

**Aspectos eletrônicos e estruturais
do grafeno e derivados:
um estudo teórico-experimental**

Marcos Henrique Diniz Guimarães

Fevereiro de 2010

**Aspectos eletrônicos e estruturais
do grafeno e derivados:
um estudo teórico-experimental**

Marcos Henrique Diniz Guimarães

Orientador: Prof. Dr. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda

Dissertação de Mestrado apresentada à
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
como requisito parcial para a obtenção do título de
MESTRE EM FÍSICA.

Fevereiro de 2010

*“Every day I remind myself that my inner and outer life
are based on the labors of other men, living and dead,
and that I must exert myself in order to give in the
same measure as I have received and am still receiving.”*

Albert Einstein

*“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

Agradecimentos

Esta é provavelmente a parte mais difícil de se escrever. Muitas foram as pessoas que me ajudaram a chegar aqui, tanto na vida acadêmica, quanto na vida pessoal. Sou muito grato à todas elas. Mas em especial, agradeço aos meus orientadores, sem os quais eu não teria escrito esta dissertação.

Agradeço ao Prof. Rodrigo por ter me iniciado à pesquisa em física de nanomateriais, que se tornou a minha paixão, me ensinado e dado a oportunidade de aprender diversas técnicas experimentais e pelo apoio na participação em eventos. Me ensinou também a ser crítico quanto aos meus resultados e me ajudou a deixar meus pés no chão (o que não é nem um pouco fácil!). Além de tudo é um grande amigo, que me aconselhou quanto às minhas escolhas tanto na física quanto na vida pessoal.

Agradeço também ao Prof. Mário Sérgio por ter me ensinado física teórica e simulação; ter me dado a oportunidade de aprender assuntos que me faziam muita falta ao final da minha graduação, apesar de não saber a certo quais eram na época. Sou grato também às várias vezes que ele me ajudou a entender meus resultados e pelas vezes que ele próprio trabalhou em cima do problema. O Mário também foi um grande companheiro de física, de bar, cafés e conversas na praça Galileu, que me ajudaram bastante quando eu precisei.

Deixo aqui também os meus agradecimentos:

- ao meu pai por ter me ajudado e aconselhado nas decisões que eu tive que tomar, principalmente nos últimos anos. Também às várias discussões sobre física e às explicações que ele me deu tão pacientemente. E claro, aos cafés colombianos que eu roubei da sala dele;
- à minha mãe que sempre me apoiou em todas as decisões e me ensinou tanta coisa até aqui. À todo o carinho e atenção que ela sempre me deu;
- à minha irmã, minhas tias, tios, primos e principalmente aos meus avós Magda, Luiza, Quintiliano (*in memoriam*) e José Geraldo;
- ao Prof. Bernardo Neves e à Ana Paula Barboza pela intensa colaboração e discussões sobre inúmeros pontos do trabalho do grafeno sobre pressão; Neste mesmo estudo sou muito grato ao Prof. Hélio Chacham, pelas discussões e idéias;
- ao Leonardo Campos, pela receita de fabricação das amostras, além de toda a ajuda com a parte experimental desta dissertação;
- ao Prof. Ado Jório, por ter me ensinado Teoria de Grupos e outros conceitos de física. Aos conselhos acadêmicos e pessoais que ele me deu, e claro ao gigantesco número de cartas de recomendação que me forneceu;
- à Dani e ao Xubaka pelo trabalho em Teoria de Grupos em grafeno multi-camadas; Ao Prof. Luiz Gustavo e Pedro Pesce, pela discussão sobre Teoria de Grupos e os trabalhos que ainda estão em andamento neste assunto;
- ao pessoal do Lab. de Nanomateriais, principalmente ao Além-Mar (o rei do labview e gambiarras), Ive, Evandro, Sérgio e Erick e aos professores Luiz Orlando e André Ferlauto;

- ao pessoal do Lab de Estrutura Eletrônica, principalmente ao Matheus e Eduardo por terem tido tanta paciência de me explicar as dúvidas que tive quanto ao SIESTA e ao linux. E aos professores Ricardo Wagner e Simone Alexandre;
- ao Prof. José F. Sampaio por ter me recebido várias vezes na sala dele e respondido minhas dúvidas com muito entusiasmo e paciência;
- ao Prof. Flávio Plentz e ao Pádua, pela manutenção da sala limpa e do microscópio eletrônico que foi usado para as litografias eletrônicas;
- à todos os professores da física que me receberam em suas salas e esclareceram minhas dúvidas em uma série de assuntos. Eu sou muito grato por pertencer a um departamento tão amigável quanto este;
- à Shirley, Clarice e ao pessoal da biblioteca por serem tão eficientes;
- à Prof. Ariete pela ajuda com as questões acadêmicas e pelo ar-condicionado da sala do mestrado, essencial para um trabalho agradável;
- às secretárias e secretários e demais funcionários do departamento que uma hora ou outra me ajudaram nas questões burocráticas;
- à Piludage, meus amigos para toda a vida. Pelos momentos de diversão desenfreada que vez ou outra acabaram em casos para contar para os netos;
- à Bianca por ter me ajudado a sobreviver nestes últimos meses. Por ter me compreendido e ter tanta paciência nos meus momentos de tensão (que não foram poucos);
- ao pessoal da física, Paulinha, Livia, Ive, Camilly, Unambiguously, Dani, Paulinho, Xubakinha, Dandan, Pedro, Jaque, Diagonale, Custela, Gustavão, Coisa, Fábio e mais um monte de gente, pelos bons momentos, bebedeiras e conversas pelos corredores ou pracinha Galileu;
- ao pessoal da turma de 2004, em especial ao Dudu, Romero, Diodão, Edmilson, Lorão, Breno, Kaka, Samuca e Bárbara, por saídas inesquecíveis, noites de poker e muito mais. Além disso, sou muito feliz por ter dividido casa com o Samuca e a Bárbara;
- à Bujinkan, principalmente ao meu sensei e ao pessoal da Yamashi Yoshin Dojo, que me ajudaram a desenvolver a disciplina e perseverança necessários para levar a vida que eu levo;
- ao CNPq pelas bolsas de Mestrado e Iniciação Científica, e também à CAPES, FAPEMIG e Rede Nano pelo apoio financeiro.

Sumário

Sumário	i
Resumo	iii
Abstract	iv
1 Introdução	1
1.1 O Grafeno	3
1.1.1 A estrutura cristalina e o espaço recíproco	3
1.1.2 A estrutura eletrônica	4
1.2 O Grafeno de Poucas Camadas	7
2 Metodologia Teórica	11
2.1 Teoria de Grupos Aplicada à Física do Estado Sólido	11
2.1.1 Grupos de Ponto e Grupos de Espaço	12
2.1.2 Teoria de Grupos no Espaço Recíproco	15
2.1.3 Representação de Equivalência	17
2.2 Primeiros Princípios: Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	17
2.2.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	18
2.2.2 A Equação de Kohn-Sham	19
2.2.3 O Funcional de Troca-Correlação	22
2.2.4 Pseudo-potenciais de Norma Conservada	24
2.2.5 O Cálculo da Energia Total	26
2.2.6 O Teorema de Hellman-Feynman e o Cálculo das Forças	27
3 Técnicas Experimentais	29
3.1 Microscopia de Varredura por Sonda	29
3.1.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)	30
3.1.2 Espectroscopia de Força	32
3.2 Graphene-FET	36
3.3 Fabricação das Amostras	39

4	Teoria de Grupos Aplicada ao Grafeno	43
4.1	Grupos de Vetor de Onda	43
4.2	Elétrons π	45
4.3	Vibrações da Rede	46
4.4	Campo Elétrico Perpendicular	48
4.5	Regras de Seleção	49
5	Efeito da pressão local no grafeno	53
5.1	Introdução	53
5.2	Simulação Computacional	54
5.3	Experimento	63
5.4	Conclusões	68
6	Nanofitas, Óxidos de Grafeno e Grafano	71
6.1	Introdução	71
6.1.1	Nanofitas de Grafeno	71
6.1.2	O Grafano	73
6.1.3	Os Óxidos de Grafeno	77
6.2	Resultados	79
6.2.1	Nanofitas em óxido de grafeno	79
6.2.2	Nanofitas em grafano	81
6.3	Discussão dos Resultados e Conclusão	82
7	Conclusões	85
A	Preparação das Amostras	87
A.1	Limpeza das pinças e substratos	87
A.2	Deposição dos flocos de grafeno	89
A.3	Mapeamento e Litografia	90
A.4	Deposição dos metais e remoção do resiste	93
B	Implementação do método <i>ab-initio</i>: siesta	95
	Referências Bibliográficas	101

Resumo

Neste trabalho, investigamos propriedades eletrônicas e estruturais de grafeno e seus derivados através de técnicas experimentais e teóricas.

Mais especificamente, pelo lado teórico, empregamos uma metodologia de primeiros princípios baseada na Teoria do Funcional da Densidade para estudar o efeito de pressão em multicamadas de grafeno, procurando interpretar resultados experimentais referentes à injeção de carga nesses materiais. Estudamos um modelo de pressão no grafeno de algumas camadas no vácuo e em seguida, na presença de água ou funcionais hidroxila.

Pelo lado experimental, estudamos as propriedades eletrônicas de amostras de grafeno fabricadas a partir da micro-exfoliação do grafite sobre um substrato de óxido de silício, utilizando primeiramente técnicas de transporte elétrico e em seguida técnicas de microscopia de varredura por sonda em conjunto com medidas de transporte elétrico.

Estudamos também, por primeiros princípios, as propriedades eletrônicas e magnéticas de estruturas obtidas pela hidrogenação ou oxidação do grafeno, como o aparecimento de estados de borda. Estudamos também a diferença em energia dos estados ferromagnético e anti-ferromagnético das nanofitas embebidas em grafano e óxido de grafeno, e a sua evolução com a largura da fita.

Utilizamos ainda Teoria de Grupos para descrever propriedades eletrônicas e vibracionais de multicamadas de grafeno e obter algumas regras de seleção para absorção óptica e espalhamento elétron-fônon.

Abstract

In this work we study the electronic and structural properties of graphene and graphene based materials by means of experimental and theoretical techniques.

By means of *ab-initio* calculations using the Density Functional Theory (DFT), we study the effect of pressure on graphene multi-layers. We look for an explanation for experimental results on the charge injection in these materials. Theoretical models for few-layer graphene under pressure in vacuum and in a water environment are studied.

We study experimentally the electronic properties of graphene samples made by the mechanical exfoliation technique on a Si/SiO₂ substrate, using electronic transport and scanning probe microscopy techniques combined with electronic transport measurements.

The electronic and magnetic properties of hydrogenated or oxidated graphene based materials are studied by DFT calculations. We study the properties, like edge states, for graphene nanoribbons embedded in graphane and graphene oxide structures. The difference in energy between the ferromagnetic and anti-ferromagnetic states of the ribbon are calculated as a function of the its width.

We also use Group Theory to describe the electronic and vibrational properties of graphene multi-layers and derive the selection rules for optical absorption and electron-phonon scattering.

Introdução

O carbono é um elemento químico bastante versátil. Ele compõe a maior parte da matéria prima das formas de vida conhecidas e é a base da química orgânica. Ao formar ligações químicas, seus quatro elétrons de valência podem apresentar três formas de hibridização: sp , sp^2 e sp^3 , sendo que a sp^2 forma o maior número de estruturas diferentes. Na Fig. 1.1 temos ilustrado as distribuições eletrônicas dos elétrons de valência para cada um desses casos.

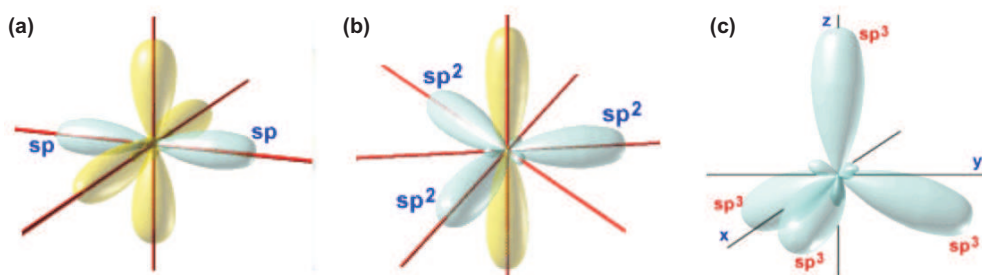


Figura 1.1: Figura ilustrando as distribuições eletrônicas para as hibridizações (a) sp , (b) sp^2 e (c) sp^3 do átomo de carbono. Imagem adaptada da referência [1].

Dentre as estruturas compostas totalmente de carbono, podemos citar como exemplos a polianine (*polyyne*), moléculas lineares de átomos de carbono com hibridização sp ; e o diamante, composto de átomos de carbono com hibridização sp^3 . A família de estruturas caracterizadas por ligações do tipo sp^2 inclui: os fullerenos [2], nanoestruturas zero-dimensional (0D) nas quais os átomos estão dispostos em forma de uma “bola de futebol” (Fig.

1.2 (a)); os nanotubos de carbono [3], nanoestruturas *quasi* unidimensionais (1D) de formato tubular, podendo ter uma ou várias paredes (Fig. 1.2 (b)); o grafeno, uma folha bidimensional (2D) de rede hexagonal (Fig. 1.2 (c)); e o grafite, estrutura tridimensional (3D) composta de várias folhas de grafeno empilhadas uma sobre as outras (Fig. 1.2 (d)).

