aspectos relacionados com a estrutura eletrônica da TBLG. Vimos que as propriedades eletrônicas das bicamadas de grafeno com rotações podem ser moduladas variando-se a distância entre as camadas.

Por fim, no último trabalho, utilizamos dinâmica molecular *ab initio* para estudar o comportamento do momento de dipolo de uma camada de água confinada entre a monocamada de hBN e um substrato de SiO_2 . Mostramos que as interações das moléculas de água com o substrato estabilizam o momento de dipolo da camada de água, cuja direção é a mesma independente de um campo elétrico aplicado. Com esse resultado foi possível entender o comportamento anômalo da resposta dielétrica de camadas de hBN quando caracterizadas por EFM. Devido ao campo interno criado pela camada de água, a resposta dielétrica do hBN pode ser mascarada, apresentando comportamentos diferentes com respeito a polaridade da tensão aplicada.

Diante dos problemas abordados nesta tese, iniciamos, ainda durante o período de doutoramento, o estudo de outras propriedades do grafeno e de outros materiais bidimensionais, como o dissulfeto de molibdênio (MoS_2). A seguir apresentamos essas perspectivas de trabalho.

Perspectivas: outros materiais bidimensionais

Além do grafite, de onde podemos obter o grafeno, outros materiais compostos por camadas têm atraído a atenção da comunidade científica nos últimos anos. Um exemplo claro é o dissulfeto de molibdênio. O MoS_2 possui uma estrutura semelhante à do grafite, com camadas formadas pelos átomos de enxofre e molibdênio e com simetria hexagonal, como mostrado na Figura 5.1. No entanto, sua estrutura eletrônica é diferente. O bulk do MoS_2 é um semicondutor com um *gap* indireto de aproximadamente 1.2 eV, enquanto que a sua monocamada é um semicondutor de *gap* direto de 1.8 eV [9]. A importância de materiais semicondutores nanoestruturados torna o MoS_2 atrativo para aplicações no ramo de dispositivos.

Em um experimento recente de caracterização das propriedades elétricas do MoS_2 , o professor Bernardo Neves e a pesquisadora Ana Paula Barboza (UFMG) observaram uma resposta anômala de polarização dependente do campo elétrico em monocamadas. O interessante é que o fenômeno não acontece para a bicamada. Em novos experimentos, foi possível observar que a polarização e a injeção de carga no sistema apresentam dependência com o número de camadas do MoS_2 , e dependem também da polaridade da sonda do EFM. Novos experimentos estão sendo realizados para nortear a colaboração teórico-experimental dentro desse tema. Entre eles estão os experimentos de pressão. Desejamos entender qual é o comportamento de

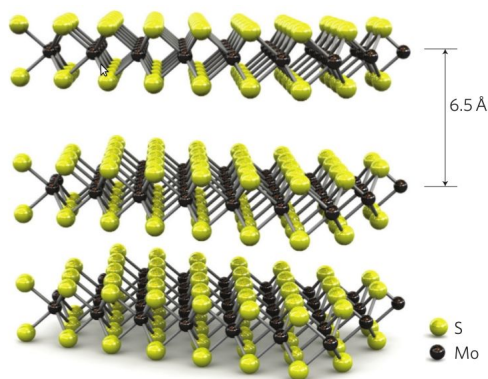


Figura 5.1 Estrutura do dissulfeto de molibdênio. As camadas no bulk estão separadas de 6.5Å [9]. É possível obter apenas uma camada do MoS_2 por esfoliação.

monocamadas, bicamadas e multicamadas de MoS_2 submetidas a uma pressão externa. Esse tipo de experimento é ideal para conciliarmos com cálculos DFT e obtermos uma descrição microscópica, por primeiros princípios, do problema.

Nosso interesse está nas transformações estruturais que podem ocorrer quando esses sistemas (monocamadas, bicamadas e multicamadas de MoS_2 em um determinado substrato) são submetidos a forças aplicadas em experimentos de AFM, e nos efeitos dessas deformações nas propriedades eletrônicas. Sabemos que monocamadas de MoS_2 apresentam transições semicondutor-metal quando submetidas a deformações uniformes [100]. Dessa forma, para explicar o experimento, pretendemos realizar simulações com um modelo na qual o MoS_2 é submetido a uma pressão constante. Para isso, em nossos cálculos, implementaremos uma subrotina no programa SIESTA para simular realisticamente a aplicação de uma força constante no MoS_2 . Nesse caso, utilizaremos um modelo de substrato para depositar o MoS_2 , como a superfície de SiO_2 na fase do quartzo α , na qual a superfície 001 foi reconstruída [8] de modo a eliminar as ligações pendentes, mantendo todos os átomos de oxigênio duplamente coordenados com os átomos de silício. Esse modelo já foi utilizado em trabalhos recentes em nossos grupos [7]. Dessa maneira, podemos impor um vínculo para fixar as posições inferiores dos átomos da superfície enquanto aplicamos uma força constante nos átomos do MoS_2 . Podemos utilizar tanto monocamadas quanto bicamadas e multicamadas de MoS_2 nesse modelo, e avaliar o efeito da pressão sobre a estrutura eletrônica do sistema. Além disso, é possível que exista alguma influência do ambiente, como moléculas de água entre as camadas e substrato, que pode ser também levada em consideração.

Nesse caso, portanto, podemos utilizar a descrição microscópica a partir dos cálculos DFT para comparar diretamente com resultados experimentais. A modulação de propriedades eletrônicas desses novos materiais, como os descrito aqui, é importante para o estabelecimento de potenciais aplicações tecnológicas, sendo, portanto, um trabalho relevante nesse campo de

pesquisa.

Em um outro projeto, pretendemos estudar como se dá a formação de junções entre os materiais MoS_2 (dissulfeto de molibdênio) e MoO_3 (trióxido de molibdênio). O MoO_3 forma uma estrutura cristalina ortorrômbica que também é composta de camadas, como o MoS_2 (ver Figura 5.2(a)). Cada camada é composta de dois planos de MoO_6 . Os parâmetros de rede da célula ortorrômbica são $a = (3.954, 0, 0)\text{Å}$, $b = (0, 13.825, 0)\text{Å}$ e $c = (0, 0, 3.694)\text{Å}$ [10]. O

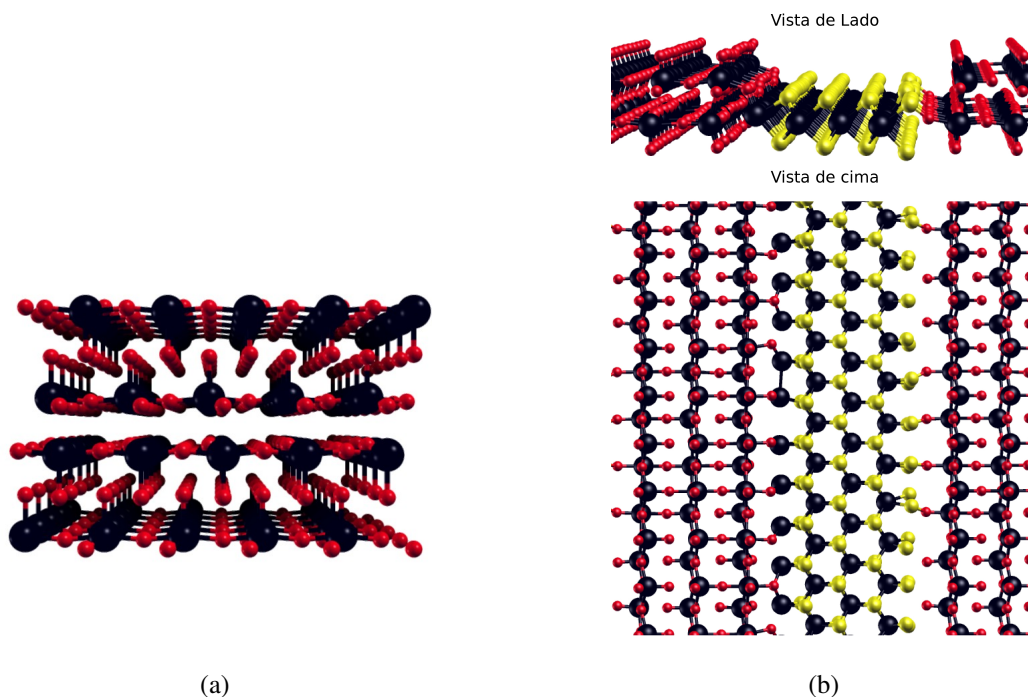


Figura 5.2 (a) Estrutura cristalina do MoO_3 repetida 5 vezes nas direções dos vetores $a=(3.954,0,0)\text{Å}$ e $c=(0,0,3.694)\text{Å}$ (figura em perspectiva) [10]. (b) Esquema de heteroestruturas com faixas alternadas de MoS_2 e MoO_3