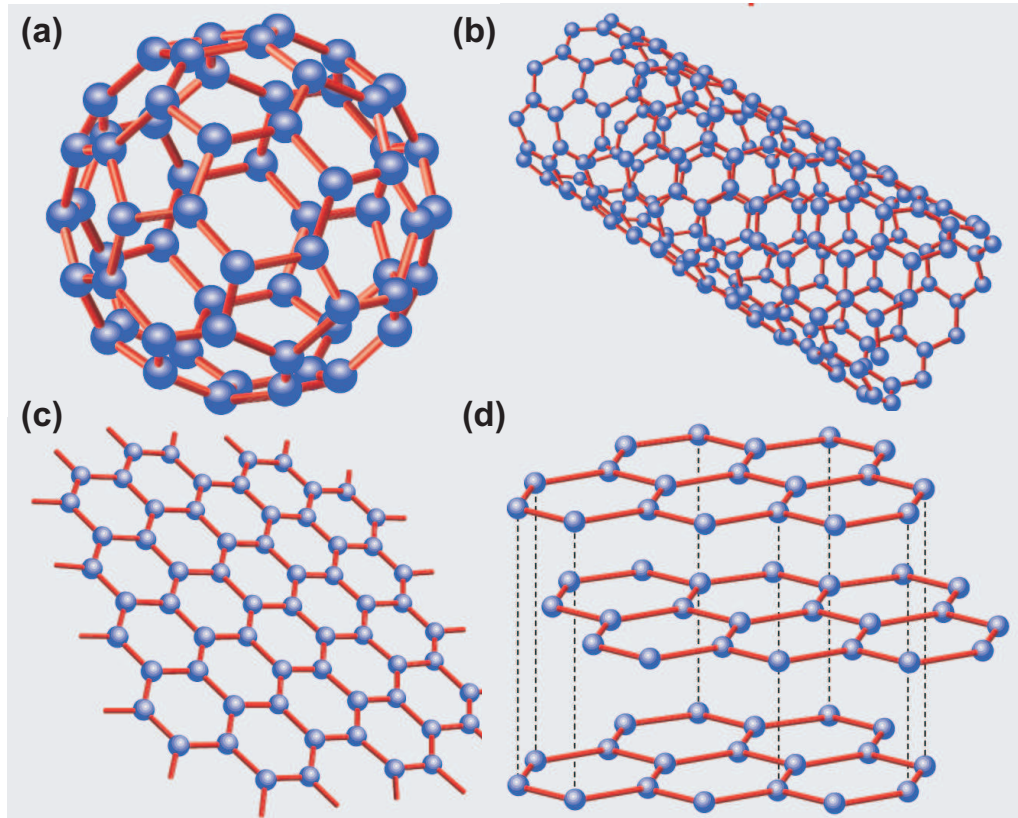


Figura 1.2: Figura ilustrando quatro estruturas formadas por átomos de carbono em hibridização sp^2 de diferentes dimensionalidades: (a) Fulereño C_{60} (0D), (b) Nanotubo de Carbono (1D), (c) Grafeno de uma camada (2D) e (d) Grafite (3D). Imagem adaptada da referência [4].

Dentre estas estruturas, uma das que mais se destaca é o grafeno. Esquemáticamente, podemos utilizar a estrutura do grafeno como base para formarmos outras estruturas: com a inclusão de pentágonos no grafeno e “embrulhando” a folha, temos o fulereño; enrolando uma folha de grafeno, temos um nanotubo de carbono; e empilhando diversas folhas, temos o grafite. Por este motivo, o grafeno tem sido usado como modelo teórico para a obtenção das propriedades eletrônicas e estruturais dos outros materiais. Apesar de amplamente estudado teoricamente, a obtenção experimental de

folhas de grafeno isoladas nas quais fosse possível realizar estudos só foi feita em 2004 [5]. Após este fato, o número de trabalhos tanto experimentais quanto teóricos em grafeno vem crescendo de modo exponencial por dois principais motivos: a sua fácil obtenção experimental e sua bela física.

Podemos citar alguns trabalhos que mostram como as propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno podem ser aplicadas, como as membranas impermeáveis (nano-balões) [6] e um sensor de gás que pode detectar até uma só molécula [7].

1.1 O Grafeno

Nesta seção iremos revisar as principais propriedades do grafeno, como sua estrutura cristalina, o espaço recíproco e as propriedades eletrônicas. Por último, faremos uma pequena introdução ao grafeno de poucas camadas atômicas.

1.1.1 A estrutura cristalina e o espaço recíproco

O grafeno é composto por átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal bidimensional (2D) denominada *honeycomb* (favos de mel). Nas imagens (a) e (b) da Fig. 1.3 podemos ver a rede cristalina de uma folha de grafeno e sua célula unitária, composta de dois átomos inequivalentes A e B. Temos também o espaço recíproco com os principais pontos e linhas de simetria e a primeira Zona de Brillouin em destaque (Fig. 1.3 (c)).

Como o grafeno é uma estrutura 2D, temos dois vetores unitários no espaço real (\vec{a}_1 e \vec{a}_2) que podem ser definidos, usando a orientação dos eixos como mostrado na Fig. 1.3, como:

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right) \quad \vec{a}_2 = a \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), \quad (1.1)$$

onde $a = a_{cc}\sqrt{3}$ e a_{cc} é o comprimento de ligação entre dois átomos de carbono no grafeno, $a_{cc} \approx 0.142nm$.

Os vetores unitários do espaço recíproco (\vec{b}_1 e \vec{b}_2) podem ser obtidos a partir da equação:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (1.2)$$

onde $i,j=1,2$ indexam os vetores unitários da rede direta e recíproca e δ_{ij} é o Delta de Kronecker, $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$ e $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$. Portanto os vetores da rede recíproca são:

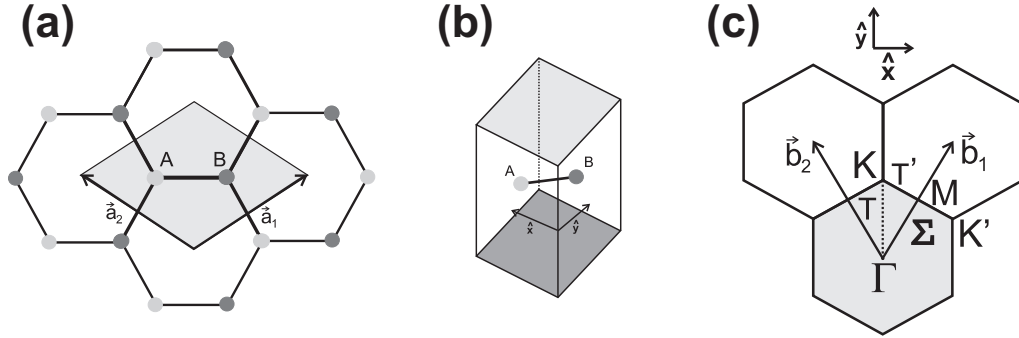


Figura 1.3: (a) Estrutura cristalina do grafeno de uma única camada visto de cima com seus dois vetores unitários. A célula unitária, composta de dois átomos inequivalentes A e B, está destacada em cinza. (b) Célula unitária do grafeno de uma única camada vista em ângulo. (c) Espaço recíproco do grafeno mostrando os principais pontos e linhas de simetria e os vetores unitários do espaço recíproco. A primeira Zona de Brillouin está destacada em cinza. Temos também a escolha da orientação dos eixos x e y para (a) e (c).

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1, 0 \right) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, 1, 0 \right) \quad (1.3)$$

As posições dos átomos A e B, \vec{r}_A e \vec{r}_B respectivamente, são dadas por:

$$\vec{r}_A = \frac{a}{2} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, 1, 0 \right) \quad \vec{r}_B = \frac{a}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1, 0 \right) \quad (1.4)$$

Como pode ser observado na Fig. 1.3 (c), a primeira zona de Brillouin do grafeno possui dois pontos inequivalentes em sua borda. Estes pontos, denominados K e K' , estão localizados nos vértices do hexágono e são de grande importância para a maioria dos fenômenos físicos observados experimentalmente. Como um vetor \vec{k} no espaço recíproco é, para todos os efeitos aqui estudados, simétrico à um vetor $-\vec{k}$ devido à reversão temporal, ficamos reduzidos a estudar apenas os efeitos no triângulo $K\Gamma M$ e em seu interior.

1.1.2 A estrutura eletrônica

A hibridização sp^2 que caracteriza o grafeno implica que três elétrons de valência participam das ligações covalentes σ e o elétron restante, que ocupa o orbital p_z ou π , é fracamente ligado. Este elétron π delocalizado é o

responsável pela maior parte das propriedades eletrônicas do grafeno. Por possuir dois átomos inequivalentes em sua célula unitária, temos duas sub-bandas: uma π e uma π^* , que constituem as bandas de valência e condução, respectivamente.

A dispersão eletrônica do grafeno pode ser obtida de diversas maneiras, como cálculos de *tight binding* [8] e cálculos de primeiros princípios [9]. Os dois métodos levam a resultados bastante parecidos para a dispersão dos elétrons π , como ilustrado na Fig. 1.4.

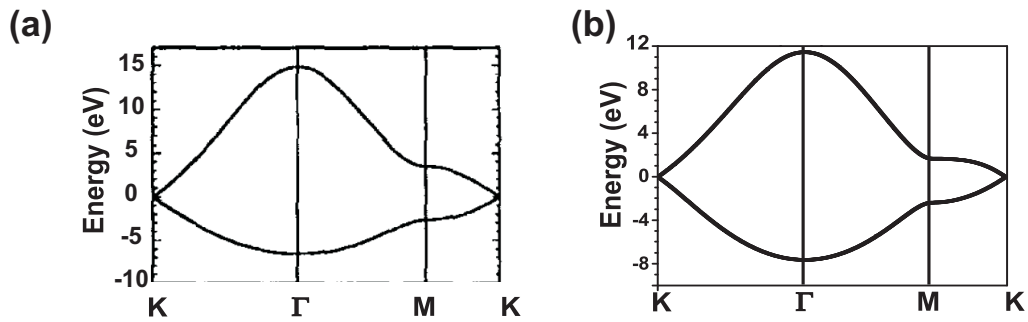


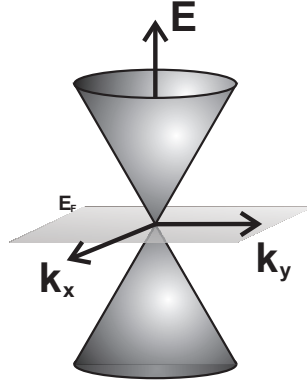
Figura 1.4: Dispersão eletrônica do grafeno de uma única camada calculada por (a) *tight binding*, figura adaptada da referência [8]; e (b) primeiros princípios, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade. Adaptada da referência [9].

Como pode ser observado na Fig. 1.4, temos que a banda de valência toca a banda de condução em apenas um ponto, o ponto K. Como em todos os outros pontos da Zona de Brillouin a distância em energia entre a banda de condução e a de valência é muito grande, a região de maior interesse para a maioria dos fenômenos físicos é a região em torno do ponto K.

Quando analisamos mais de perto a dispersão eletrônica em torno desse ponto, temos que esta se assemelha a um cone, como está ilustrado na Fig. 1.5. A aproximação de dispersão cônica é boa até para a faixa de energia de interesse para fenômenos ópticos na região do visível e de transporte elétrico ($|E| < 1\text{eV}$).

A ausência de curvatura na dispersão eletrônica próxima do nível de Fermi leva a consequências físicas bastante interessantes. Talvez a mais peculiar seja que, em torno do ponto K, os elétrons obedecem ao hamiltoniano de Dirac para férmions de massa zero [10]. Ou seja, próximo do ponto K os elétrons se comportam como se não tivessem massa. O hamiltoniano de Dirac é dado por:

Figura 1.5: Zoom da dispersão eletrônica em torno do ponto K. O plano horizontal mostra a posição da energia de Fermi (E_F).



$$\hat{H} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}, \quad (1.5)$$

onde \vec{k} é o *quasi-momentum*, v_F é a velocidade de Fermi ($v_F \approx 10^6 m/s$), $\vec{\sigma}$ é o vetor de matrizes de Pauli bidimensionais: ($\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$).

O fato dos elétrons obedecerem a este hamiltoniano leva à possibilidade do estudo de efeitos de eletrodinâmica quântica medindo as propriedades eletrônicas do grafeno, por exemplo o Paradoxo de Klein [11] e o efeito Zitterbewegung[12].

Devemos salientar também as excelentes propriedades de transporte eletrônico do grafeno [13, 14, 15, 16], como a previsão teórica de condução balística [17, 18]. Apesar de este fato ainda não ter sido confirmado experimentalmente de modo direto, há trabalhos que sugerem que isto é realmente possível [19]. Outro fato importante é que o grafeno possui uma mobilidade eletrônica bastante alta. Em medidas de transporte elétrico em uma folha de grafeno suspensa, as mobilidades eletrônicas chegam ao valor de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [15, 16]. Porém, foi recentemente medido através da ressonância ciclotron, utilizando uma montagem de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), uma mobilidade eletrônica da ordem de $10^7 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [20], indicando que podem ser fabricados dispositivos eletrônicos baseados em grafeno com uma mobilidade superior às encontradas nos melhores dispositivos à base de GaAs.

Devido ao fato de que o acoplamento spin-órbita escala com o número atômico em Z^4 , é esperado que para o grafeno tenhamos um efeito pequeno, o que levaria a grandes comprimentos de coerência eletrônica. Este fato faz do grafeno um material com grande potencial para aplicações em spintrônica[21]. Porém, os comprimentos de coerência medidos experimentalmente ainda são bastante pequenos em comparação à dispositivos de

GaAs [22], provavelmente devido à impurezas presentes na amostra e alta interação com o substrato.

Apesar das muitas propriedades interessantes, a ausência de *gap* de energia no grafeno de uma camada restringe as possibilidades de aplicações no mercado de dispositivos eletrônicos. A abertura do *gap* é fundamental, por exemplo, para a fabricação de transistores de efeito de campo.

Uma possível maneira de sobrepujar esta dificuldade seria utilizarmos uma bicamada de grafeno e aplicarmos um campo elétrico. Isto leva a uma abertura do *gap* dependente da intensidade do campo [23, 24, 25].

Outra maneira possível seria causando uma mudança na hibridização dos átomos de carbono. Isto já foi estudado teoricamente e realizado experimentalmente fazendo uma oxidação [26, 27, 28] ou hidrogenação do grafeno (grafano) [29, 30]. Porém, os dispositivos eletrônicos fabricados com óxido de grafeno e grafano mostram baixas mobilidades eletrônicas e a ausência de várias das propriedades observadas no grafeno puro.

Provavelmente a maneira mais promissora, e também a mais desafiadora experimentalmente, de obtermos um dispositivo eletrônico baseado em grafeno é “cortando-o” em forma de uma pequena fita. Devido ao confinamento quântico, temos uma quantização das funções de onda dos elétrons na nanofita, o que leva ao aparecimento de um *gap* de energia [31]. Além disso, se a borda da nanofita for do tipo *zigzag*, podemos ter uma polarização de spin na estrutura, levando a possibilidade de construirmos uma válvula de spin[32]. Apesar das observações experimentais de um *gap* para transporte eletrônico [33, 34] e dos rápidos avanços no campo da fabricação de nanofitas [35, 36, 37], a construção de dispositivos com bordas perfeitas ainda não foi realizada.

1.2 O Grafeno de Poucas Camadas

Ao empilhar camadas de grafeno uma sobre a outra temos propriedades eletrônicas e estruturais bastante diferentes da camada única. Também é importante dizer que o grafeno de poucas camadas se comporta de forma diferente do grafite. Cálculos de *tight binding* [38] indicam que o limite entre 2D (grafeno) e 3D (grafite) está por volta de $N = 11$ camadas. Portanto, o grafeno de poucas camadas é também uma estrutura única, com propriedades de uma estrutura bidimensional.

Podemos empilhar as camadas de grafeno de diferentes formas. O empilhamento mais favorável energeticamente é o chamado empilhamento Bernal (ABA). Neste caso dois átomos ficam um sobre o outro e os outros dois ficam sobre o meio do hexágono da folha adjacente (Fig. 1.6 (a)). No caso do

empilhamento AAA, uma camada está exatamente sobre a outra (Fig. 1.6 (b)). Tanto o empilhamento ABA quanto o AAA possuem simetria hexagonal. Outra ordem de empilhamento é a ABC (Fig. 1.6 (c)), de simetria romboédrica. Para este modo de empilhamento, temos que um dos átomos de uma camada está sobre um da camada adjacente e o outro está sobre um átomo de duas camadas acima ou abaixo. Temos também um modo de empilhamento desordenado em que uma camada está deslocada ou rodada em relação à anterior (Fig. 1.6 (d)).

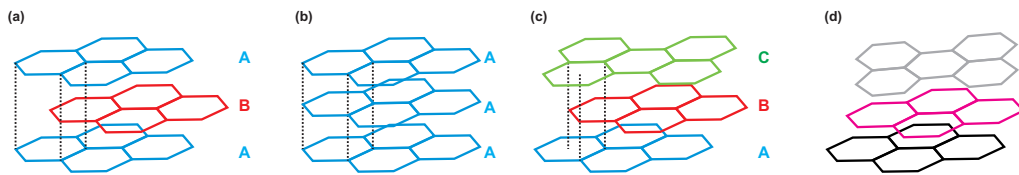


Figura 1.6: Exemplos dos modos de empilhamento de camadas de grafeno. Empilhamentos (a) Bernal, ou ABA; (b) AAA; (c) ABC; e (d) desordenado.

O modo de empilhamento tem grandes consequências nas propriedades do grafeno de poucas camadas e também no grafite. A forma da estrutura de bandas, por exemplo, muda bastante com o empilhamento. Até mesmo um *gap* de energia pode existir. Neste trabalho abordaremos o caso do empilhamento Bernal, que é o caso de aproximadamente 90% do grafite natural. A diferença nas propriedades eletrônicas no grafeno de poucas camadas pode ser visto em detalhe no trabalho da referência [39].

É sabido que dependendo do número N de camadas de grafeno, podemos ter uma dispersão eletrônica parabólica (N par) ou linear (N ímpar) próxima do nível de Fermi [9, 40]. Isto será tratado em mais detalhe no capítulo 4. Como a dispersão eletrônica muda dependendo do número de camadas de grafeno, é de se esperar que os efeitos eletrônicos observados sejam bastante diferentes. De fato, temos propriedades distintas quando consideramos uma, duas e três ou mais camadas atômicas [10, 9, 38, 40, 41]. Devido ao fato de que para cada plano de grafeno temos duas bandas, a partir de três camadas a dispersão eletrônica fica bastante complexa e o número de camadas fica cada vez mais difícil de ser definido experimentalmente.

No capítulo 2 serão descritas as metodologias teóricas utilizadas. O capítulo é basicamente dividido em duas partes. Na primeira seção, (2.1), será feita uma breve introdução à Teoria de Grupos aplicada à física do estado sólido, com uma explicação sobre grupos de simetria, grupos de espaço e de ponto, operações de simetria, representações irredutíveis, etc. Em seguida, na seção 2.2, será feita uma introdução à Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com as aproximações mais utilizadas.

No capítulo 3 serão descritas as técnicas experimentais. Os modos de operação de microscopia de varredura por sonda utilizados nesta dissertação e também alguns aspectos teóricos a seu respeito serão descritos na seção 3.1). Na seção 3.2, serão discutidos alguns aspectos de transporte eletrônico de um transistor de efeito de campo de grafeno e, na seção 3.3, o método de fabricação das amostras utilizadas.

Após as bases teóricas e experimentais terem sido estabelecidas, nos capítulos 4, 5 e 6 serão mostrados os resultados obtidos durante esta dissertação.

O capítulo 4 trata da Teoria de Grupos aplicada ao grafeno de uma e mais camadas. Nesse capítulo iremos obter as propriedades eletrônicas e vibracionais das estruturas, bem como algumas regras de seleção para absorção óptica.

Em seguida, no capítulo 5, serão descritas as simulações computacionais e experimentos relacionados ao grafeno sobre a ação de uma pressão local, feita por uma sonda de microscopia de força atômica. Alguns modelos para as simulações serão tratados e o experimento será descrito em detalhes.

Os resultados obtidos por cálculos computacionais para nanofitas de grafeno passivadas com hidrogênio e nanofitas de grafeno embebidas em grafano e óxido de grafeno serão mostrados no capítulo 6. Uma introdução às nanofitas, grafano e óxido de grafeno também será feita.

Finalmente, no capítulo 7, será feita uma conclusão geral do trabalho desenvolvido e discutidas as perspectivas para trabalhos futuros.

Metodologia Teórica

Neste capítulo veremos a base da metodologia teórica empregada nesta dissertação. Começaremos com uma introdução à Teoria de Grupos aplicada à física do estado sólido, com uma introdução à grupos de simetria, grupos de espaço e de ponto, operações de simetria, representações irredutíveis, etc. Em seguida, na seção 2.2, faremos uma pequena introdução à Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com as aproximações mais utilizadas.

2.1 Teoria de Grupos Aplicada à Física do Estado Sólido

A Teoria de Grupos é uma ferramenta teórica de grande poder, pois podemos determinar diversas propriedades físicas utilizando apenas conceitos de simetria e uma álgebra simples. Dentre outras coisas, podemos determinar as autofunções, degenerescência dos autovalores e regras de seleção. Deste modo, sabendo apenas algumas informações sobre um determinado sistema físico, podemos retirar um grande número de informações e fazer previsões teóricas utilizando apenas operações simples e algumas tabelas.

Nesta seção faremos uma rápida introdução à Teoria de Grupos. Devido ao grande número de bons textos disponíveis na literatura [42, 43, 44], será descrito aqui apenas o necessário para o entendimento dos resultados contidos nos capítulos seguintes.

Primeiramente, iremos definir o significado de produto. Subentende-se como produto qualquer operação que possa compor o grupo. São exemplos: soma, multiplicação e resto de uma divisão por um número.

Devemos agora definir o significado de um grupo. Um grupo é um conjunto matemático cujos elementos obedecem às seguintes propriedades:

1. O produto de dois elementos do grupo é também um elemento do grupo; ($A \cdot B = C$)
2. Vale a associatividade; ($A \cdot B) \cdot C = A \cdot (B \cdot C)$)
3. Existe um elemento E chamado de identidade, tal que qualquer elemento do grupo quando multiplicado pela identidade é igual a ele mesmo; ($A \cdot E = A$)
4. Todo elemento do grupo possui um elemento chamado inverso, tal que quando multiplicamos um elemento pelo seu inverso obtemos a identidade; ($A \cdot A^{-1} = E$)

Como exemplo, podemos citar o grupo dos números inteiros Z ($-\infty, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, \infty$) sob a ação da soma. É possível mostrar que este grupo obedece as quatro propriedades acima:

1. $(-1) + (-3) = -4 \in Z$; $(-57) + (99) = 42 \in Z$
2. $(1 + 2) + 3 = 1 + (2 + 3)$; $(42 + 54) + 128 = 42 + (54 + 128)$
3. $1 + 0 = 1$; $(-42) + 0 = (-42)$
4. $(1) + (-1) = 0$; $(42) + (-42) = 0$

Podemos perceber que o elemento identidade para este grupo é o zero e que o elemento inverso de cada número positivo (negativo) é o seu negativo (positivo).

Um conceito importante para este trabalho é o conceito de *isomorfismo*. Se cada um dos elementos de um grupo A possui um elemento correspondente em um outro grupo B tal que a tabela de multiplicação¹ seja preservada, então o grupo B é chamado isomórfico ao grupo A.

2.1.1 Grupos de Ponto e Grupos de Espaço

Em um grupo de ponto, todas as operações de simetria deixam um ponto sempre fixo, daí vem o seu nome. As operações de simetria para tal grupo grupo são:

¹Para um exemplo de uma tabela de multiplicação veja a Fig. 2.1.

- $E \implies$ Identidade;
- $C_n \implies$ Rotação de $\frac{2\pi}{n}$ em torno de um determinado eixo;
- $\sigma \implies$ Plano de reflexão (espelho);
- $i \implies$ Inversão (leva um vetor \vec{r} em $-\vec{r}$);
- $S_n \implies$ Rotação imprópria (Rotação de $\frac{2\pi}{n}$ seguida de uma reflexão por um plano horizontal);

Provavelmente, o modo mais fácil de compreender o que é um grupo de ponto é através de um exemplo. Usaremos um grupo simples, o grupo de ponto D_3 , como exemplo. Este grupo pode ser representado geometricamente por um triângulo e possui as seguintes operações de simetria (Fig. 2.1): identidade, que deixa o triângulo como está; duas rotações de $\frac{2\pi}{3}$ em torno de um eixo perpendicular ao triângulo; e rotações de π em torno de três eixos paralelos ao plano do triângulo.

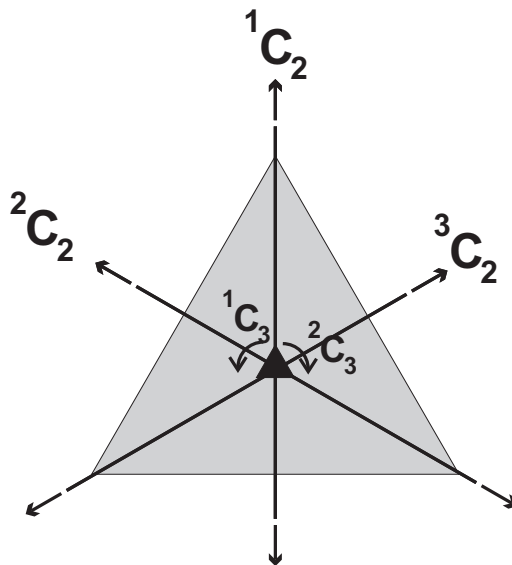


Figura 2.1: Imagem representativa do grupo de ponto D_3 com três eixos C_2 paralelos ao plano do triângulo, duas rotações C_3 em torno de um eixo perpendicular ao plano no triângulo e a identidade.

Como podemos perceber pela tabela de multiplicação 2.1, todas as quatro propriedades de um grupo são verdadeiras para este grupo de ponto.

Oper	E	1C_2	2C_2	3C_2	1C_3	2C_3
E	E	1C_2	2C_2	3C_2	1C_3	2C_3
1C_2	1C_2	E	1C_3	2C_3	2C_2	3C_2
2C_2	2C_2	2C_3	E	1C_3	3C_2	1C_2
3C_2	3C_2	1C_3	2C_3	E	1C_2	2C_2
1C_3	1C_3	3C_2	1C_2	2C_2	2C_3	E
2C_3	2C_3	2C_2	3C_2	1C_2	E	1C_3

Tabela 2.1: Tabela de multiplicação para o grupo de ponto D_3 .

2.1.1.1 Representações Irredutíveis e Tabela de Caracteres

É possível mostrar que as operações de um grupo podem ser representadas por matrizes quadradas de uma determinada dimensão. Se por uma transformação unitária pudermos fazer com que cada uma das matrizes que representam as operações de um grupo fiquem diagonal por blocos, temos uma representação chamada *reduzível*. Se não, a representação é chamada *irreduzível*. Portanto, uma representação irreduzível não pode ser expressa em função de representações de dimensão menor.

Como exemplo, colocaremos as matrizes das três representações irreduzíveis para as operações do grupo D_3 :

Representação	E	1C_2	2C_2
Γ_1	(1)	(1)	(1)
Γ'_1	(1)	(-1)	(-1)
Γ_2	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

Representação	3C_2	1C_3	2C_3
Γ_1	(1)	(1)	(1)
Γ'_1	(-1)	(1)	(1)
Γ_2	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

Chamaremos a matriz que representa uma operação A na representação Γ de $D^\Gamma(A)$. Podemos agora definir o caracter de uma operação A em uma representação como o traço da matriz $D^\Gamma(A)$. Portanto, temos uma tabela de caracteres para o grupo D_3 (Tab. 2.2).

D_3	E	1C_2	2C_2	3C_2	1C_3	2C_3	Funções Base
Γ_1	1	1	1	1	1	1	$(x^2 + y^2), z^2$
Γ'_1	1	-1	-1	-1	1	1	z, R_z
Γ_2	2	0	0	0	-1	-1	$\left. \begin{array}{l} (xz, yz) \\ (x^2 - y^2, xy) \end{array} \right\}, \left. \begin{array}{l} (x, y) \\ (R_x, R_y) \end{array} \right\}$

Tabela 2.2: Tabela de caracteres para o grupo D_3 .

Para cada representação irredutível temos algumas funções base, que se comportam de acordo com as características daquela representação. Estas funções base podem ser, por exemplo, lineares, como x, y ou z ; ou quadráticas, como x^2, xy ou $z^2 + y^2$.

Nos grupos de ponto não temos nenhuma translação como operação de simetria. Como foi dito, um ponto fica sempre fixo em todas as operações de simetria. Já nos grupos de espaço as translações estão inclusas. Portanto, para os grupos de espaço temos mais tipos de operações de simetria: números inteiros de translações dos vetores de translação; espelho de deslizamento, que é uma reflexão por um plano seguida de uma translação de um número fracionário dos vetores de translação; eixo-parafuso, que é uma rotação em torno de um eixo seguida de uma translação de um número fracionário dos vetores de translação. As duas últimas operações só existem em grupos chamados não-simórficos. Os grupos de espaço tratados nesta dissertação são simórficos, ou seja, *não* possuem operações com números fracionários dos vetores de translação.

Nos grupos de espaço simórficos podemos facilmente retirar as translações fazendo o chamado *grupo fator*. Para obtermos o grupo fator de um grupo, fazemos a “divisão” do grupo de espaço por um sub-grupo. No caso desta dissertação, faremos o grupo fator do grupo de espaço pelo sub-grupo das translações para chegarmos a um grupo de espaço que é isomórfico à um grupo de ponto.

2.1.2 Teoria de Grupos no Espaço Recíproco

Quando escolhermos um determinado auto-estado $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ do cristal, com exceção do ponto Γ ($\vec{k} = 0$), temos uma modulação da função base que é descrita pelo vetor \vec{k} com a inclusão de um fator de fase ($e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$), de acordo com o Teorema de Bloch². Esta modulação diminui a simetria do grupo de

²O Teorema de Bloch afirma que as soluções da eq. de Schrödinger, $\psi(\vec{r})$, para um potencial periódico podem ser escritas como o produto de uma onda plana ($e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$) com uma função com a periodicidade da rede: $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r})$.

vetor de onda e , obviamente, depende do vetor no espaço recíproco. Por este motivo, o grupo de vetor de onda de um determinado ponto no espaço recíproco é sempre um sub-grupo do grupo de vetor de onda do ponto Γ (ponto de mais alta simetria).

Para compreendermos como isto funciona na prática, iremos citar um exemplo. Na Fig. 2.2 (a), podemos visualizar as operações de simetria para o grupo de ponto D_{6h} : E , $2C_6$, $2C_3$, $3C_2$, $3C'_2$, i , σ_h , $2S_6$, $2S_3$, $3\sigma_d$ e $3\sigma_v$. Este grupo é representado por um hexágono e, como veremos mais a frente no capítulo 4, é o grupo de ponto que representa o ponto Γ do grafeno de uma única camada.