MoO_3 é um óxido caracterizado por uma energia de gap de valor 2.8 eV (faixa do visível), e apresenta aplicações variadas, como em sensoriamento de gases, na construção de microbaterias, entre outras [101]. Uma interessante propriedade desse sistema é que ele pode ser crescido, através de oxidação térmica, na superfície de cristais de MoS_2 [102]. Ora, algo semelhante acontece em um experimento de microscopia por força elétrica, quando a superfície do MoS_2 é submetida a um campo proveniente da ponta do microscópio em presença de oxigênio (oriundo do ambiente). Na verdade, tal técnica é facilmente empregada no laboratório de Nanoscopia, do Prof. Bernardo Neves, e pode levar à construção de trilhas, nanofitas e nanocircuitos “desenhados” pela ponta do microscópio. Vale notar que tais nanoestruturas podem apresentar propriedades interessantes, como ocorre no grafeno: nanofitas de grafeno possuem energias de *gap* variáveis, e, dependendo da estrutura da borda, ainda podem apresentar estados magnéticos.

Assim, a caracterização teórica de heteroestruturas com faixas alternadas de MoS_2 e MoO_3 é um problema extremamente relevante, e nossa metodologia é apropriada ao seu estudo. Propomos uma primeira etapa no trabalho no qual iremos elaborar modelos estruturais para as junções, seguida de cálculos de estados eletrônicos para a caracterização dos sistemas (ver Figura 5.2(b)). Vale mencionar que a colaboração envolve o grupo do Prof. Rodrigo Gribel, proponente do problema, que irá se responsabilizar pela construção de dispositivos e caracterização elétrica.

Por fim, pretendemos estudar o efeitos da pressão em sistemas como o grafeno (Gr), a bicamada de grafeno (BLG) e a bicamada de grafeno girada (TBLG) e analisar como se dá o efeito de dopagem nessas nanoestruturas quando a água é o meio transmissor da pressão (MTP). A motivação para esse projeto são experimentos de espectroscopia Raman em monocamada e bicamada de grafeno sob pressão hidrostática, realizados pelo professor Luiz Gustavo Cançado, seu aluno de mestrado Luiz Gustavo Martins e colaboradores. No experimento, a monocamada e a bicamada de grafeno são sujeitas ao aumento da pressão hidrostática utilizando a água como o meio transmissor de pressão enquanto o espectro Raman é obtido. As amostras de monocamadas e bicamadas de grafeno foram obtidas através de crescimento por deposição química em fase vapor (CVD) e transferidas para um substrato de TEFLON. Os experimentos mostram um aumento linear da frequência da banda G, da monocamada e da bicamada de grafeno, com a variação da pressão. Esse aumento pode ser relacionado com um efeito de dopagem nas estruturas. Dada a frequência da banda G, ω_G , se ela varia linearmente com a pressão, teremos:

$$\omega_G = \omega_{G0} + \left(\frac{d\omega_G}{dP} \right) P \quad (5.1)$$

$$\left(\frac{d\omega_G}{dP} \right) = \left[\left(\frac{d\omega_G}{dP} \right)_{Doping} + \left(\frac{d\omega_G}{dP} \right)_{Strain} \right] \quad (5.2)$$

$$\left(\frac{d\omega_G}{dP} \right)_{Doping} = \left[\left(\frac{d\omega_G}{dn} \right) \left(\frac{dn}{dP} \right) \right]_{Doping} \quad (5.3)$$

no qual o coeficiente angular da reta pode ser dividido em duas contribuições, uma devida a dopagem e a outra devida a efeitos de *strain*. Resultados experimentais preliminares mostraram que a contribuição $\frac{dn}{dP}$ é diferente para a monocamada e bicamada. Os resultados mostram que $\left(\frac{dn}{dP} \right)^{Gr} = 1.28 \times 10^{12} \text{ dopants} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{GPa}^{-1}$ e $\left(\frac{dn}{dP} \right)^{BLG} = 3.94 \times 10^{12} \text{ dopants} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{GPa}^{-1}$. Isso mostra que pode ser mais fácil dopar a bicamada do que a monocamada de grafeno. Este é um resultado diferente quando se utiliza a água como MTP em comparação outros MTP, como álcool ou argônio [103], que não mostram diferenças relativas para a mono e bicamada. Pode-se pensar em algumas explicações a partir dos resultados. Utilizando a água como MTP pode-se gerar nanoestruturas como o diamondol [104], o que explicaria a diferença de dopagem entre

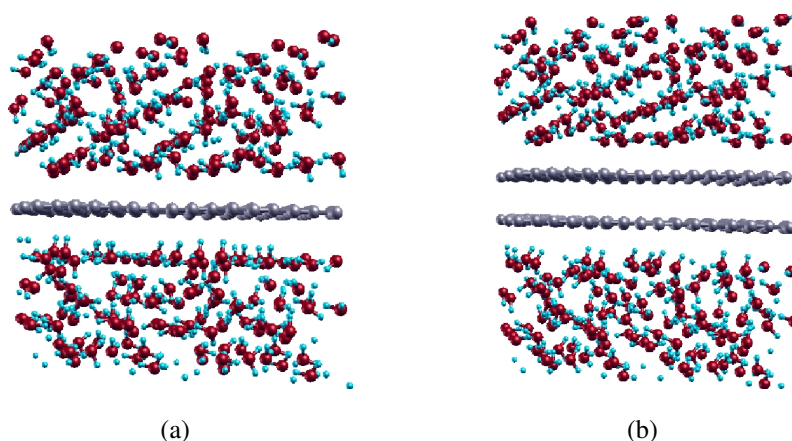


Figura 5.3 Modelos para aplicação de pressão, utilizando a água como meio transmissor da pressão, em (a) grafeno e (b) bicamadas.

monocamadas e bicamadas, já que a formação do diamondol é improvável com apenas uma camada.

Com essa motivação, podemos propor modelos para obter os mecanismos de transferência de carga entre o grafeno, a bicamada de grafeno e a água, e entender aspectos estruturais e eletrônicos relacionados com o problema do aumento de pressão. Como a bicamada obtida via CVD pode não apresentar um empilhamento definido, para a bicamada podemos utilizar modelos de bicamada girada pra avaliar qual o papel da orientação no empilhamento na dopagem. Podemos avaliar também o papel do substrato nesse mecanismo de dopagem. A Figura 5.3 mostra prováveis modelos para esse problema. A monocamada e a bicamada de grafeno ficam isoladas por camadas de água e a pressão pode ser aplicada no sistema, utilizando o DFT, alterando-se o parâmetro de rede da supercélula em uma direção, no caso de pressão uniaxial, e nas direções x , y e z no caso de pressão hidrostática.

Referências Bibliográficas

- [1] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat Mater*, 6(3):183–191, March 2007.
- [2] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81(1):109–162, Jan 2009.
- [3] T G Mendes de Sa, A M B Goncalves, M J S Matos, P M Coelho, R Magalhaes-Paniago, and R G Lacerda. Correlation between (in)commensurate domains of multilayer epitaxial graphene grown on sic(000 $\bar{1}$) and single layer electronic behavior. *Nanotechnology*, 23(47):475602, 2012.
- [4] S. Shallcross, S. Sharma, E. Kandelaki, and O. A. Pankratov. Electronic structure of turbostratic graphene. *Phys. Rev. B*, 81(16):165105, Apr 2010.
- [5] G. Trambly de Laissardière, D. Mayou, and L. Magaud. Localization of dirac electrons in rotated graphene bilayers. *Nano Letters*, 10(3):804–808, 2010.
- [6] Ana Paula Moreira Barboza. *Propriedades Eletromecânicas de Nanoestruturas por Microscopia de Varredura por Sonda*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Estado de Minas Gerais - Brasil, Março 2012. Tese apresentada para a Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.
- [7] C K Oliveira, M J S Matos, M S C Mazzoni, H Chacham, and B R A Neves. Anomalous response of supported few-layer hexagonal boron nitride to dc electric fields: a confined water effect? *Nanotechnology*, 23(17):175703, 2012.
- [8] Thanh Cuong Nguyen, Minoru Otani, and Susumu Okada. Semiconducting electronic property of graphene adsorbed on (0001) surfaces of sio₂. *Phys. Rev. Lett.*, 106:106801, Mar 2011.
- [9] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnol.*, 6(3), March 2011.