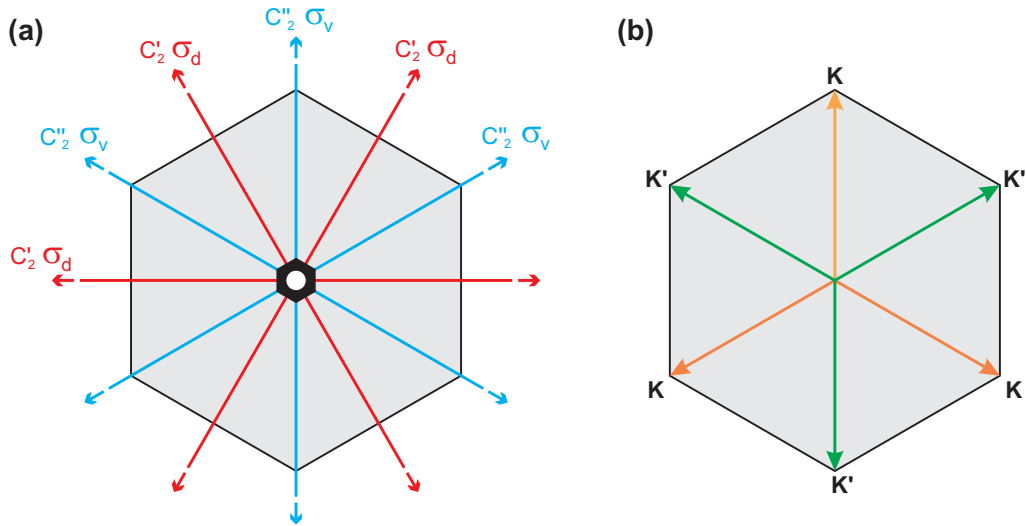


Figura 2.2: (a) Imagem representativa do grupo de ponto D_{6h} com suas operações de simetria: E , $2C_6$, $2C_3$, $3C_2$, $3C'_2$, i , σ_h , $2S_6$, $2S_3$, $3\sigma_d$ e $3\sigma_v$. (b) Imagem representativa da estrela de \vec{k} para o ponto na borda da Zona de Brillouin. Neste caso temos dois vetores na estrela de \vec{k} , o vetor que representa o ponto K e o que representa o ponto K' .

Quando, por exemplo, analisamos o ponto K , um dos vértices do hexágono, perdemos algumas operações de simetria. Podemos visualizar isto melhor quando traçamos o vetor \vec{k} que representa o ponto K na primeira zona de Brillouin e aplicamos as operações de simetria do grupo D_{6h} , isto é denominado a *estrela do grupo de vetor de onda*. Como podemos ver na Fig. 2.2 (b), na estrela do grupo de vetor de onda para um vetor na borda da Zona de Brillouin, temos dois vetores \vec{k} distintos: um representa o vetor do ponto K e o outro do ponto K' . Dizemos que temos dois vetores distintos na estrela de \vec{k} pois os pontos K e K' são pontos inequivalentes.

Denominamos o *grupo de vetor de onda* de um vetor \vec{k} , o grupo de operações que leva \vec{k} nele mesmo. Portanto, como pode ser visto na Fig. 2.2, o grupo de vetor de onda para o ponto K (ou K') é o grupo D_{3h} com operações: E , $2C_3$, $3C_2$, σ_h , $2S_3$ e $3\sigma_v$.

2.1.3 Representações de Equivalência

Chamamos *representação de equivalência* o conjunto de representações de simetria de um determinado grupo que “traduz matematicamente” as propriedades de simetria de um cristal.

As matrizes $D^{\Gamma^{eq}}(R)_{ij}$ da representação de equivalência são obtidas fazendo o elemento de matriz de duas autofunções do hamiltoniano com o operador de simetria P_R ³. Ou seja,

$$D^{\Gamma^{eq}}(R)_{ij} = \langle \psi_i | \hat{P}_R | \psi_j \rangle. \quad (2.1)$$

Para obtermos os caracteres devemos considerar os elementos na diagonal dessa matriz, pois só eles contarão quando fizermos o traço. Explicitamente, temos que o elemento de matriz da equação é 1 se a operação de simetria leva um sítio i em um sítio equivalente j , ou zero nos outros casos. Quando estamos fora do ponto Γ ($\vec{k} = 0$) devemos adicionar um fator de fase $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ nas autofunções.

Uma explicação mais detalhada sobre toda a teoria descrita aqui para grupos de ponto, espaço e grupos de vetor de onda, e uma lista das tabelas de caracteres com suas funções base para cada grupo pode ser encontrada na referência [42].

2.2 Primeiros Princípios: Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

O problema de determinar as propriedades físicas de um sólido ou molécula é bastante complexo. Para resolvê-lo, sabemos que devemos utilizar conceitos de mecânica quântica. Porém, devido ao fato de que na maioria das vezes os sistemas a serem estudados envolvem um número muito grande de átomos, é inviável resolver o problema utilizando a abordagem padrão pela resolução da equação de Schrödinger. Por este motivo diversos métodos e abordagens foram desenvolvidos: a teoria de Hartree-Fock [45, 46] foi feita para transformar o problema de N corpos em N problemas de um corpo;

³O grupo de operadores de simetria \hat{P}_R que deixam o hamiltoniano invariante são operações de simetria do sistema e os P_R comutam com o hamiltoniano.

o método da dinâmica molecular clássica[47] utiliza potenciais empíricos e move os átomos de acordo com as leis de Newton. Mas provavelmente um dos métodos mais bem sucedidos e mais utilizados para a solução do problema de muitos elétrons é aquele que se baseia em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [48] na década de 1960 e em uma abordagem estabelecida por Kohn e Sham [49] no ano posterior. Este é o método da Teoria do Funcional da Densidade. Por seu desenvolvimento, W. Kohn recebeu o prêmio Nobel de química em 1998.

Neste capítulo utilizaremos unidades atômicas: $\hbar = m_e = e = \frac{4\pi}{\epsilon_0} = 1$, onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , ϵ_0 é a permissividade do vácuo, m_e é a massa do elétron e e a sua carga.

2.2.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT - do inglês *Density Functional Theory*) se baseia em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [48]. Os dois teoremas e seus corolários são os seguintes:

Teorema I: *Para todo sistema de partículas interagentes sujeitas a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, o potencial $V_{ext}(\vec{r})$ é determinado unicamente, exceto por uma constante, pela densidade de partículas no estado fundamental $n_0(\vec{r})$.*

Corolário I: *Como o hamiltoniano pode ser totalmente determinado, a menos de uma constante, as funções de onda de muitos corpos para todos os estados podem ser determinadas. Portanto todas as propriedades do sistema são totalmente determinadas dada apenas a densidade no estado fundamental $n_0(\vec{r})$.*

Teorema II: *Um funcional universal da densidade $n(\vec{r})$ para a energia $E[n]$ pode ser definido e é válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Para um determinado $V_{ext}(\vec{r})$, o valor exato da energia do estado fundamental do sistema é o mínimo global deste funcional e a densidade $n(\vec{r})$ que minimiza o funcional é a densidade exata do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.*

Corolário II: *O funcional $E[n]$ é suficiente para determinar a energia e densidade do estado fundamental. Porém, para estados excitados, devemos utilizar outros meios.*

Como a prova destes teoremas já foi feita em diversos trabalhos disponíveis na literatura [45, 46, 50], elas não serão descritas aqui.

A elaboração destes teoremas foi um passo gigantesco para a solução do problema de muitos elétrons, pois, em princípio, podemos resolvê-lo de modo exato. Outra consequência do teorema é que, ao invés de lidarmos com $3N$ variáveis (x , y e z de cada um dos N elétrons) temos agora 3 variáveis (x , y e z da densidade eletrônica).

2.2.2 A Equação de Kohn-Sham

No ano de 1965, Kohn e Sham [49] utilizaram os teoremas de Hohenberg-Kohn e um ansatz para implementar um método de solução do problema de muitos elétrons. O ansatz de Kohn-Sham assume que pode-se trocar o problema de muitas partículas interagentes por outro de um sistema de partículas não-interagentes, tal que a densidade do estado fundamental de ambos são iguais.

Portanto iremos assumir:

1. A densidade exata do estado fundamental pode ser representada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não-interagentes (chamada de *non-interacting-V-representability*). Apesar do fato de não existirem provas rigorosas desta afirmação para sistemas reais, seguiremos assumindo a sua validade.
2. O hamiltoniano auxiliar é escolhido de modo que contenha o operador cinético e um potencial efetivo *local* $V_{ef}^\sigma(\vec{r})$ atuando em um elétron de spin σ em \vec{r} .

A forma local não é essencial, o trabalho de Kohn-Sham original propunha também uma abordagem do tipo Hartree-Fock com um operador não-local. Apesar deste fato, a utilização de um potencial local é uma simplificação bastante útil.

As hipóteses (1) e (2) acima implicam nas seguintes expressões para a densidade eletrônica, $n(\vec{r})$, e para o hamiltoniano do sistema auxiliar, \hat{H}_{aux}^σ :

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} n(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2, \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_{aux}^{\sigma} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\sigma}(\vec{r}). \quad (2.3)$$

Para conhecer o potencial efetivo, procuramos uma expressão para o funcional energia $E[n]$. Começamos com a energia cinética do sistema de partículas não-interagentes, escrita como:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \int |\nabla \psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2 d^3r. \quad (2.4)$$

Em seguida, definimos a energia coulombiana média entre os elétrons (energia de Hartree) como:

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (2.5)$$

Utilizaremos a aproximação de Bohr-Oppenheimer, na qual assumimos que o movimento dos núcleos é muito mais lento do que o movimento dos elétrons. Desta forma, podemos desacoplar os movimentos dos elétrons e dos núcleos. Podemos então desprezar a energia cinética dos núcleos e o termo de interação de Coulomb para os núcleos se torna uma constante (E_{II}).

Chegamos assim, a uma expressão para o funcional da energia do estado fundamental $E_{KS}[n]$:

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + E_{Hartree}[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + E_{II} + E_{XC}[n], \quad (2.6)$$

onde $V_{ext}(\vec{r})$ é um potencial externo devido aos núcleos e outros campos externos (assumimos que este termo é independente do spin) e E_{II} é a energia de interação entre os núcleos.

O último termo da equação 2.6 é chamado de energia de troca e correlação (*exchange-correlation energy*). É neste termo que incluiremos as contribuições devido à interação das partículas, como a diferença entre a energia cinética real T e a não interagente T_S .

Para chegarmos nas equações que descrevem o estado fundamental do sistema, devemos aplicar o princípio variacional, minimizando a energia com a restrição de que o número de partículas seja fixo. Portanto temos a equação $\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n} = 0$ com a restrição $\int n(\vec{r})d^3r = N$. Este é um problema equivalente a encontrar o extremo do funcional de Lagrange $L[n]$ com a introdução dos multiplicadores de Lagrange ϵ_i . $L[n]$ é dado por:

$$L[n] = E_{KS} - \mu \left(\int n(\vec{r})d^3r - N \right). \quad (2.7)$$

Devemos calcular $\frac{\delta L[n]}{\delta n} = 0$ com E_{KS} dada pela equação 2.6.

A derivada funcional de um funcional $F[\rho] = \int f(\rho) d^3r$ é dada por: $\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho}$. Temos que:

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n} = \mu \frac{\delta F[n]}{\delta n} \quad (2.8)$$

onde $F[n] = \int n(\vec{r}) d^3r$.

Sabendo que:

$$\frac{\delta T_S}{\delta n} = \frac{\delta T_S}{\delta \psi^*} \frac{\delta \psi^*}{\delta n} = -\frac{1}{\psi} \frac{\nabla^2}{2} \psi, \quad (2.9)$$

e

$$\frac{\delta E_{ext}}{\delta n} = \frac{\partial}{\partial n} (V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r})) = V_{ext}(\vec{r}). \quad (2.10)$$

Portanto, fazendo a derivada funcional de 2.6 utilizando 2.9 e 2.10 e utilizando o resultado em 2.8, temos:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\psi_i^\sigma} \frac{\nabla^2}{2} \psi_i^\sigma + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} &= \epsilon_i^\sigma \\ -\frac{\nabla^2}{2} \psi_i^\sigma + V_{KS}^\sigma \psi_i^\sigma &= \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma \end{aligned}$$

Definindo:

$$V_{KS}^\sigma \equiv V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{XC}^\sigma(\vec{r}), \quad (2.11)$$

Com:

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n}$$

e

$$V_{XC}^\sigma(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n}.$$

$$H_{KS}^\sigma \equiv -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\vec{r}). \quad (2.12)$$

Temos então:

$$H_{KS}^\sigma \psi_i^\sigma = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma. \quad (2.13)$$

A equação 2.13 acima é a chamada **equação de Kohn-Sham**. A solução para esta equação é teoricamente exata para o problema de muitos elétrons. Porém, na grande maioria das vezes não conhecemos a forma real

do termo $V_{XC}^\sigma(\vec{r})$ que leva em conta as interações de troca e correlação dos elétrons. Por este motivo, utilizamos aproximações para este termo e são estas aproximações que influenciarão a precisão do cálculo.

Vale notar que o potencial de Kohn-Sham (KS) V_{KS}^σ depende da densidade n , que por sua vez, depende de V_{KS}^σ . A solução da equação 2.13 deve ser obtida através de um cálculo autoconsistente. O fluxograma da Fig. 2.3 exemplifica um cálculo autoconsistente para a obtenção das propriedades físicas de um sistema utilizando este método.

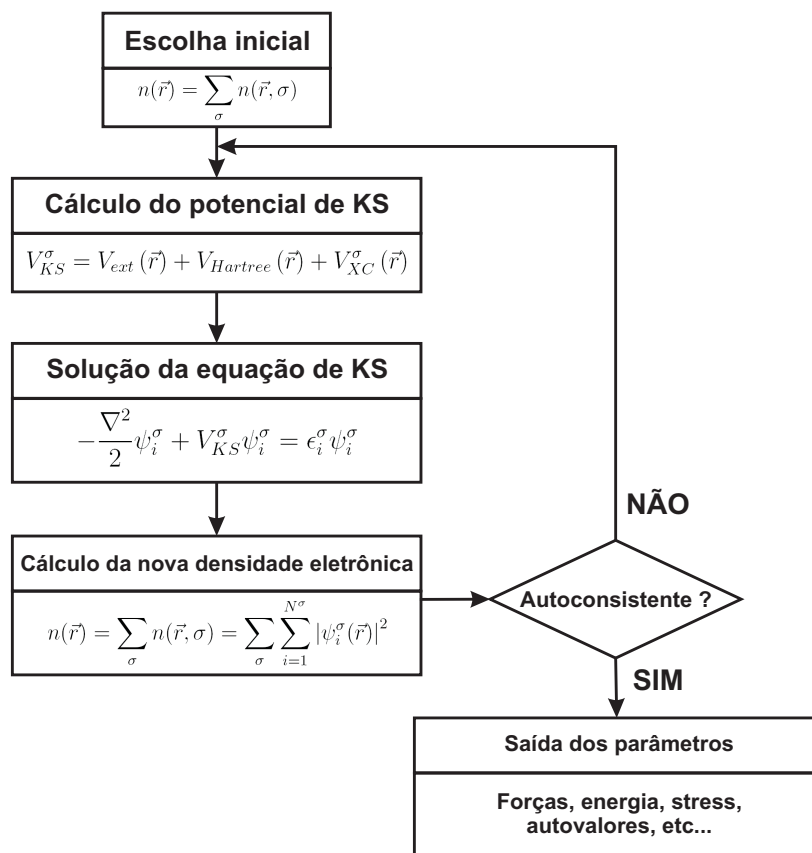


Figura 2.3: Exemplo de um fluxograma para a solução autoconsistente da equação de Kohn-Sham.

2.2.3 O Funcional de Troca-Correlação

As aproximações que fazemos para o termo de troca-correlação são muito importantes e são elas que determinam a precisão do cálculo a ser feito. Nesta seção falaremos um pouco sobre duas das principais aproximações

utilizadas: a Aproximação de Densidade Local (LDA - do inglês *Local Density Approximation*) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA - do inglês *General Gradient Approximation*).

Na aproximação LDA assume-se que a energia de troca-correlação por elétron no ponto \vec{r} , $\epsilon_{XC}(n(\vec{r}))$, é igual à energia de troca-correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons de mesma densidade $n(\vec{r})$ em \vec{r} . Isso nos leva à seguinte expressão para o funcional de troca e correlação:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int (\epsilon_{XC}^h(n(\vec{r}))) n(\vec{r}) d^3r, \quad (2.14)$$

A aproximação LDA é boa para densidades eletrônicas que variam lentamente, já que ignoramos correções devido à inhomogeneidades da densidade eletrônica nos pontos vizinhos a \vec{r} .

Utilizando a equação 2.14:

$$\frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta n} = \frac{d}{dn} (\epsilon_{XC}^h(n)n(\vec{r})) \equiv \mu_{XC}^{LDA}. \quad (2.15)$$

Utilizando a equação 2.15 em 2.13, temos:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + \mu_{XC}^{LDA} \right] \psi_i^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}). \quad (2.16)$$

A energia de troca-correlação por elétron $\epsilon_{XC}(n(\vec{r}))$ é obtida a partir de cálculos de Monte Carlo [51] em um volume finito com condições periódicas de contorno, e a energia por elétron é então extrapolada para um volume infinito.

Para melhorar a aproximação de densidade local, podemos utilizar uma função que não dependa apenas da densidade local $n(\vec{r})$, mas também do seu gradiente $\vec{\nabla}n(\vec{r})$:

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})) d^3r. \quad (2.17)$$

Esta aproximação é a chamada aproximação do gradiente generalizado (GGA). A função $f(n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r}))$ é escolhida a partir de um ansatz feito através da análise do comportamento da energia ϵ_{XC} em situações particulares. Uma das propostas mais utilizadas para o termo E_{XC}^{GGA} é a parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), e está descrita cuidadosamente nas referências [51, 52].

2.2.4 Pseudo-potenciais de Norma Conservada

Um dos problemas do método de cálculo utilizando o DFT é o seu alto custo computacional. Uma maneira extremamente bem sucedida de contornar este problema é substituir o potencial iônico do núcleo e dos elétrons de caroço dos átomos por um *pseudo-potencial* atômico e tratar explicitamente apenas os elétrons de valência [53, 54]. Ao utilizar este método de pseudo-potenciais, o cálculo de estrutura eletrônica é bastante simplificado.

Esta idéia se baseia no fato de que os elétrons mais internos dos átomos, os elétrons de caroço, são quimicamente inertes, não participam de ligações químicas e suas funções de onda praticamente não se alteram quando os átomos são colocados em outro ambiente químico.

Para que o pseudo-potencial calculado para um determinado átomo possa ser utilizado em diferentes ambientes químicos (transferibilidade), devemos obedecer quatro condições:

1. Os autovalores ϵ_i obtidos para os estados de valência atômicos devem ser *por construção* idênticos aos autovalores ϵ_i^{ps} obtidos com o pseudo-potencial;

$$\epsilon_i^{ps} = \epsilon_i$$

2. As autofunções relativas à solução exata e a solução obtida com o pseudo-potencial devem ser iguais a partir de um raio de corte r_c ;

$$\psi_i^{ps}(\vec{r}) = \psi_i(\vec{r}) \quad \vec{r} > \vec{r}_c$$

3. As integrais de 0 a r , com $r > r_c$, das densidades de carga da solução exata devem ser iguais às das soluções obtidas com o uso do pseudo-potencial;

$$\int_0^r |\psi_i(r)|^2 dr = \int_0^r |\psi_i^{ps}(r)|^2 dr \quad r > r_c$$

4. A derivada logarítmica da pseudo-função deve convergir para a da “função de onda exata” para $r > r_c$;

$$2\pi \left[(r\psi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln\psi \right]_R = 4\pi \int_0^R |\psi|^2 dr \quad r > r_c.$$

A terceira condição é a chamada conservação da norma. A quarta condição assegura que o pseudo-potencial reproduz o comportamento das propriedades de espalhamento em função da energia, até primeira ordem na energia. Isto vem da teoria de espalhamento, que diz que o efeito do

potencial na função de onda é o de mudar a fase da onda incidente. Esta mudança de fase está relacionada com a derivada logarítmica da função de onda.

De fato, se as duas primeiras condições são satisfeitas, é possível mostrar que as duas últimas também são satisfeitas.

Para $r < r_c$, altera-se a função de onda para que esta não possua nós ou singularidades. Podemos fazer algo do tipo:

$$\psi_l^{ps} = \begin{cases} r^l e^{p(r)}, & r < r_c \\ \psi_l(r), & r > r_c, \end{cases} \quad (2.18)$$

com $p(r) = \sum_{i=0}^n a_i r^i$, onde a_i são constantes ajustadas de modo que as pseudo-funções tenham as propriedades 1-4, que as pseudo-funções não tenham nós nem singularidades e sejam contínuas, assim como suas derivadas primeira e segunda.

Há uma certa flexibilidade para a obtenção das pseudo-funções para $r < r_c$. Isto pode ser explorado de modo a otimizar a convergência de pseudo-potenciais para bases de interesse. Um pseudo-potencial “ótimo” é aquele que minimiza o número de funções base necessárias para encontrar a meta desejada e mantenha uma boa transferibilidade.

A obtenção do pseudo-potencial para um determinado átomo é feita a partir de um cálculo *ab-initio*. Resolvemos auto-consistentemente a equação de Dirac com o potencial dado pela teoria da densidade local e uma dada expressão para a energia de troca-correlação, obtendo o potencial auto-consistente, as autofunções e os seus respectivos autovalores.

O pseudo-potencial é obtido através da parte radial da equação de Kohn-Sham para o íon livre:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps} \right] \psi_l^{ps}(r) &= \epsilon_l \psi_l^{ps}(r) \\ \Rightarrow V_l^{ps}(r) &= \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2 \psi_l^{ps}(r)}{dr^2} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Subtraindo de V_l^{ps} a contribuição da densidade de carga de valência n_v para o potencial de Hartree e de troca-correlação, temos o potencial iônico dado por:

$$V^{ion}(\vec{r}) = V^{ps} - \int \frac{n_v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' - \frac{\delta E_{XC}[n_v]}{\delta n_v}. \quad (2.20)$$

Podemos dividir a equação 2.20 em uma parte local e uma parte não-local. A parte local é coulombiana, independente de l e de longo alcance,

enquanto a parte não-local é de curto alcance e dependente de l . Portanto temos:

$$V^{ion}(\vec{r}) = V_{ion}^{LOC}(\vec{r}) + \sum_l V_l^{NLOC,KB}, \quad (2.21)$$

com

$$V_l^{NLOC,KB}(\vec{r}) = \frac{|V_l^{NLOC}(\vec{r})\varphi_l^{ps}(\vec{r})\rangle \langle \varphi_l^{ps}(\vec{r})|V_l^{NLOC}(\vec{r})|}{\langle \varphi_l^{ps}(\vec{r})|V_l^{NLOC}(\vec{r})|\varphi_l^{ps}(\vec{r})\rangle}, \quad (2.22)$$

onde $V_l^{NLOC}(\vec{r})$ é o termo não-local da equação 2.20 [55] e $\varphi_l^{ps}(\vec{r})$ é a pseudo-função de onda para a qual $V_l^{NLOC}(\vec{r})$ foi calculado.

2.2.5 O Cálculo da Energia Total

A energia total é obtida manipulando-se as equações 2.6 e 2.13 e utilizando 2.15:

$$E_T = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int n(\vec{r}) [\epsilon_{XC}(n(\vec{r})) - \mu_{XC}(n(\vec{r}))] d^3r + \frac{1}{2} \sum_{l,l'} \frac{Z_l Z_{l'}}{|\vec{R} - \vec{R}'|}. \quad (2.23)$$

O último termo, o termo de interação coulombiana entre dois núcleos de cargas Z_l e $Z_{l'}$ em \vec{R} e \vec{R}' respectivamente, é um termo de longo alcance e por este motivo devemos evitar o seu cálculo direto. Uma saída é a soma e subtração da energia eletrostática da densidade de referência $n_0(\vec{r})$:

$$E_T = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int n(\vec{r}) [\epsilon_{XC}(n(\vec{r})) - \mu_{XC}(n(\vec{r}))] d^3r + \frac{1}{2} \int V_H^0 n_0(\vec{r}) d^3r + \left[\frac{1}{2} \sum_{l,l'} \frac{Z_l Z_{l'}}{|\vec{R} - \vec{R}'|} - \frac{1}{2} \int V_H^0 n_0(\vec{r}) d^3r \right]. \quad (2.24)$$

Esta densidade de referência $n_0(\vec{r})$ é a densidade eletrônica dos elétrons de valência para um átomo livre. O termo entre colchetes então se torna muito pequeno para distâncias grandes.

2.2.6 O Teorema de Hellman-Feynman e o Cálculo das Forças

Seja um operado hermitiano $H(\lambda)$ dependente de um parâmetro λ e com autofunções normalizadas $|\psi(\lambda)\rangle$ com autovalor $E(\lambda)$. O Teorema de Hellman-Feynman diz que:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle. \quad (2.25)$$

Não iremos provar este teorema aqui. A sua prova detalhada pode ser encontrada nas referências [45, 56].

Iremos aplicar o teorema da equação 2.25 para calcularmos as forças nos núcleos. Sabemos a força em um núcleo i é dada pelo gradiente da energia total. Sendo λ uma das coordenadas do núcleo i , a força neste núcleo na direção de λ pode ser calculada utilizando a equação 2.25:

$$F_\lambda = -\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle \psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle. \quad (2.26)$$

Podemos perceber que o cálculo das forças nos átomos envolve a avaliação dos elementos de matriz da derivada do hamiltoniano. Devido ao fato de que as funções base são centradas nos átomos, devemos ter um outro termo na equação 2.26 que corresponde à derivada dos membros da base em relação às posições dos núcleos. Esta é a chamada correção de Pullay. Como no nosso caso as forças são calculadas diretamente do gradiente da energia, seu cálculo envolve a avaliação de derivadas dos elementos de matriz, e não os elementos de matriz das derivadas. Portanto a correção de Pullay é levada em conta automaticamente.

Técnicas Experimentais

Neste capítulo iremos fazer uma pequena introdução aos principais métodos experimentais utilizados nesta dissertação. Começaremos pela microscopia de varredura por sonda, sua montagem experimental e dois dos principais modos de operação; em seguida descreveremos um pouco das propriedades e funcionamento de um transistor de efeito de campo baseado em grafeno; e finalmente as técnicas de fabricação das amostras utilizadas.

3.1 Microscopia de Varredura por Sonda

A microscopia de varredura por sonda (SPM - do inglês *Scanning Probe Microscopy*) é uma técnica experimental relativamente nova, data dos meados da década de 1980 e início da década de 1990, e vem sendo cada vez mais utilizada graças à sua capacidade de caracterizar e manipular materiais em escala nanométrica.

Em todas as técnicas de SPM temos uma sonda que interage com a superfície de uma amostra e, através do monitoramento desta interação, podemos determinar algumas propriedades morfológicas, químicas e estruturais da amostra. O que determina o modo de operação do microscópio é a natureza da interação sonda-amostra em conjunto com o método de monitoramento. Nesta seção iremos revisar dois principais modos de operação: a microscopia de força atômica (AFM) e a espectroscopia de força.

Para uma descrição mais detalhada dos métodos e conceitos aqui presentes, além de outros métodos, o leitor é recomendado a estudar as referências [57, 58, 59].

3.1.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

No modo de operação da microscopia de força atômica (AFM - do inglês *Atomic Force Microscopy*), a deflexão (modo contato) ou amplitude de oscilação (modo contato-intermitente, ou *tapping*) da sonda é mantida constante e a distância amostra-sonda é variada. Esta distância é monitorada em função da posição da sonda na amostra. Desta forma, obtemos uma imagem topográfica da superfície.

A força da interação entre a sonda e a amostra pode ser modelada por uma curva do tipo Lennard-Jones, $F(z) = C \left[-\left(\frac{A}{z}\right)^2 + \left(\frac{B}{z}\right)^8 \right]$, onde A, B e C são constantes e z é a distância sonda-amostra. Um esboço da curva de $F \times z$ para a interação entre a sonda e a amostra pode ser visto na Fig. 3.1.

Podemos perceber pela Fig. 3.1 que temos regiões de operação distintas. Os modos de operação que utilizam uma força repulsiva ($F > 0$) são chamados de modos estáticos. Já os que utilizam uma força atrativa ($F < 0$) são os modos dinâmicos.

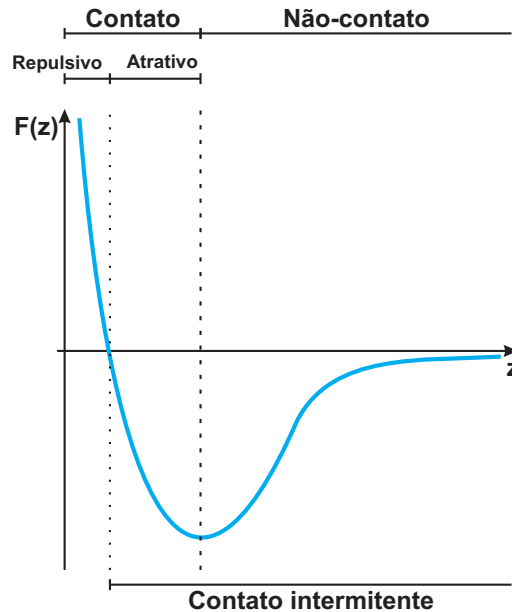


Figura 3.1: Esboço da curva de Força *versus* distância z sonda-amostra para a interação entre uma sonda de AFM e uma amostra. A figura mostra também os regimes de operação do AFM.