- [10] Braekken H. Die kristallstrukturen der trioxide von chrom, molybdaen und wolfram. *Zeitschrift fur Kristallographie*, 78:484–489, 1931.
- [11] James R Chelikowsky. The pseudopotential-density functional method applied to nanostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(8):R33–R50, 2000.
- [12] Régis Decker, Yang Wang, Victor W. Brar, William Regan, Hsin-Zon Tsai, Qiong Wu, William Gannett, Alex Zettl, and Michael F. Crommie. Local electronic properties of graphene on a bn substrate via scanning tunneling microscopy. *Nano Letters*, 11(6):2291–2295, 2011.
- [13] L. A. Ponomarenko, R. V. Gorbachev, G. L. Yu, D. C. Elias, R. Jalil, A. A. Patel, A. Mishchenko, A. S. Mayorov, C. R. Woods, J. R. Wallbank, M. Mucha-Kruczynski, B. A. Piot, M. Potemski, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, F. Guinea, V. I. Fal’ko, and A. K. Geim. Cloning of Dirac fermions in graphene superlattices. *Nature*, 497(7451):594–597, 2013.
- [14] B. Hunt, J. D. Sanchez-Yamagishi, A. F. Young, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Moon, M. Koshino, P. Jarillo-Herrero, and R. C. Ashoori. Massive Dirac fermions and Hofstadter butterfly in a van der Waals heterostructure. *Science*, 340(6139):1427–1430, 2013.
- [15] Wei Yang, Guorui Chen, Zhiwen Shi, Cheng-Cheng Liu, Lianchang Zhang, Guibai Xie, Meng Cheng, Duoming Wang, Rong Yang, Dongxia Shi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Yugui Yao, Yuanbo Zhang, and Guangyu Zhang. Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Materials*, 2(6):1–6, 2013.
- [16] Jiamin Xue, Javier Sanchez-Yamagishi, Danny Bulmash, Philippe Jacquod, Aparna Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, Pablo Jarillo-Herrero, and Brian J. LeRoy. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Materials*, 10(4):282–285, April 2011.
- [17] Guohong Li, A. Luican, J. M. B. Lopes dos Santos, A. H. Castro Neto, A. Reina, J. Kong, and E. Y. Andrei. Observation of van hove singularities in twisted graphene layers. *Nat Phys*, 6(2):109–113, Feb 2010.
- [18] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5(10):722–726, August 2010.
- [19] R. M. Ribeiro and N. M. R. Peres. Stability of boron nitride bilayers: Ground-state energies, interlayer distances, and tight-binding description. *Phys. Rev. B*, 83:235312, Jun 2011.

- [20] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nat Mater*, 3(6):404–9, 2004.
- [21] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. Leist, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and L. A. Ponomarenko. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures. *Science*, 335(6071):947–950, 2012.
- [22] L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, A. A. Zhukov, R. Jalil, S. V. Morozov, K. S. Novoselov, I. V. Grigorieva, E. H. Hill, V. V. Cheianov, V. I. Fal’ko, K. Watanabe, T. Taniguchi, and R. V. Gorbachev. Tunable metal-insulator transition in double-layer graphene heterostructures. *Nature Physics*, 7(12):958–961, December 2011.
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, Nov 1964.
- [24] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965.
- [25] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7):566–569, Aug 1980.
- [26] Klaus Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4A):1318–1343, 2006.
- [27] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, C. Langreth, and B. I. Lundqvist. van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Letters*, 92(24):246401, 2004.
- [28] T. Thonhauser, Valentino R. Cooper, Shen Li, Aaron Puzder, Per Hyldgaard, and David C. Langreth. Van der waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der waals bond. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(12):125112, 2007.
- [29] D C Langreth, B I Lundqvist, S D Chakarova-Kack, V R Cooper, M Dion, P Hyldgaard, A Kelkkanen, J Kleis, Lingzhu Kong, Shen Li, P G Moses, E Murray, A Puzder, H Rydberg, E Schroder, and T Thonhauser. A density functional for sparse matter. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8):084203 (15pp), 2009.
- [30] Andre K. Kelkkanen, Bengt I. Lundqvist, and Jens K. Norkov. Density functional for van der waals forces accounts for hydrogen bond in benchmark set of water hexamers. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 131(4), JUL 28 2009.

- [31] Kyuho Lee, Éamonn D. Murray, Lingzhu Kong, Bengt I. Lundqvist, and David C. Langreth. Higher-accuracy van der waals density functional. *Phys. Rev. B*, 82:081101, Aug 2010.
- [32] Jiří Klimeš, David R. Bowler, and Angelos Michaelides. Chemical accuracy for the van der waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(2):022201+, jan 2010.
- [33] Loup Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, Jul 1967.
- [34] Richard M. Martin. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [35] Shuichi Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [36] Andrew Leach. *Molecular Modelling: Principles and Applications (2nd Edition)*. Prentice Hall, March 2001.
- [37] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [38] D. Sánchez-Portal et al. *International Journal of Quantum Chemistry*, 65(5):453, 1997.
- [39] Pablo Ordejón, Emilio Artacho, and José M. Soler. Self-consistent order-n density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B*, 53:R10441–R10444, Apr 1996.
- [40] Emilio Artacho, Daniel Sánchez-Portal, Pablo Ordejón, Alberto García, and José M Soler. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Physica Status Solidi (b)*, 215:809, 1999.
- [41] Matthew Yankowitz, Jiamin Xue, Daniel Cormode, Javier D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, Pablo Jarillo-Herrero, Philippe Jacquod, and Brian J. LeRoy. Emergence of superlattice Dirac points in graphene on hexagonal boron nitride. *Nat. Phys.*, 8(5):382–386, 2012.
- [42] Cheol-Hwan Park, Li Yang, Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. New generation of massless dirac fermions in graphene under external periodic potentials. *Phys. Rev. Lett.*, 101:126804, 2008.

- [43] Rahul Nandkishore, L. S. Levitov, and A. V. Chubukov. Chiral superconductivity from repulsive interactions in doped graphene. *Nat. Phys.*, 8(2):158–163, 2012.
- [44] Gianluca Giovannetti, Petr A. Khomyakov, Geert Brocks, Paul J. Kelly, and Jeroen van den Brink. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: *Ab initio* density functional calculations. *Phys. Rev. B*, 76:073103, Aug 2007.
- [45] Xiaoliang Zhong, Yoke Khin Yap, Ravindra Pandey, and Shashi P. Karna. First-principles study of strain-induced modulation of energy gaps of graphene/bn and bn bilayers. *Phys. Rev. B*, 83:193403, May 2011.
- [46] Erjun Kan, Hao Ren, Fang Wu, Zhenyu Li, Ruifeng Lu, Chuanyun Xiao, Kaiming Deng, and Jinlong Yang. Why the band gap of graphene is tunable on hexagonal boron nitride. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(4):3142–3146, 2012.
- [47] Radhakrishnan Balu, Xiaoliang Zhong, Ravindra Pandey, and Shashi P. Karna. Effect of electric field on the band structure of graphene/boron nitride and boron nitride/boron nitride bilayers. *Applied Physics Letters*, 100(5):052104, 2012.
- [48] J. Sławińska, I. Zasada, and Z. Klusek. Energy gap tuning in graphene on hexagonal boron nitride bilayer system. *Phys. Rev. B*, 81:155433, Apr 2010.
- [49] Yingcai Fan, Mingwen Zhao, Zhenhai Wang, Xuejuan Zhang, and Hongyu Zhang. Tunable electronic structures of graphene/boron nitride heterobilayers. *Applied Physics Letters*, 98(8):083103, 2011.
- [50] B. Sachs, T. O. Wehling, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein. Adhesion and electronic structure of graphene on hexagonal boron nitride substrates. *Phys. Rev. B*, 84:195414, Nov 2011.
- [51] C. R. Woods, L. Britnell, A. Eckmann, R. S. Ma, J. C. Lu, H. M. Guo, X. Lin, G. L. Yu, Y. Cao, R. V. Gorbachev, A.V. Kretinin, J. Park, L. A. Ponomarenko, M. I. Katsnelson, Yu. N. Gornostyrev, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Casiraghi, H. J. Gao, A. K. Geim, and K. S. Novoselov. Commensurate-incommensurate transition for graphene on hexagonal boron nitride. *ArXiv e-prints*, January 2014. <http://arxiv.org/abs/1401.2637>.
- [52] Jeil Jung, Ashley DaSilva, Shaffique Adam, and Allan H. MacDonald. Origin of band gaps in graphene on hexagonal boron nitride. *ArXiv e-prints*, March 2014. <http://arxiv.org/abs/1403.0496>.
- [53] I. Jimenez, A. Jankowski, L. J. Terminello, J. A. Carlisle, D. G. J. Sutherland, G. L. Doll, J. V. Mantese, W. M. Tong, D. K. Shuh, and F. J. Himpsel. Near-edge x-ray absorption