Os dois principais modos de operação do AFM são o modo contato (estático) e o modo contato-intermitente ou *tapping* (dinâmico). No modo

contato a sonda sofre uma força repulsiva que é mantida constante durante a varredura da sonda sobre a amostra. Monitorando a distância sonda-amostra (S-A) z durante a varredura, temos então um mapa topográfico da superfície. Este é um modo de operação de grande resolução, já que a distância S-A é bastante pequena. Porém, devido à camada de contaminação que normalmente se encontra sobre a superfície da amostra (Fig. 3.2) e à grande força de interação S-A, os dados podem sofrer alterações devido à soma da força capilar ou deformações da sonda e/ou da amostra.

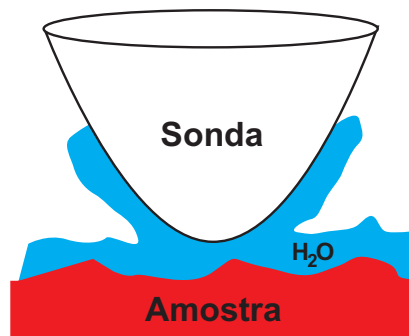


Figura 3.2: Esquema da sonda (preto) sobre a superfície de uma amostra (vermelho). Em azul temos a camada de contaminação, que é em grande parte constituída de água devido à umidade do ambiente.

No modo contato-intermitente, a energia de oscilação da sonda é mantida constante e a distância S-A é monitorada durante a varredura da sonda sobre a superfície. Deste modo, obtemos um mapa topográfico da amostra. Este é um modo de operação que utiliza uma grande distância entre a sonda e a amostra (normalmente $20nm < z < 100nm$) e, por este motivo, ele evita problemas relacionados à força de capilaridade (camada de contaminação) e não danifica a amostra se bem controlado.

A implementação experimental do AFM está ilustrada na Fig. 3.3. Nela temos uma sonda com uma cobertura refletora que varre a superfície de uma amostra. Um laser é direcionado para as “costas” da sonda e é refletido pelo filme metálico que a cobre, e em seguida por um espelho, atingindo finalmente um fotodetector. O fotodetector é dividido em quatro quadrantes como uma cruz, dois superiores e dois inferiores. Desta forma, podemos monitorar a deflexão da sonda pelo deslocamento vertical do feixe laser, e a torção da sonda pelo seu deslocamento horizontal.

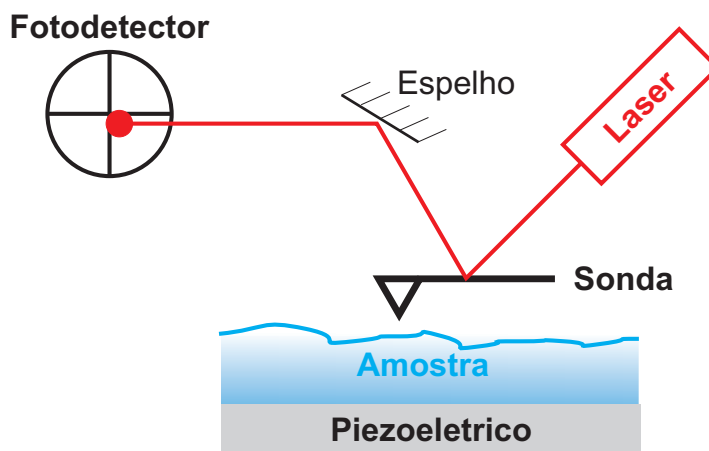


Figura 3.3: Implementação experimental do AFM. Vide texto para uma explicação detalhada.

3.1.2 Espectroscopia de Força

A técnica de espectroscopia de força (FS) ou curvas de força, ganhou bastante popularidade na década de 1990, pois podemos analisar precisa e localmente as características mecânicas de uma amostra. Além disso, temos a aplicação da técnica de FS em diversas áreas da ciência, tanto na física, química e engenharia, quanto na biologia.

Uma curva de força é obtida aplicando-se uma força (ou carga) à uma sonda de microscopia de força atômica (AFM) perpendicular à superfície da amostra e monitorando a sua deflexão. O deslocamento da sonda é feito pelo piezoeletrico do eixo “z”¹ do *scanner* e o monitoramento da deflexão é feito pelo fotodetector. Sabendo que a deflexão da alavanca corresponde a uma força aplicada (como em uma mola), temos uma curva de Força “F” versus Deslocamento “z”.

Um gráfico típico de espectroscopia de força contém duas curvas (Fig. 3.4 (a)), uma relativa à extensão (azul) e outra à retração do piezoeletrico (vermelho).

Na Fig. 3.4 (b) temos uma representação da sonda e da amostra durante a retração do piezoeletrico (ponto 3 da Fig. 3.4(a)). Devido à camada de contaminação (em azul claro) a força sonda-amostra (S-A) é direcionada para baixo, causando uma deflexão negativa da alavanca. Esta força de interação S-A pode ser quantificada utilizando uma curva de força, como veremos abaixo.

¹O piezoeletrico do eixo z pode estar tanto abaixo da amostra quanto acima da sonda, causando assim o movimento em z .

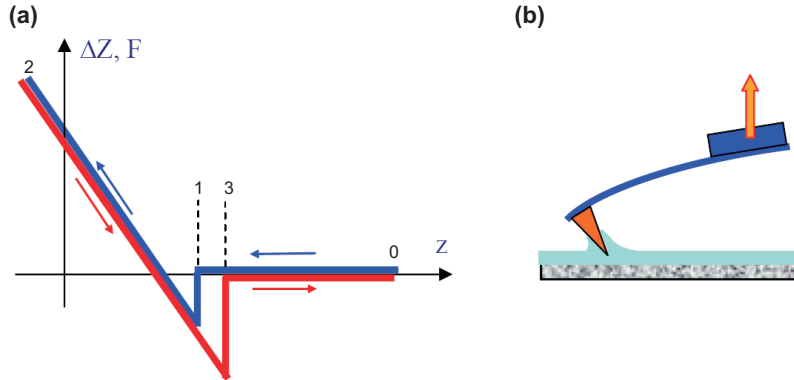


Figura 3.4: (a) Esquema de uma curva de força típica mostrando a curva referente à extensão e retração do piezoelétrico em azul e vermelho respectivamente. (b) Esquema da interação de uma sonda com a camada de contaminação da amostra. Figura adaptada da referência [58].

Analisando a Fig. 3.4 (a), podemos perceber que a curva de força pode ser dividida em algumas regiões. Vamos analisar cada região e os pontos assinalados.

Região 0-1: Nesta região da curva a sonda ainda está acima da amostra. Como não há contato não há deflexão.

Ponto 1: Neste ponto as forças atrativas da interação sonda-amostra (S-A) fazem com que a sonda entre em contato abruptamente, este processo é chamado “jump to contact”. Isto acontece quando o gradiente das forças atrativas S-A é maior do que a constante de mola da alavanca utilizada, ou seja, $\frac{\partial F_{SA}}{\partial z} \geq k$.

Região 1-2: A sonda de AFM entra em contato com a amostra e a medida que o piezoelétrico se estende, a sonda é pressionada sobre a amostra. Em um caso geral, temos duas coisas acontecendo: a deflexão da alavanca medida pelo fotodetector e a deformação da amostra e da sonda.

Ponto 2: Ponto de maior força (ou carga).

Região 2-3: Esta região corresponde à retração do piezoelétrico. Dependendo da histerese da deformação do piezoelétrico e da amostra, a curva de volta (retração) pode ter uma inclinação um pouco diferente da curva de ida (extensão), trecho 1-2.

Ponto 3: Este é o ponto de maior deslocamento negativo da alavanca. Analisando este ponto, podemos obter a magnitude das forças de adesão S-A. Esta força de adesão tem como uma de suas origens a interação da sonda com a camada de contaminação na superfície da amostra e normalmente depende da hidrofobicidade da amostra. A transição abrupta (“snap out”)

acontece quando $\frac{\partial F_{SA}}{\partial z} \leq k$.

Região 3-0: Nesta região a sonda já não está mais em contato com a amostra. Como não há mais interação S-A, não temos uma deflexão da sonda.

Vale salientar que a força obtida para um valor de *setpoint* qualquer é dada pela soma da força repulsiva com a força atrativa. Ou seja, a força atrativa da interação S-A está sempre presente.

Para transformarmos uma curva de deflexão *versus* deslocamento em uma curva de força *versus* deslocamento, utilizamos a equação:

$$F = k \cdot s \cdot \Delta x \quad (3.1)$$

onde F é a força, k é a constante de mola da alavanca para um deslocamento em z, s é a sensibilidade do conjunto sonda-fotodetector medido em $nm(nA)^{-1}$ e Δx é a deflexão da alavanca medida no fotodetector em nA.

Considerando que durante o processo de obtenção das curvas de força a sonda e a amostra se deformam pouco, podemos obter o valor da sensibilidade através da inclinação da curva na região em que a sonda está em contato com a amostra (regiões 1-2 ou 2-3 na figura 3.4).

Avaliando a Pressão

Para avaliar a pressão que a ponta da sonda exerce sobre a amostra devemos primeiramente estimar o valor da constante de mola “k” da alavanca. Esta estimativa pode ser feita com grande precisão utilizando apenas o módulo de Young, uma curva de ressonância e as dimensões planares (largura e comprimento) da alavanca através da teoria descrita por Sader e colaboradores [60, 61]. Como a sua largura e comprimento são bastante padronizados e fornecidos com grande precisão pelo fabricante das sondas, diferentemente da espessura da mesma, este é um método bastante preciso para a obtenção da constante de mola “k” da alavanca. O método proposto por Sader e colaboradores está implementado na forma de um script no programa NOVA[®] que foi utilizado para a obtenção e tratamento dos dados obtidos por SPM.

Após a obtenção da constante de mola, devemos saber a sensibilidade “s” do conjunto sonda-fotodetector. Podemos obter o valor de s através da inclinação da região linear de uma curva de força em uma região dura da amostra.

Sabendo os valores de k e s podemos estimar a força aplicada pela sonda dado um certo *setpoint* Δx através da eq. 3.1.

Para definir a pressão aplicada pela sonda na amostra devemos estimar a área de contato. Para tal, iremos supor que a ponta da sonda se aproxima

de uma esfera de raio R e que a profundidade h que a sonda penetra na amostra é muito menor do que o raio da sonda, ou seja, $h \ll R$.

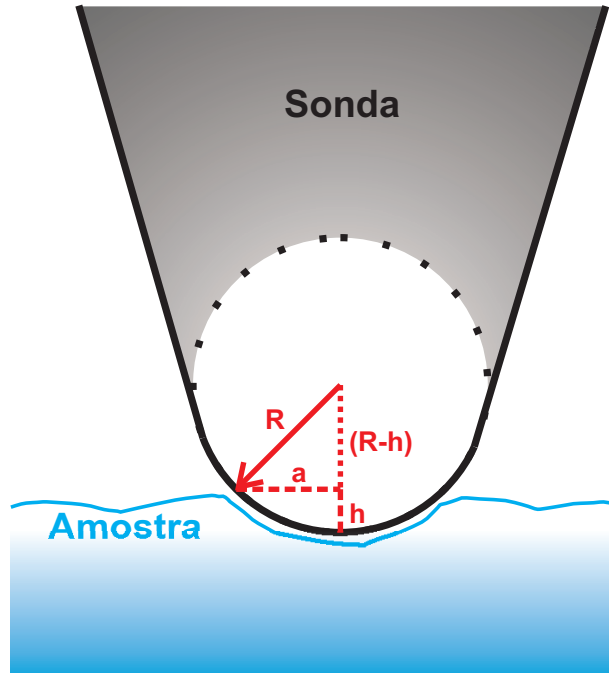


Figura 3.5: Ilustração de como a sonda penetra na amostra indicando o raio da sonda R e a distância h de penetração.

Temos, analisando a Fig. 3.5:

$$R^2 = a^2 + (R - h)^2 \quad \Rightarrow \quad a = \sqrt{R^2 - (R - h)^2}$$

$$a = \sqrt{R^2 - R^2 + 2Rh - h^2} \quad \Rightarrow \quad a = \sqrt{2Rh - h^2}$$

Supondo $h \ll R$, podemos escrever:

$$a \approx \sqrt{2Rh} \quad (3.2)$$

Aproximando a área A de contato da sonda por $A = \pi a^2$, temos então, utilizando a eq. 3.2, que a área A em função do raio R da sonda e da distância de penetração h é dada por:

$$A = 2\pi Rh \quad (3.3)$$

Portanto, como a pressão P é definida pela razão da força pela área de contato ($P = \frac{F}{A}$), utilizando as equações 3.1 e 3.3:

$$P = \frac{k \cdot s \cdot \Delta x}{2\pi \cdot R \cdot h} \quad (3.4)$$

Utilizando valores típicos de uma sonda “macia” (sonda μ Masch CSC-37/Cr-Au/50) para as variáveis da eq. 3.4: $k = 0.5$ nN/nm; $s = 40$ nm/nA; $\Delta x = 20$ nA; $R = 50$ nm; $h = 1$ nm; temos:

$$P \approx 1.27 \text{ GPa}$$

Para uma sonda “dura” (sonda NT-MDT DCP-20): $k = 50$ nN/nm; $s = 20$ nm/nA; $\Delta x = 6$ nA; $R = 60$ nm; $h = 1$ nm; temos:

$$P \approx 15.91 \text{ GPa}$$

Vale lembrar que estes valores são aproximados e que podemos fazer uma pressão maior ou menor ajustando, por exemplo, o valor de *setpoint*.

3.2 Graphene-FET

O transistor de efeito de campo baseado em grafeno (*graphene-FET*) possui um modo de operação e uma arquitetura bastante parecidas com as do transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*MOSFET*). Os elétrons são injetados a partir de um contato chamado *Source*, ou Fonte, e retirados por outro contato chamado *Drain*, ou Dreno, no caso de buracos temos o inverso. A corrente elétrica que passa pelo dispositivo pode ser modulada através da aplicação de um campo elétrico. O campo elétrico é aplicado através de uma tensão de porta (*Gate*), V_g . Esta tensão de porta é aplicada entre um contato do grafeno, usualmente o *Source*, e um outro contato que fica separado do grafeno por um isolante, normalmente constituído de óxido de silício (SiO_2).

Neste trabalho foi adotada a arquitetura de *back-gate*, onde o óxido isolante e o contato do *gate* ficam por baixo do dispositivo, aplicando um potencial em toda a parte inferior do substrato. Um esquema dos dispositivos utilizados pode ser visto na Fig. 3.6 (a).

Talvez a curva mais aparente na literatura nos trabalhos de transporte em dispositivos de grafeno seja a curva de corrente (I), condutividade (σ) ou resistividade (ρ) *versus* voltagem de *gate* (V_g) que mostra o transporte ambipolar (por buracos e elétrons) para o dispositivo. Um esboço de uma curva de $\sigma \times V_g$ está mostrada na Fig. 3.6 (b).

No caso em que não há campo elétrico aplicado e não há nenhuma dopagem ou transferência de carga para o grafeno, o nível de Fermi fica

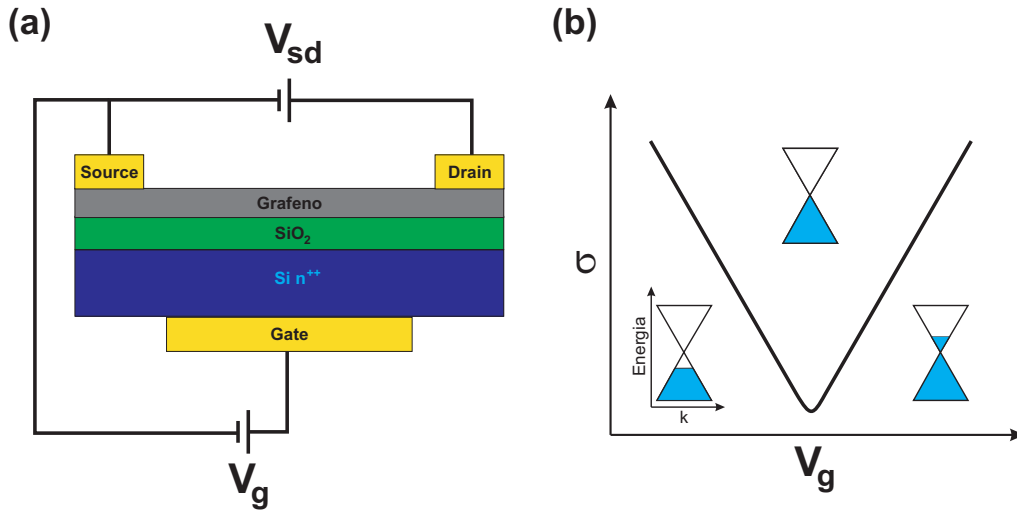


Figura 3.6: (a) Esquema de um dispositivo *graphene-FET*. V_{sd} é a tensão aplicada entre fonte e dreno (*source* e *drain*) e V_g é a tensão de porta (*gate*). (b) Esboço de uma curva de condutividade σ versus V_g . Pode ser visto a estrutura de bandas do grafeno com os níveis preenchidos em azul para as três partes da curva: transporte por buracos, condutividade mínima (resistividade máxima) e transporte por elétrons.

exatamente no meio do “cone” da dispersão eletrônica do grafeno próximo do ponto K . Neste caso a condutividade é mínima. Quando aplicamos uma tensão de *gate* no grafeno, injetamos ou retiramos elétrons mudando a posição relativa do nível de Fermi, para cima ou para baixo em energia. Assim podemos ter elétrons na banda de condução (subindo o nível de Fermi) ou buracos na banda de valência (abaixando o nível de Fermi) o que leva a uma condutividade maior do que o estado “intrínseco”.

Vale lembrar que podemos, através de dopagem ou transferência de cargas, alterar a altura em energia do nível de Fermi. Neste caso, quando aplicamos V_g temos que o ponto do mínimo de condutividade não se encontra em $V_g = 0V$. Em condições ambientes, é sabido que o grafeno possui uma dopagem do tipo p e que o ponto de condutividade mínima fica em torno de $V_g \approx +20V$ para um dispositivo com uma camada de SiO_2 de 300 nm de espessura. Esta dopagem não-intencional do grafeno é geralmente atribuída à uma camada de água [7, 62] que fica sobre o grafeno devido à umidade do ar.

Duas importantes propriedades eletrônicas de um dispositivo podem ser obtidas através de uma curva $I \times V_g$: a mobilidade (de efeito de campo) eletrônica e a densidade de portadores.

A mobilidade eletrônica obtida através desta medida é conhecida como *field-effect mobility* e não é necessariamente igual à mobilidade eletrônica obtida por uma medida de efeito Hall. Como neste trabalho utilizamos apenas medidas elétricas da transcondutância ($I \times V_g$) para o cálculo da mobilidade, nos preocuparemos apenas com este tipo de medida da mobilidade eletrônica.

A mobilidade eletrônica (μ) nos dá uma idéia da qualidade do dispositivo fabricado, já que, quanto mais impurezas temos no dispositivo, menor a mobilidade eletrônica. Nos dispositivos de grafeno monocamada fabricados sobre Si/SiO₂ encontrados na literatura, temos $\mu \approx 10^4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

A mobilidade eletrônica de efeito de campo em um transistor feito de grafeno é dada pela equação [63]:

$$\mu_{field-effect} = \frac{L}{w \cdot V_{sd} \cdot C_g} \left(\frac{dI}{dV_g} \right) \quad (3.5)$$

onde “L” é a distância entre a fonte e o dreno, “w” é a largura da folha de grafeno, V_{sd} é a diferença de potencial entre fonte e dreno, C_g é a capacitância por unidade de área para o capacitor MOS (Metal-Óxido-Semicondutor), I é a corrente entre fonte e dreno e V_g a voltagem de porta. A derivada $\left(\frac{dI}{dV_g} \right)$ é feita na região de resposta linear da curva $I \times V_g$. Para um dispositivo fabricado sobre Si/SiO₂ 300 nm, temos que $C_g = 1.15 \times 10^{-4} \text{ F/m}^2$.

Já a densidade de portadores nos dá uma indicação de quantos elétrons (ou buracos) contribuem para a condução em um dispositivo. Podemos calculá-la no ponto de mínima condutividade utilizando a Lei de Ohm: $\vec{J} = \sigma \vec{E}$. Ou, para o grafeno:

$$\vec{K} = ne\mu\vec{E} \quad (3.6)$$

onde \vec{K} é a densidade superficial de corrente, n a densidade superficial de portadores e \vec{E} o campo elétrico.

Reescrevendo a equação acima utilizando a condutância e colocando em função da densidade de portadores, temos:

$$n = G \frac{L}{w} \frac{1}{e\mu} \quad (3.7)$$

Desta forma, podemos obter a densidade de portadores no ponto de mínimo de condutância n_0 para os dispositivos a serem estudados. O valor usualmente encontrado na literatura para o grafeno (de uma ou algumas camadas), é de: $n_0 \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

3.3 Fabricação das Amostras

A fabricação das amostras utilizadas neste trabalho começa com a deposição do grafeno através da técnica de microesfoliação utilizando uma fita adesiva (*Scotch Tape Method*) [5]. A “receita” completa de preparação das amostras está descrita no apêndice A.

As técnicas de fabricação de amostras foram desenvolvidas pelo aluno Leonardo C. Campos durante seu doutorado sanduíche no Instituto de Tecnologia de Massachussets (*Massachussets Institute of Technology - MIT*) nos Estados Unidos, sob a orientação do Prof. Pablo Jarillo-Herrero.

Foram utilizados substratos de silício altamente dopados com um filme de SiO₂ com 300 nm de espessura sob sua superfície cuidadosamente limpos utilizando os procedimentos descritos no apêndice A.

Para a deposição dos flocos de grafeno, pedaços de grafite kish ou HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*) foram colocados sob uma fita adesiva e esfoliados repetidamente de modo a obter-se um filme homogêneo e bastante fino de pequenos flocos de grafite. Em seguida a fita adesiva é colada no substrato de SiO₂ e retirada.

Quando a amostra é observada em um microscópio ótico podemos visualizar pequenos flocos de grafite de diferentes espessuras, como pode ser visto na Fig. 3.8. Graças a um fenômeno de interferência óptica [64] flocos de grafeno até mesmo uma camada atômica podem ser observados utilizando apenas um microscópio ótico. Através de uma medida da intensidade da luz refletida [65], podemos identificar o número de camadas em um grafeno de poucas (menos que 10) camadas. Podemos definir o contraste C pela fórmula:

$$C = \frac{I_{subs} - I}{I_{subs}} \times 100\%, \quad (3.8)$$

onde I_{subs} é a intensidade refletida pelo substrato limpo e I a intensidade observada no local onde encontra-se o grafeno.

Para uma camada de grafeno em um substrato de Si/SiO₂, temos um contraste $C \approx 8\%$. Como a constante de absorção óptica para cada camada de grafeno é de aproximadamente 2.3% [66], temos que $C \approx 10.3\%$, 12.6% e 14.9% para duas, três e quatro camadas de grafeno respectivamente.

Então podemos localizar e identificar o número de camadas de grafeno utilizando apenas o microscópio ótico.

Identificados os flocos de grafeno que serão utilizados para a fabricação dos dispositivos, utilizamos técnicas de litografia por feixe de elétrons e evaporação térmica de metais para a deposição dos contatos elétricos.

Em resumo, a sequência dos procedimentos é a seguinte:

1. Limpeza do substrato;
2. Deposição dos flocos de grafeno;
3. Localização dos flocos de grafeno;
4. Deposição do resiste²;
5. Exposição do resiste para as marcas de alinhamento;
6. Revelação das marcas de alinhamento;
7. Localização dos flocos de acordo com as marcas;
8. Exposição do resiste para os contatos;
9. Revelação da litografia dos contatos;
10. Deposição por evaporação térmica dos metais para contato elétrico;
11. Remoção do resiste (*lift-off*);
12. Teste de condutividade do dispositivo;

A Fig. 3.7 ilustra os principais passos da preparação do dispositivo.

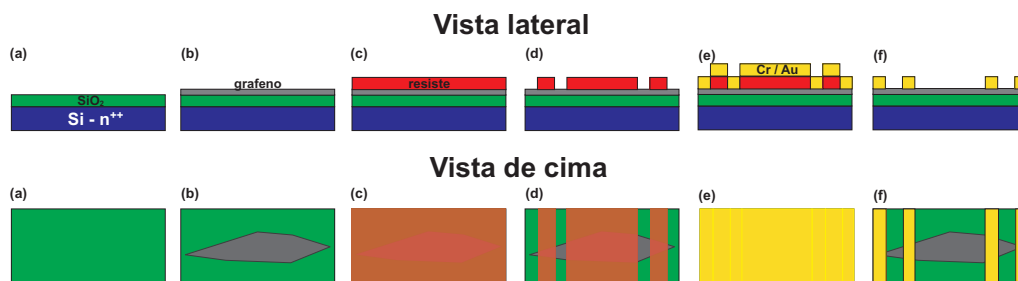


Figura 3.7: Ilustração dos principais passos na preparação de um dispositivo eletrônico de grafeno: (a) substrato limpo; (b) deposição e localização dos flocos de grafeno; (c) deposição do resiste; (d) exposição e revelação do resiste; (e) evaporação dos contatos metálicos e; (f) remoção do resiste.

Na Fig. 3.8 temos uma mesma região de uma amostra utilizada neste trabalho em três estágios: (a) mapeamento da amostra, (b) revelação das marcas de alinhamento e (c) após a deposição dos contatos e remoção do resiste.

²Neste caso foi utilizado um resiste negativo.

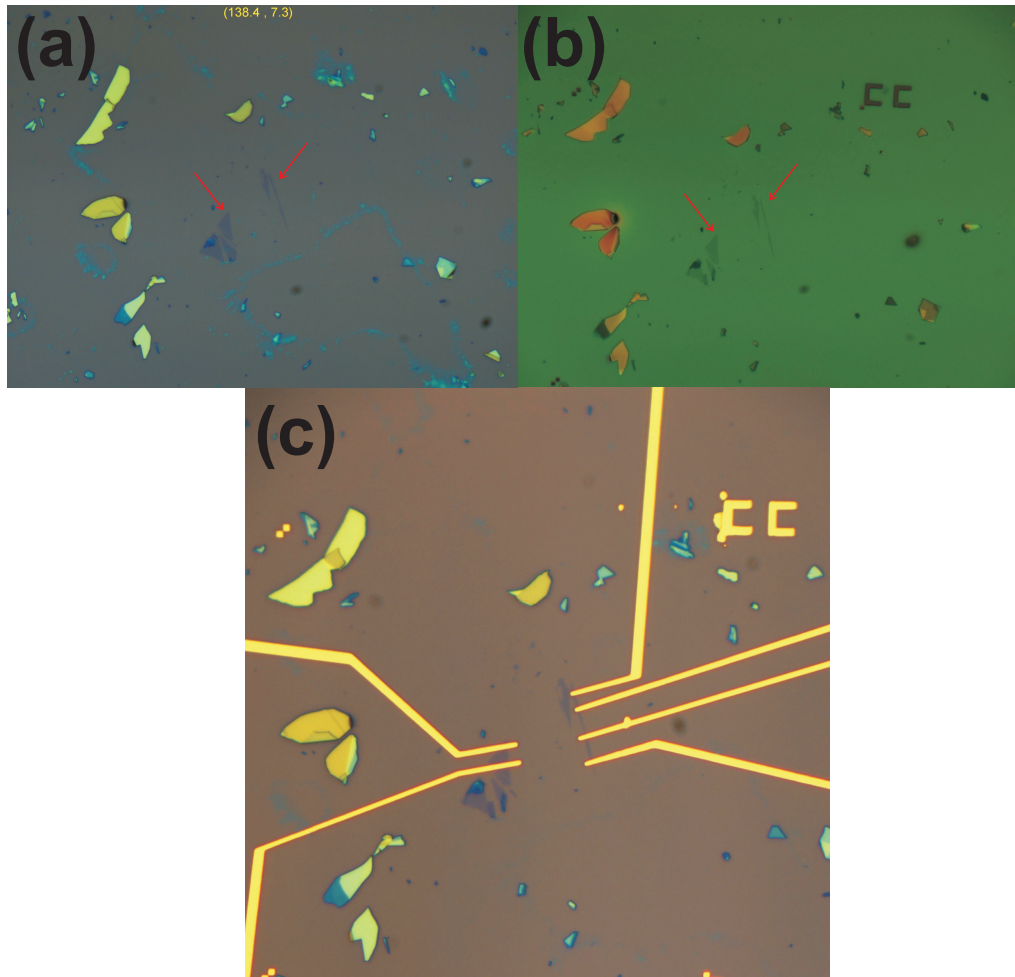


Figura 3.8: Uma mesma região de uma amostra utilizada neste trabalho em três estágios: (a) mapeamento da amostra, (b) revelação das marcas de alinhamento e (c) após a deposição dos contatos e remoção do resiste. As setas em vermelho indicam os flocos que foram utilizados para a fabricação dos dispositivos. Os flocos possuem aproximadamente cinco e três camadas para o mais largo e mais fino, respectivamente.

Teoria de Grupos Aplicada ao Grafeno de Uma e Poucas Camadas

Neste capítulo, iremos utilizar os conceitos de Teoria de Grupos introduzidos no capítulo 2 para estudar o grafeno de uma e poucas camadas atômicas, e obtermos as propriedades eletrônicas e vibracionais relacionadas com a simetria do material. Faremos uma generalização para N camadas separando em N par ou ímpar. Este trabalho foi feito em conjunto com o Prof. Ado Jório, Dr. Leandro Malard e Daniela Mafra, e é parte do trabalho da referência [9].