- fine structure study of bonding modifications in bn thin films by ion implantation. *Applied Physics Letters*, 68(20):2816–2818, 1996.
- [54] I. Jiménez, A. F. Jankowski, L. J. Terminello, D. G. J. Sutherland, J. A. Carlisle, G. L. Doll, W. M. Tong, D. K. Shuh, and F. J. Himpsel. Core-level photoabsorption study of defects and metastable bonding configurations in boron nitride. *Phys. Rev. B*, 55:12025–12037, May 1997.
- [55] Kazu Suenaga, Haruka Kobayashi, and Masanori Koshino. Core-level spectroscopy of point defects in single layer *h*-bn. *Phys. Rev. Lett.*, 108:075501, Feb 2012.
- [56] Chuanhong Jin, Fang Lin, Kazu Suenaga, and Sumio Iijima. Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments. *Phys. Rev. Lett.*, 102:195505, May 2009.
- [57] Nasim Alem, Oleg V. Yazyev, Christian Kisielowski, P. Denes, Ulrich Dahmen, Peter Hartel, Maximilian Haider, Maarten Bischoff, Bin Jiang, Steven G. Louie, and A. Zettl. Probing the out-of-plane distortion of single point defects in atomically thin hexagonal boron nitride at the picometer scale. *Phys. Rev. Lett.*, 106:126102, Mar 2011.
- [58] Ondrej L. Krivanek, Matthew F. Chisholm, Valeria Nicolosi, Timothy J. Pennycook, George J. Corbin, Niklas Dellby, Matthew F. Murfitt, Christopher S. Own, Zoltan S. Szilagyi, Mark P. Oxley, Sokrates T. Pantelides, and Stephen J. Pennycook. Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy. *Nature*, 464(7288):571–574, March 2010.
- [59] Walter Orellana and H. Chacham. Stability of native defects in hexagonal and cubic boron nitride. *Phys. Rev. B*, 63:125205, Mar 2001.
- [60] Sérgio Azevedo, J R Kaschny, Caio M C de Castilho, and F de Brito Mota. A theoretical investigation of defects in a boron nitride monolayer. *Nanotechnology*, 18(49):495707, 2007.
- [61] Sérgio Azevedo, Jorge R Kaschny, Caio M C de Castilho, and Fernando de B Mota. Corrigendum: Theoretical investigation of native defects in a boron nitride monolayer. *Nanotechnology*, 23(48):489501, 2012.
- [62] J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto. Graphene bilayer with a twist: Electronic structure. *Phys. Rev. Lett.*, 99(25):256802, Dec 2007.
- [63] S. Shallcross, S. Sharma, and O. A. Pankratov. Quantum interference at the twist boundary in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 101(5):056803, Aug 2008.

- [64] E. J. Mele. Commensuration and interlayer coherence in twisted bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 81(16):161405, Apr 2010.
- [65] J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto. Continuum model of the twisted graphene bilayer. *Phys. Rev. B*, 86:155449, Oct 2012.
- [66] R Bistritzer and A H MacDonald. Moire bands in twisted double-layer graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(30):12233–12237, 2011.
- [67] YASUNORI NISHIJIMA and GERALD OSTER. Moire; patterns: Their application to refractive index and refractiveindex gradient measurements. *J. Opt. Soc. Am.*, 54(1):1–4, Jan 1964.
- [68] R. W. Lynch and H. G. Drickamer. Effect of high pressure on the lattice parameters of diamond, graphite, and hexagonal boron nitride. *The Journal of Chemical Physics*, 44(1):181–184, 1966.
- [69] Lei Liu, Y. P. Feng, and Z. X. Shen. Structural and electronic properties of h -bn. *Phys. Rev. B*, 68:104102, Sep 2003.
- [70] Guillermo Román-Pérez and José M. Soler. Efficient implementation of a van der waals density functional: Application to double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 103(9):096102, Aug 2009.
- [71] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20):1425–1428, May 1982.
- [72] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- [73] Wei-Qiang Han, Lijun Wu, Yimei Zhu, Kenji Watanabe, and Takashi Taniguchi. Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets. *Applied Physics Letters*, 93(22):223103, 2008.
- [74] Jamie H. Warner, Mark H. Rummeli, Alicja Bachmatiuk, and Bernd Buchner. Atomic resolution imaging and topography of boron nitride sheets produced by chemical exfoliation. *ACS Nano*, 4(3):1299–1304, 2010.
- [75] J. Hass, R. Feng, J. E. Millán-Otoya, X. Li, M. Sprinkle, P. N. First, W. A. de Heer, E. H. Conrad, and C. Berger. Structural properties of the multilayer graphene/ $4h - sic(000\bar{1})$ system as determined by surface x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 75(21):214109, Jun 2007.

- [76] J. Hass, F. Varchon, J. E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, and E. H. Conrad. Why multilayer graphene on 4h-sic(000 $\bar{1}$) behaves like a single sheet of graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 100(12):125504, Mar 2008.
- [77] Zhenhua Ni, Yingying Wang, Ting Yu, Yumeng You, and Zexiang Shen. Reduction of fermi velocity in folded graphene observed by resonance raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 77(23):235403, Jun 2008.
- [78] P. Poncharal, A. Ayari, T. Michel, and J.-L. Sauvajol. Raman spectra of misoriented bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 78(11):113407, Sep 2008.
- [79] J. W. González, H. Santos, M. Pacheco, L. Chico, and L. Brey. Electronic transport through bilayer graphene flakes. *Phys. Rev. B*, 81(19):195406, May 2010.
- [80] R. Bistritzer and A. H. MacDonald. Transport between twisted graphene layers. *Phys. Rev. B*, 81(24):245412, Jun 2010.
- [81] E. Suárez Morell, J. D. Correa, P. Vargas, M. Pacheco, and Z. Barticevic. Flat bands in slightly twisted bilayer graphene: Tight-binding calculations. *Phys. Rev. B*, 82(12):121407, Sep 2010.
- [82] J. M. Campanera, G. Savini, I. Suarez-Martinez, and M. I. Heggie. Density functional calculations on the intricacies of moiré patterns on graphite. *Phys. Rev. B*, 75:235449, Jun 2007.
- [83] A. Luican, Guohong Li, A. Reina, J. Kong, R. R. Nair, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and E. Y. Andrei. Single-layer behavior and its breakdown in twisted graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 106:126802, Mar 2011.
- [84] E. Cisternas and J. D. Correa. Ab-initio analysis of superstructures revealed by STM on bilayer graphene. *ArXiv e-prints*, February 2012. <http://arxiv.org/abs/1202.2612v2>.
- [85] Y. Baskin and L. Meyer. Lattice constants of graphite at low temperatures. *Phys. Rev.*, 100:544–544, Oct 1955.
- [86] Ya-Fen Hsu and Guang-Yu Guo. Anomalous integer quantum hall effect in AA-stacked bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 82:165404, Oct 2010.
- [87] Walt A. de Heer, Claire Berger, Xiaosong Wu, Phillip N. First, Edward H. Conrad, Xuebin Li, Tianbo Li, Michael Sprinkle, Joanna Hass, Marcin L. Sadowski, Marek Potemski, and Gérard Martinez. Epitaxial graphene. *Solid State Communications*, 143(1-2):92 – 100, 2007.

- [88] Zhenhua Ni, Yingying Wang, Ting Yu, Yumeng You, and Zexiang Shen. Comment on raman spectra of misoriented bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 79:237401, Jun 2009.
- [89] P. Poncharal, A. Ayari, T. Michel, and J.-L. Sauvajol. Reply to comment on raman spectra of misoriented bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 79:237402, Jun 2009.
- [90] Eduardo V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes dos Santos, Johan Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, and A. H. Castro Neto. Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. *Phys. Rev. Lett.*, 99:216802, Nov 2007.
- [91] Edward McCann. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 74:161403, Oct 2006.
- [92] Yufeng Guo, Wanlin Guo, and Changfeng Chen. Tuning field-induced energy gap of bilayer graphene via interlayer spacing. *Applied Physics Letters*, 92(24):243101, 2008.
- [93] V. Carozo, C. M. Almeida, B. Fragneaud, P. M. Bedê, M. V. O. Moutinho, J. Ribeiro-Soares, N. F. Andrade, A. G. Souza Filho, M. J. S. Matos, B. Wang, M. Terrones, Rodrigo B. Capaz, A. Jorio, C. A. Achete, and L. G. Cançado. Resonance effects on the raman spectra of graphene superlattices. *Phys. Rev. B*, 88:085401, Aug 2013.
- [94] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, Jan 1991.
- [95] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, Sep 1988.
- [96] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, Jan 1988.
- [97] Burkhard Miehlich, Andreas Savin, Hermann Stoll, and Heinzwerner Preuss. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and lee, yang and parr. *Chemical Physics Letters*, 157(3):200–206, 1989.
- [98] Jue Wang, G. Roman-Perez, Jose M. Soler, Emilio Artacho, and M.-V. Fernandez-Serra. Density, structure, and dynamics of water: The effect of van der waals interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 134(2):024516, 2011.
- [99] R. H. Miwa, Tome M. Schmidt, W. L. Scopel, and A. Fazzio. Doping of graphene adsorbed on the a-sio₂ surface. *Applied Physics Letters*, 99(16):163108, 2011.

- [100] Qu Yue, Jun Kang, Zhengzheng Shao, Xueao Zhang, Shengli Chang, Guang Wang, Shiqiao Qin, and Jingbo Li. Mechanical and electronic properties of monolayer mos₂ under elastic strain. *Physics Letters A*, 376(12-13):1166 – 1170, 2012.
- [101] I Navas, R Vinodkumar, K J Lethy, A P Detty, V Ganesan, V Sathe, and V P Mahadevan Pillai. Growth and characterization of molybdenum oxide nanorods by rf magnetron sputtering and subsequent annealing. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(17):175305, 2009.
- [102] Yun Kim and Charles M. Lieber. Machining oxide thin films with an atomic force microscope: Pattern and object formation on the nanometer scale. *Science*, 257(5068):375–377, 1992.
- [103] Jimmy Nicolle, Denis Machon, Philippe Poncharal, Olivier Pierre-Louis, and Alfonso San-Miguel. Pressure-mediated doping in graphene. *Nano Letters*, 11(9):3564–3568, 2011.
- [104] Ana P. M. Barboza, Marcos H. D. Guimaraes, Daniel V. P. Massote, Leonardo C. Campos, Newton M. Barbosa Neto, Luiz G. Cancado, Rodrigo G. Lacerda, Helio Chacham, Mario S. C. Mazzoni, and Bernardo R. A. Neves. Room-temperature compression-induced diamondization of few-layer graphene. *Advanced Materials*, 23(27):3014–3017, 2011.
- [105] Zheng Liu, Li Song, Shizhen Zhao, Jiaqi Huang, Lulu Ma, Jiangnan Zhang, Jun Lou, and Pulickel M. Ajayan. Direct growth of graphene/hexagonal boron nitride stacked layers. *Nano Letters*, 11(5):2032–2037, 2011.
- [106] Xuli Ding, Guqiao Ding, Xiaoming Xie, Fuqiang Huang, and Mianheng Jiang. Direct growth of few layer graphene on hexagonal boron nitride by chemical vapor deposition. *Carbon*, 49(7):2522 – 2525, 2011.
- [107] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892–7895, Apr 1990.
- [108] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494–1497, Nov 1979.
- [109] A. K. Geim and I. V. Grigorieva. Van der waals heterostructures. *Nature*, 499(7459):419–425, 2013.

O Princípio Variacional e o Teorema de Hellmann-Feynman

A.1 O Princípio Variacional

Se desejarmos calcular a energia do estado fundamental E_0 para um sistema descrito pelo operador Hamiltoniano \hat{H} , sem estar habilitado para resolver a equação de Schroedinger independente do tempo, utilizamos o princípio variacional.

Teorema A.1.1. *Dada uma função de onda normalizada Φ que satisfaz as condições de contorno apropriadas, então o valor esperado do hamiltoniano é o limite superior para a energia do estado fundamental exato, isto é, se*

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1 \tag{A.1}$$

então

$$E_0 \leq \langle \Phi | H | \Phi \rangle \tag{A.2}$$

Demonstração. A igualdade só é satisfeita quando Φ é idêntica a Φ_0 . Para provar o teorema acima devemos considerar o fato de que as autofunções desconhecidas de \hat{H} formam um conjunto completo, pois podemos expressar Φ como uma combinação linear delas:

$$\Phi = \sum_n c_n \phi_n, \quad \text{com} \quad \hat{H} \phi_n = E_n \phi_n$$

Como Φ é normalizada temos

$$1 = \langle \Phi | \Phi \rangle = \left\langle \sum_m c_m \phi_m \left| \sum_n c_n \phi_n \right. \right\rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2$$

Além disso,

$$\langle \hat{H} \rangle = \left\langle \sum_m c_m \phi_m \left| \hat{H} \sum_n c_n \phi_n \right. \right\rangle = \sum_m \sum_n c_m^* E_n c_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2.$$

Mas a energia do estado fundamental é, por definição, o autovalor mais baixo, assim $E_0 \leq E_n$, e conseqüentemente

$$\langle \hat{H} \rangle \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0.$$

O princípio variacional permite-nos concluir que a energia de uma autofunção aproximada é sempre mais alta. Portanto quanto menor a energia, “melhor” a função de onda. A base do método variacional é, assim, testar uma função de onda normalizada Φ , que depende de certos parâmetros e variar esses parâmetros até que $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ seja mínimo. O valor mínimo de $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ será portanto a energia do estado fundamental estimada. \square

A.2 O Teorema de Hellmann-Feynman e o Cálculo de Forças

Teorema A.2.1. *O Teorema de Hellmann-Feynman (THF) afirma que*

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Demonstração. Se o hamiltoniano \hat{H}_λ depende de um parâmetro λ , para qualquer solução variacional Ψ_λ temos:

$$E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle, \quad (\text{A.4})$$

de modo que,

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \quad (\text{A.5})$$

$$= \left\langle \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \right\rangle + \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} \rangle + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \quad (\text{A.6})$$

$$= E_\lambda \left(\left\langle \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} | \Psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \Psi_\lambda | \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} \right\rangle \right) + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \quad (\text{A.7})$$

$$= E_\lambda \left(\frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \right) + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \quad (\text{A.8})$$

o primeiro e segundo termo de (A.8) se anula, já que representa a norma da função de onda, de modo que o THF dá

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \quad (\text{A.9})$$

\square

O hamiltoniano de um sistema quântico de muitos corpos tem uma dependência paramétrica com posição dos núcleos do sistema. Dessa forma, o Teorema de Hellmann-Feynman pode ser utilizado para determinar as forças nos núcleos, de modo a determinar a configuração mais estável do sistema. Podemos utilizar o THF para determinar as geometrias de equilíbrio de uma molécula ou um sólido variando as posições nucleares até que a energia seja um mínimo e $-\partial E / \partial \mathbf{R}_I$ (\mathbf{R}_I sendo a posição do núcleo I) seja zero.

TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

Teorema B.1. *o potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, ou seja,*

$$v(\mathbf{r}) = v[n](\mathbf{r}). \quad (\text{B.1})$$

Portanto, a densidade $n(\mathbf{r})$ do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade $\psi_0 = \psi[n_0]$.

Demonstração. A prova do teorema B.1 é simples, como veremos. Seja ψ o estado fundamental do sistema, caracterizado por um Hamiltoniano \hat{H} com um potencial externo $v(\mathbf{r})$, onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ (sendo \hat{T} a energia cinética, \hat{U} a energia de interação elétron-elétron e \hat{V} a energia potencial). Suponha que exista um outro potencial externo $v'(\mathbf{r})$, resultando em \hat{H}' e um estado fundamental ψ' . Por hipótese, consideraremos que os dois potenciais levam à mesma densidade $n(\mathbf{r})$, considerando estados não degenerados.

Pelo princípio variacional temos,

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle \\ E &= \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle \end{aligned}$$

ou

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (\text{B.2})$$

Considerando um sistema de N elétrons com $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ sendo o vetor posição do elétron i , podemos escrever a densidade $n(\mathbf{r})$ e o potencial \hat{V} como:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \quad e \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (\text{B.3})$$

Assim,

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \psi^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \psi^* \psi \\ &= \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Utilizando o resultado (B.2), temos:

$$E < E' + \int [\upsilon(\mathbf{r}) - \upsilon'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r. \quad (\text{B.5})$$

Se repetirmos o procedimento para $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$, teremos:

$$E' < E + \int [\upsilon'(\mathbf{r}) - \upsilon(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r. \quad (\text{B.6})$$

Somando-se as desigualdades acima temos,

$$E + E' < E' + E. \quad (\text{B.7})$$

Então, como assumimos a mesma densidade $n(\mathbf{r})$ para $\upsilon \neq \upsilon'$, obtemos um absurdo decorrente do fato que $\psi \neq \psi'$, ou seja, $n[\upsilon] \neq n[\upsilon']$ para $\upsilon \neq \upsilon'$. Em outras palavras, para cada $n(\mathbf{r})$ existe pelo menos um potencial $\upsilon(\mathbf{r})$ para o qual $n(\mathbf{r})$ é a densidade do estado fundamental. Portanto, o primeiro teorema nos diz que a densidade $n(\mathbf{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão. Do ponto de vista prático, um observável físico qualquer \hat{O} é determinado por $O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[n(\mathbf{r})]$, sendo portanto um funcional único da densidade. \square

Teorema B.2. A energia do estado fundamental $E_0[n]$ é mínima para densidade $n(\mathbf{r})$ exata,

$$E_0[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{B.8})$$

Demonstração. A prova desse teorema também é bastante direta. Como já foi mostrado pelo primeiro teorema, qualquer observável de um sistema é um funcional único da densidade. Sendo assim, a energia total pode ser escrita como:

$$E[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[n] \rangle + \langle \psi[n] | \hat{V} | \psi[n] \rangle \quad \text{ou} \quad E[n] = F[n] + \langle \psi[n] | \hat{V} | \psi[n] \rangle \quad (\text{B.9})$$

onde $F[n]$ é um funcional universal (o mesmo para qualquer sistema coulombiano de N elétrons) e o termo $\langle \psi[n] | \hat{V} | \psi[n] \rangle$ depende do sistema em questão. Para o estado fundamental do sistema a energia é dada por:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (\text{B.10})$$

onde $\psi[n_0]$ é a função de onda do estado fundamental. Como n_0 determina ψ_0 e n determina ψ , assumindo que tanto n_0 como todos os n são determinados por algum potencial externo (ou seja, que são υ -representáveis), então podemos aplicar o teorema variacional,

$$\begin{aligned} E[\psi_0] &< E[\psi] \\ \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle &< \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle &< F[n] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ E[n_0] &< E[n] \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Assim, minimizando a energia em relação à densidade, teremos a energia do estado fundamental. \square

Pseudopotenciais e o Método SIESTA

C.1 A Teoria do Pseudopotencial

C.1.1 Introdução

A teoria do pseudopotencial (PP) foi desenvolvida para simplificar cálculos de estrutura eletrônica. Essa teoria é sustentada fisicamente no fato que os elétrons mais internos dos átomos são quimicamente inertes, ou seja, não participam na formação de ligações químicas, e as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em outro ambiente químico (ver Figura C.1). Consequentemente é possível realizar cálculos atômicos, para um sólido ou uma molécula grande, levando em conta somente a densidade de valência a ser determinada autoconsistentemente para o sistema de interesse.

Nas equações de Kohn-Sham, o potencial efetivo $v_{eff}[n] = v_{ext}[n] + v_H[n] + v_{xc}[n]$ é determinado pela densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, e as soluções autoconsistentes são os orbitais reproduzindo esta densidade. Na aproximação do PP, os termos v_H e v_{xc} em $v_{eff}[n]$ são somente calculados para a densidade de valência n_v , e para se levar em conta os elétrons do caroço substitui-se o v_{ext} pelo pseudopotencial v_{ext}^{PP} . Consequentemente $v_{eff}^{PP}[n_v] = v_{ext}^{PP}[n_v] + v_H[n_v] + v_{xc}[n_v]$. O pseudopotencial $v_{ext}^{PP}[n_v]$ é determinado em dois passos: (i) determina-se, em um cálculo atômico auxiliar, um PP efetivo, v_{eff}^{PP} , tal que para uma configuração atômica, os orbitais resultantes de v_{eff}^{PP} concordem, além de um raio de corte r_c que separa o caroço da região de valência, com os orbitais obtidos a partir da equação de Kohn-Sham (KS) de todos os elétrons para a mesma configuração atômica (ver Figura C.2), ou seja,

$$\Psi^{PP}(\mathbf{r}) = \Psi^{real}(\mathbf{r}), \quad r > r_c. \quad (C.1)$$

Como consequência, as densidades eletrônicas obtidas a partir das equações de KS e a partir da equação atômica PP são as mesmas, ou seja, integrais de 0 a r da densidade de carga real e da pseudodensidade de carga concordam para $r > r_c$ (para autofunção normalizada):

$$\int |\Psi^{PP}(\mathbf{r})|^2 dr = \int |\Psi^{real}(\mathbf{r})|^2 dr, \quad r > r_c; \quad (C.2)$$

(ii) subtrai-se as contribuições de $v_H[n_v^{at}]$ e $v_{xc}[n_v^{at}]$ de $v_{eff}^{PP}[n_v^{at}]$ para obter o PP externo v_{ext}^{PP} , o qual é então usado nos cálculos moleculares ou de estado sólido, juntos com $v_H[n_v]$ e $v_{xc}[n_v]$ tomando a densidade de valência correta para esses sistemas.

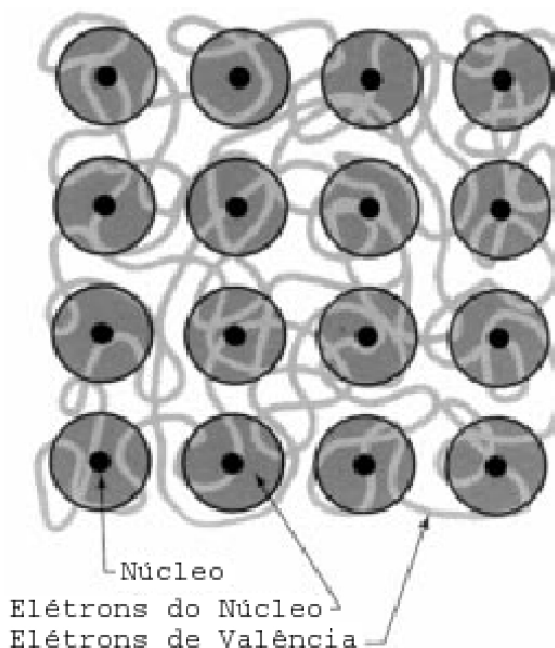


Figura C.1 Modelo do pseudopotencial. Os núcleos e os elétrons ligados fortemente ao núcleo são tratados como quimicamente inertes. O modelo do pseudopotencial descreve somente os elétrons de valência, quimicamente ativos [11].

O modo como v_{eff}^{PP} é gerado a partir de cálculos atômicos não é único. Os Pseudopotenciais mais usuais são gerados seguindo as prescrições de [71], [94], [107], ou [108]. A aproximação do pseudopotencial é muito conveniente pois reduz o número de elétrons tratados explicitamente, tornando possível o cálculo em sistemas com um número grande de átomos.

C.1.2 Construindo Pseudopotenciais

Os pseudopotenciais podem ser construídos dentro do formalismo da DFT utilizando-se tanto LDA quanto GGA ou outra aproximação para o funcional de troca e correlação. O procedimento para construir um pseudopotencial *ab initio* dentro da teoria DFT foi descrito sucintamente na seção (C.1.1). Se desejarmos construir o pseudopotencial para um certo elemento, então primeiramente utilizamos as equações de Kohn-Sham para este átomo. Para um átomo de número atômico Z temos:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + V_H(r) + V_{xc}[\mathbf{r}, \mathbf{n}(\mathbf{r})] \right] \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (\text{C.3})$$

no qual V_H é o potencial de Hartree ou potencial Coulombiano, e V_{xc} é o potencial de troca e correlação. Sabemos que a densidade é dada por:

$$n(\mathbf{r}) = -e \sum_{n, \text{ocupad}} |\psi_n(\mathbf{r})|^2.$$

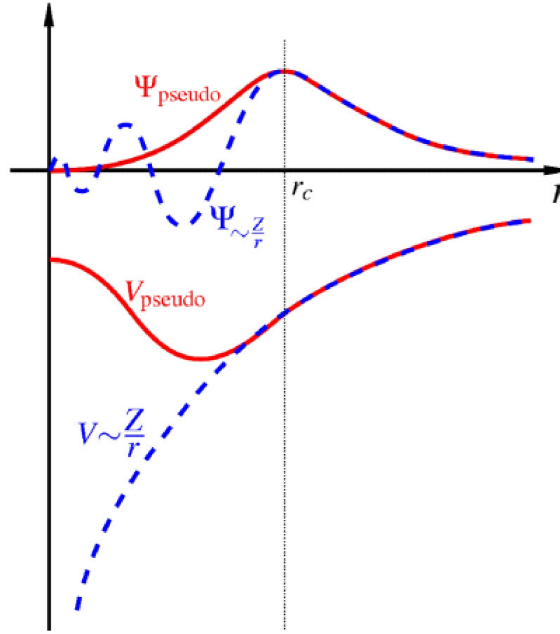


Figura C.2 Comparação entre a função de onda (potencial) real e a pseudofunção de onda (pseudopotencial)

O potencial de Hartree é então determinado pela equação de Poisson:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi e n(\mathbf{r}) \quad (\text{C.4})$$

que descreve o potencial eletrostático criado por uma certa densidade eletrônica¹.

Para o potencial de troca e correlação, utilizam-se as aproximações LDA ou GGA. Conhecidos esses termos, calcula-se então a equação de Kohn-Sham para este átomo, utilizando um procedimento autoconsistente para os potenciais de Hartree e troca e correlação. As pseudofunções são construídas de tal forma que (C.1) seja satisfeita, garantindo que as pseudofunções de onda tenham as propriedades idênticas à função de onda real (de todos os elétrons). Para $r < r_c$, altera-se a função de onda de todos os elétrons, garantindo que nesta região ela não tenha nós e singularidades. Outra condição é (C.2), e para que esta seja obedecida, a integral da pseudodensidade de carga dentro do núcleo deve ser igual a integral da densidade de carga real. Este critério é conhecido como *conservação da norma*.

Foi Kerker, em 1980, que propôs um método direto para construir pseudopotenciais de densidade local com o critério da conservação da norma. Ele sugeriu que,

$$\Psi_{PP}(r) = r^l \cdot e^{p(r)}, \quad r < r_c \quad (\text{C.5})$$

com $p(r) = -a_0 r^4 - a_1 r^3 - a_2 r^2 - a_3$ e

$$\Psi_{PP}(r) = \Psi_{real}(r) \quad \text{para } r > r_c. \quad (\text{C.6})$$

¹escrito em unidades gaussianas

Ele também propôs um critério para encontrar os parâmetros (a_0, a_1, a_2 e a_3): (i) a função de onda deve ser de norma conservada; (ii) As funções de onda reais e as pseudofunções de onda tem o mesmo autovalor de valência; (iii) A pseudofunção de onda deve ser sem nós e iguais a funções de onda reais para $r > r_c$; (iv) as pseudofunções de onda devem ser contínuas assim como suas primeira e segunda derivadas em r_c .

Não somente Kerker propôs esse método, mas também muitos outros autores. Há portanto uma certa flexibilidade para construir os pseudopotenciais, pois a construção para $r < r_c$ não é única, e isto pode ser explorado para otimizar a convergência de pseudopotenciais para bases de interesse. É necessário saber qual o critério para construir um pseudopotencial “ótimo”, aquele que minimiza o número de funções de bases necessárias para encontrar a meta desejada, e que tenha uma boa transferibilidade [11].

Uma aproximação direta para otimizar o pseudopotencial é impor certos vínculos ao polinômio $p(r)$, supondo que:

$$p(r) = c_0 + \sum_{n=1}^N c_n r^n. \quad (\text{C.7})$$

Assim, teremos que truncar a série em algum ponto, e este ponto é escolhido de acordo com o problema a ser escolhido (por exemplo impor uma convergência mais rápida do pseudopotencial no espaço recíproco). Troullier e Martins [94] sugeriram uma diferente aproximação para $p(r)$:

$$p(r) = c_0 + \sum_{2n}^6 c_{2n} r^{2n}, \quad (\text{C.8})$$

vinculando-se os coeficientes para a conservação da norma. Além disso, exigiu a continuidade das pseudofunções de onda, da primeira e quarta derivada em r_c , e exigiu um pseudopotencial de curvatura zero na origem. Assim esses potenciais são suaves e convergem muito rapidamente no espaço recíproco.

De posse das funções de onda dadas por (C.5) e (C.6), inverte-se a equação de Kohn-Sham e obtém-se o pseudopotencial para o núcleo e os elétrons do núcleo, $V_{ion,PP}$:

$$V_{ion,PP}^n = \epsilon_n - V_H - V_{xc} + \frac{\hbar^2 \nabla^2 \psi_{n,PP}}{2m\psi_{n,PP}} \quad (\text{C.9})$$

que é resolvido autoconsistentemente com a pseudodensidade de carga dada por

$$n(\mathbf{r}) = -e \sum_{n,ocupad} |\psi_{n,PP}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{C.10})$$

e dando um autovalor ϵ_n e uma pseudofunção de onda $\psi_{n,PP}$, que, por construção, concorda com a função de onda real.

Nesta construção dos pseudopotenciais, encontramos o potencial que depende do estado do sistema (depende do número quântico n), e os potenciais são diferentes para cada subcamada (elétrons s, p, d). A não localidade aparece na dependência angular do potencial, mas não

na dependência radial. As interações entre os elétrons de valência e o núcleo e os elétrons do caroço podem ser separadas em um potencial local não dependente de l (número quântico do momento angular), e uma forma do pseudopotencial não-local de Kleinman e Bylander no espaço real, dependente de l :

$$V_{ion,PP}(\mathbf{r}) = V_{ion,local} + \sum_l V_{nl,l}^{KB}(\mathbf{r}), \quad (C.11)$$

com

$$V_{nl,l}^{KB}(\mathbf{r}) = \frac{|V_{nl,l} u_l^{PP}(\mathbf{r})\rangle \langle u_l^{PP}(\mathbf{r})| V_{nl,l}|}{\langle u_l^{PP}(\mathbf{r})| V_{nl,l}| u_l^{PP}(\mathbf{r})\rangle} \quad (C.12)$$

onde $u_l^{PP}(\mathbf{r})$ é a pseudofunção de onda para o qual $V_{nl,l}$ foi calculado.

C.2 Método SIESTA e Funções de Base

Na maioria dos programas DFT, para cálculos de propriedades de sistemas moleculares, os orbitais de KS são expressos como uma combinação linear de funções de base centradas nos átomos:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{v=1}^K C_{vi} \phi_v. \quad (C.13)$$

Algumas formas funcionais já foram investigados para as funções de base ϕ_v [36]. Entre elas temos os orbitais tipo Slater, as funções gaussianas e as funções de base numérica. Uma função de base numérica pode ser gerada resolvendo-se a equação de KS para átomos isolados. Assim, se usamos o conjunto de base (C.13) para expandir os orbitais e substituímos isso nas equações de KS, então é possível expressá-las em uma forma matricial do tipo:

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}, \quad (C.14)$$

com os elementos da matriz de \mathbf{H} , dados por:

$$H_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(\mathbf{r}_1) \left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int d\mathbf{r}_2 \frac{n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}[\mathbf{r}_1] \right\} \phi_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (C.15)$$

O terceiro termo, a contribuição da repulsão de Coulomb, pode ser expandido em termos das funções de base e a matriz densidade, \mathbf{P} :

$$\int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\phi_\mu(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) \phi_\nu(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\phi_\mu(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \phi_\lambda(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (C.16)$$

Para sistemas de camada completa com N elétrons, os elementos da matriz densidade podem ser escritos como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\mu i} C_{\nu i}. \quad (C.17)$$

Da equação (C.14) ainda temos a matriz de sobreposição, \mathbf{S} , definida por:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (\text{C.18})$$

os elementos da matriz \mathbf{C} ($K \times K$), que dão os coeficientes C_{vi} :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{1,1} & C_{1,2} & \cdots & C_{1,K} \\ C_{2,1} & C_{2,2} & \cdots & C_{2,K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{K,1} & C_{K,2} & \cdots & C_{K,K} \end{pmatrix}, \quad (\text{C.19})$$

e a matriz diagonal \mathbf{E} cujos elementos são as energias dos orbitais de KS,

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_K \end{pmatrix}. \quad (\text{C.20})$$

O procedimento para encontrar a autoconsistência envolve, como vimos, uma hipótese inicial para densidade, construção das matrizes de KS e de sobreposição, a diagonalização e obtenção das autofunções e autovetores, a partir dos quais uma nova densidade pode ser construída. O ciclo continua até que a convergência seja encontrada.

Funções de Base

Para definir o tamanho da base, o SIESTA utiliza a notação comum de múltiplas funções radiais para o mesmo l e m denotados por múltiplas- ζ . As funções de base são produtos de uma função radial numérica e um harmônico esférico, ou seja, para o átomo I , localizado em \mathbf{R}_I ,

$$\phi_{Ilm}(\mathbf{r}) = \phi_{Il}(\mathbf{r}_I)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I), \quad (\text{C.21})$$

onde $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$. O momento angular (l, m) pode ser arbitrariamente grande, e, em geral, existem alguns orbitais com a mesma dependência angular, mas com diferentes dependências radiais, donde surge a notação de bases múltiplas- ζ . Quando existe apenas uma função radial para cada l , a base é denominada única- ζ (single- ζ , SZ), sendo a base mais simples (base mínima). Para este caso, por exemplo para o silício (Si), a quantidade de orbitais é dada pela configuração eletrônica ($1s^2 2s^2 2p^2$ (caroço), $3s^2 3p^2$ (valência)). Temos, portanto,

$$n=3: \begin{cases} l = 0, (s) \\ m = 0, \end{cases}, \begin{cases} l = 1, (p) \\ m = -1, 0, 1 \end{cases},$$

para a valência, totalizando quatro orbitais atômicos por átomo de Si . Para esta base, pode-se realizar cálculos rápidos com muitos átomos, e as tendências qualitativas das ligações químicas, bem como uma boa descrição da banda de valência, são obtidas. Contudo, essa base serve apenas para o estudo semiquantitativo desses sistemas. Uma segunda função orbital pode ser adicionada para formar uma base dupla- ζ (double- ζ , DZ) mais completa (neste caso teríamos oito orbitais atômicos por átomo de Si), ou adicionar também uma flexibilização angular (função de polarização, P). A flexibilidade angular se obtém adicionando camadas de momentos angulares mais altos do que o estritamente necessário para descrever os elétrons dos átomos isolados. Isso pode ser feito com o uso de polarização perturbativa, ou seja, na presença de um campo elétrico uniforme. Esse procedimento aumenta a quantidade de funções de base em relação a base DZ. A base DZ mais as funções de polarização são conhecidas como base DZP. No SIESTA, essa base é tida como base padrão e dá resultados de alta qualidade para a maioria dos sistemas.

Erro de Superposição de Base

Um erro muito comum na utilização de orbitais localizados é conhecido como erro de superposição de base (BSSE - basis set superposition error.) Isso acontece sempre que se deseja calcular, por exemplo, energia de formação ou de ligação de um sistema, e que envolve diferenças de energia das partes desse sistema. A origem do problema está no fato que o cálculo do sistema completo é feito com um conjunto diferente de funções de base relativo ao cálculo dos fragmentos isolados se usamos uma base de orbitais atômicos.

Um modo de corrigir o BSSE é via método de correção de Boys and Bernardi [36], no qual um conjunto de base inteiro é incluído em todos os cálculos. Assim, num caso geral:

$$A + B \rightarrow AB \quad (\text{C.22})$$

$$\Delta E = E(AB) - [E(A) + E(B)]. \quad (\text{C.23})$$

O cálculo da energia $E(A)$ é feito na presença de orbitais “fantasmas” de B , sem o núcleo ou elétrons de B . Um cálculo similar é feito para B , com os orbitais fantasmas de A . Dessa forma, uma melhor precisão na diferença de energia ΔE é obtida. Tal erro pode ser significativo quando estamos interessados em um cálculo no qual se deseja descrever corretamente as interações de vdW, isso porque o erro pode ser da ordem de energia dessas interações.

Para o cálculo da energia de ligação entre as nanoestruturas estudadas temos que levar em consideração a energia de deformação das partes interagindo.

A energia de ligação é computada como:

$$\Delta E_{int}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B), \quad (\text{C.24})$$

onde os sobrescritos indicam a base do sistema utilizado, os subscritos indicam a geometria no qual o sistema foi relaxado e os parênteses indicam os sistemas que estão interagindo. O BSSE

pode ser estimado através das equações:

$$\begin{aligned} E_{BSSE}(A) &= E_A^{AB}(A) - E_A^A(A) \\ E_{BSSE}(B) &= E_B^{AB}(B) - E_B^B(B), \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

subtraindo as eq. C.25 em C.24 temos:

$$\Delta E_{int}^{corrigida}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^{AB}(A) - E_B^{AB}(B), \quad (\text{C.26})$$

onde todos os cálculos dos sistemas isolados realizados com o sistema de átomos fantasmas para que a base seja a base completa do sistema AB . A eq. C.26 é a forma correta para calcular a energia de ligação quando utilizamos um conjunto de base local, contudo, se as partes interagentes sofrem algum tipo de deformação, devemos reescrever essa equação como:

$$\Delta E_{int}^{corrigida-def}(AB) = \Delta E_{int}^{corrigida}(AB) + E_{def}^A(A) + E_{def}^B(B) \quad (\text{C.27})$$

com:

$$\begin{aligned} E_{def}^A(A) &= E_{AB}^A(A) - E_A^A(A) \\ E_{def}^B(B) &= E_{AB}^B(B) - E_B^B(B). \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

Produção Científica durante o Doutorado

Artigos relacionados com trabalhos da tese

- **Matheus J. S. Matos**, Mario S. C. Mazzoni, Hélio Chacham, Graphene-boron nitride superlattices: the role of point defects at the BN layer *Nanotechnology*, v. 25, p. 165705, 2014.
- A. B. Goncalves, T. G. Mendes Sa, **M J S Matos**, R. Magalhaes-Paniago, and R. G. Lacerda. Correlation between (in)commensurate domains of multilayer epitaxial graphene grown on SiC (000 $\bar{1}$) and single layer electronic behavior. *Nanotechnology*, v. 23, p. 475602, 2012.
- C K Oliveira, **M J S Matos**, M S C Mazzoni, H Chacham, and B R A Neves. Anomalous response of supported few-layer hexagonal boron nitride to dc electric fields: a confined water effect? *Nanotechnology*, 23(17):175703, 2012.

Artigos relacionados com trabalhos de colaboração

- Prado, Mariana C., Nascimento, Regiane, Moura, Luciano G., **Matos, Matheus J. S.**, Mazzoni, Mario S. C., Cancado, Luiz G., Chacham, Helio, Neves, Bernardo R. A. Two-Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene. *ACS Nano.* , v.5, p.394 - 398, 2011.
- CAROZO, V. ; ALMEIDA, C. M. ; FRAGNEAUD, B. ; BEDÊ, P. M. ; MOUTINHO, M. V. O. ; RIBEIRO-SOARES, J. ; ANDRADE, N. F. ; SOUZA FILHO, A. G. ; **MATOS, M. J. S.** ; WANG, B. ; TERRONES, M. ; CAPAZ, RODRIGO B. ; JORIO, A. ; ACHETE, C. A. ; CANÇADO, L. G. Resonance effects on the Raman spectra of graphene superlattices. *Physical Review. B*, v. 88, p. 085401, 2013.
- Muriel de Pauli, Mariana de Castro Prado, **Matheus Josue Souza Matos**, Giselle Nogueira Fontes, Carlos Alberto Perez, Mario Sergio Carvalho Mazzoni, Bernardo Ruegger Almeida Neves, Angelo Malachias. Thermal stability and ordering study of long- and short-alkyl chain phosphonic acid multilayers. *Langmuir*, v. 28, p. 15124-15133, 2012.

- Muriel de Pauli, **Matheus J. S. Matos**, Pablo F. Siles, Mariana C. Prado, Bernardo R. A. Neves, Sukarno O. Ferreira, Mário S. C. Mazzoni e Angelo Malachias. Chemical Stabilization and Improved Thermal Resilience of Molecular Arrangements: Possible Formation of a Surface Network of Bonds by Multiple Pulse Atomic Layer Deposition *Journal of Physical Chemistry B*, v. 118, p. 9792-9799 2014.