4.1 Grupos de Vetor de Onda

Na figura 4.1, são mostradas as estruturas e células unitárias do grafeno de uma, duas e três camadas atômicas. Como podemos perceber, as operações de simetria para cada uma delas são diferentes, isto é, elas pertencem a grupos de simetria distintos.

Para o caso geral de N camadas atômicas, temos que o grupo de simetria para N par é o mesmo grupo do grafeno bicamada, e para N ímpar (de agora em diante $N \neq 1$), o mesmo grupo do grafeno tricamada. Desta forma, podemos dividir os grupos de simetria em três grupos: uma camada, N ímpar e N par.

Obtendo as operações de simetria para os grupos de espaço para cada uma das estruturas e em seguida fazendo o grupo fator pelo sub-grupo das

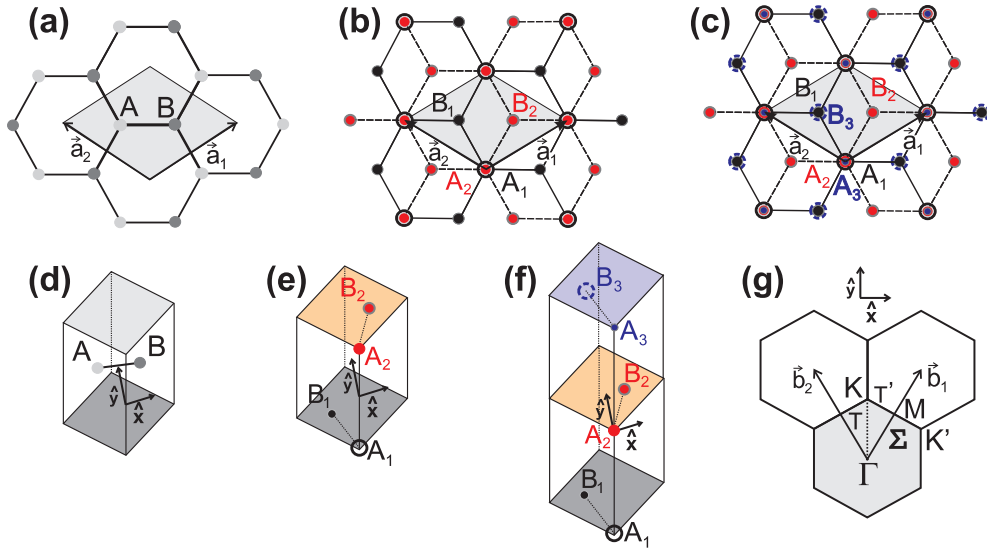


Figura 4.1: (a) Vista de cima do espaço real do grafeno de camada única mostrando os dois átomos inequivalentes A e B. (b) Vista de cima do espaço real do grafeno bicamada. Os pontos e círculos pretos, e os pontos vermelhos representam os átomos da primeira e segunda camada respectivamente. (c) Vista de cima do espaço real do grafeno tricamada. Os pontos e círculos pretos; pontos vermelhos; e pontos e círculos tracejados azuis representam os átomos da primeira, segunda e terceira camada, respectivamente. As células unitárias em perspectiva do grafeno (d) monocamada, (e) bicamada, e (f) tricamada. (g) Espaço recíproco do grafeno indicando os principais pontos e linhas de alta simetria, com a primeira Zona de Brillouin destacada em cinza e os dois vetores primitivos.

translações, obtemos grupos de espaço isomórficos à grupos de ponto para o grafeno de uma, duas e três camadas. Como queremos descrever as propriedades dos elétrons e fônons, temos que obter os grupos de vetor de onda para todos os pontos da Zona de Brillouin para cada uma das estruturas. Podemos obtê-los utilizando o procedimento descrito no capítulo 2, acrescentando na rede uma modulação $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ caracterizada pelo vetor \vec{k} . Temos assim os grupos de vetor de onda para os pontos e linhas de alta simetria e para um ponto qualquer u da primeira Zona de Brillouin, conforme mostrados na tabela 4.1. A título de completude, temos também o grupo de simetria para N infinito, ou seja, o grafite.

Tabela 4.1: Os grupos de vetor de onda para o grafeno de camada única e N camadas, sendo N ímpar ou par, e para o grafite (N infinito), para todos os pontos da Zona de Brillouin.

	Γ	K (K')	M	T (T')	Σ	u
Monocamada	D_{6h}	D_{3h}	D_{2h}	C_{2v}	C_{2v}	C_{1h}
N par	D_{3d}	D_3	C_{2h}	C_2	C_{1v}	C_1
N ímpar	D_{3h}	C_{3h}	C_{2v}	C_{1h}	C_{2v}	C_{1h}
N infinito	D_{6h}	D_{3h}	D_{2h}	C_{2v}	C_{2v}	C_{1h}

4.2 Elétrons π

Como foi dito na introdução, as propriedades eletrônicas mais importantes para o grafeno são devido aos elétrons π . Estes elétrons ocupam os orbitais p_z perpendiculares às folhas de grafeno.

Na linguagem matemática, podemos representar os orbitais p_z como um vetor na direção \hat{z} . Desta forma, podemos obter as representações irredutíveis para os elétrons π como sendo o produto externo da representação irredutível do grupo que contém a função de base z (Γ^z) com a representação de equivalência (Γ^{eq}). Explicitamente:

$$\Gamma_\pi = \Gamma^{eq} \otimes \Gamma^z. \quad (4.1)$$

Os resultados de Γ_π para o grafeno monocamada e N camadas, com N par ou ímpar, estão resumidos na tabela 4.2 abaixo. A generalização para N camadas, está em função da função degrau, definida como:

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x \geq 0 \end{cases} \quad (4.2)$$

Para o grafeno monocamada no ponto K , temos uma representação irredutível bidimensional, e, para os outros pontos, duas representações irredutíveis unidimensionais. Isto já era esperado, já que a banda de valência e a banda de condução do grafeno de uma camada se tocam em apenas um ponto, o ponto K .

Para N par temos um resultado semelhante. Supondo $N = 2$, grafeno bicamada, temos quatro bandas: duas de valência e duas de condução. Para o ponto K do grafeno bicamada temos 2 representações irredutíveis unidimensionais e uma bidimensional. Isto é confirmado por cálculos de primeiros princípios e *tight binding*, que mostram que para um número par de camadas, temos que a banda de valência e a banda de condução se tocam no ponto K .

Tabela 4.2: Γ_π para o grafeno monocamada e N camadas para todos os pontos da Zona de Brillouin. As representações irreduzíveis do ponto K' são dadas pelo complexo conjugado das do ponto K . A função $g(N) = \sum_{m=0}^{\infty} \Theta(N - 4m - 2)$, onde $\Theta(x)$ é a função degrau definida pela equação 4.2.

	Monocamada	N par	N ímpar
Γ	$\Gamma_2^- + \Gamma_4^+$	$N(\Gamma_1^+ + \Gamma_2^-)$	$(N-1)\Gamma_1^+ + (N+1)\Gamma_2^-$
\mathbf{K}	K_3^-	$\frac{N}{2}(K_1 + K_2 + K_3)$	$(\frac{N-1}{2})K_1^+ + (\frac{N+1}{2})K_1^- + g(N)K_2^{+*} + g(N-2)K_2^+ + g(N)K_2^- + g(N+2)K_2^{-*}$
\mathbf{M}	$M_3^+ + M_2^-$	$N(M_1^+ + M_2^-)$	$(N-1)M_1 + (N+1)M_4$
$\mathbf{T}(\mathbf{T}')$	$T_2 + T_4$	$N(T_1 + T_2)$	$(N-1)T^+ + (N+1)T^-$
Σ	$2\Sigma_4$	$2N\Sigma_1$	$(N-1)\Sigma_1 + (N+1)\Sigma_4$
\mathbf{u}	$2u^-$	$2Nu$	$(N-1)u^+ + (N+1)u^-$

Para N ímpar não temos nenhuma representação irreduzível com dimensão maior do que 1. Isto implica que qualquer degenerescência neste caso é acidental.

Na Fig. 4.2, temos a dispersão eletrônica para o grafeno de uma, duas e três camadas, com as suas bandas indexadas pelas representações irreduzíveis. A indexação das bandas foi feito através de cálculos de *tight binding* de primeiros vizinhos e pela projeção da densidade de estados local em cálculos de primeiros princípios.

A indexação por *tight binding* é feita através da obtenção dos autovetores utilizando projetores, como descrito na referência [42], e então fazendo o cálculo da auto-energia utilizando parâmetros obtidos experimentalmente [38, 67].

O cálculo da dispersão eletrônica foi feito através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) implementada no código SIESTA [68, 69]. Foi utilizado a Aproximação de Densidade Local (LDA) com a parametrização de Ceperley-Alder [70] para o funcional de troca-correlação e pseudopotenciais de norma conservada.

4.3 Vibrações da Rede

Da mesma forma que podemos obter as representações irreduzíveis dos elétrons- π , podemos também obter as representações irreduzíveis para os fônons, as vibrações da rede. As representações irreduzíveis para os fônons $\Gamma_{lat.vib.}$ são obtidas fazendo-se o produto externo de Γ^{eq} com Γ^{vet} , onde Γ^{vet} são as representações irreduzíveis que contém x, y e z como funções base. Explicitamente, temos:

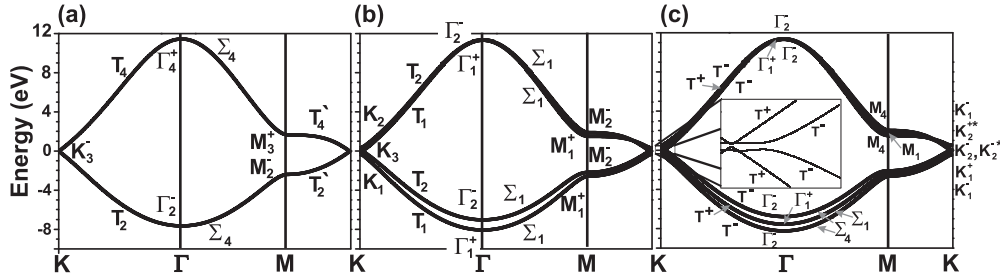


Figura 4.2: Dispersão eletrônica e as representações irredutíveis (Γ_π) para o grafeno de (a) uma, (b) duas e, (c) três camadas na direção $K\Gamma MK$ da Zona de Brillouin.

$$\Gamma_{lat.vib.} = \Gamma^{eq} \otimes \Gamma^{vet} = \Gamma^{eq} \otimes (\Gamma^x + \Gamma^y + \Gamma^z). \quad (4.3)$$

Os resultados de $\Gamma_{lat.vib.}$ para o grafeno monocamada e N camadas, com N par ou ímpar, estão resumidos na tabela 4.3 abaixo.

Tabela 4.3: $\Gamma_{lat.vib.}$ para o grafeno monocamada e N camadas para todos os pontos da Zona de Brillouin. As representações irredutíveis do ponto K' são dadas pelo complexo conjugado das do ponto K . A função $f(N) = \sum_{m=0}^{\infty} [\Theta(N - 4m - 2) + 3\Theta(N - 4m - 4)]$, onde $\Theta(x)$ é a função degrau definida pela equação 4.2.

	Monocamada	N par	N ímpar
Γ	$\Gamma_2^- + \Gamma_5^- + \Gamma_4^+ + \Gamma_6^+$	$N(\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_2^- + \Gamma_3^-)$	$(N-1)\Gamma_1^+ + (N+1)\Gamma_2^- + (N+1)\Gamma_3^+ + (N-1)\Gamma_3^-$
K	$K_1^+ + K_2^+ + K_3^+ + K_3^-$	$N(K_1 + K_2 + 2K_3)$	$NK_1^+ + NK_1^- + [f(N) + 2]K_2^+ + [f(N-2)]K_2^{+*} + NK_2^- + (N-1)K_2^{-*}$
M	$M_1^+ + M_2^+ + M_3^+ + M_2^- + M_3^- + M_4^-$	$N(2M_1^+ + M_2^+ + M_1^- + 2M_2^-)$	$2NM_1 + (N-1)M_2 + (N+1)M_3 + 2NM_4$
$T(T')$	$2T_1 + T_2 + 2T_3 + T_4$	$3N(T_1 + T_2)$	$(3N+1)10T^+ + (3N-1)T^-$
Σ	$2\Sigma_1 + 2\Sigma_3 + 2\Sigma_4$	$N(4\Sigma_1 + 2\Sigma_2)$	$2N\Sigma_1 + (N-1)\Sigma_2 + (N+1)\Sigma_3 + 2N\Sigma_4$
u	$4u^+ + 2u^-$	$6Nu$	$(3N+1)u^+ + (3N-1)u^-$

Agora iremos mostrar como as propriedades obtidas anteriormente neste capítulo nos ajudam a compreender ou prever resultados obtidos para o grafeno. Começaremos com um caso comum mas bastante interessante no grafeno bicamada, a aplicação de um campo elétrico perpendicular. Em seguida, iremos obter algumas regras de seleção para absorção óptica e mostraremos como obter as regras de seleção para interações elétron-fônon e discutiremos a sua importância para o espectro Raman.

4.4 Campo Elétrico Perpendicular

É muito comum nas aplicações em componentes eletrônicos a aplicação de um campo elétrico perpendicular ao dispositivo. Este campo elétrico tem como função modular as propriedades de transporte no material, deslocando o (*quasi*) nível de Fermi para cima ou para baixo em energia. Porém, sabemos que ao aplicar um campo elétrico em um material temos a quebra de algumas operações de simetria. Então, é esperado que tenhamos grupos de simetria diferentes nesse caso.

Mais especificamente, as operações de inversão e espelho horizontal são perdidas, juntamente com as rotações impróprias. Desta forma, temos novos grupos de simetria que são sub-grupos dos grupos originais. Nesta seção trataremos apenas do caso especial do grafeno de uma e duas camadas.

Na tabela 4.4 abaixo temos os grupos de vetor de onda e as respectivas representações irredutíveis para o grafeno de uma e duas camadas na presença de um campo elétrico perpendicular.

Tabela 4.4: O grupo de vetor de onda (GVO) e as representações irredutíveis Γ_π para o grafeno monocamada e bicamada na presença de um campo elétrico perpendicular.

	Monocamada		Bicamada	
	GVO	Γ_π	GVO	Γ_π
Γ	C_{6v}	$\Gamma_1 + \Gamma_4$	C_{3v}	$4\Gamma_1$
$\mathbf{K}(\mathbf{K}')$	C_{3v}	K_3	C_3	$2K_1 + K_2 + K_2^*$
\mathbf{M}	C_{2v}	$M_1 + M_3$	C_{1v}	$4M_1$
$\mathbf{T}(\mathbf{T}')$	C_{1v}	$T_1 + T_2$	C_1	$4T$
Σ	C_{1v}	$2\Sigma_1$	C_{1v}	$4\Sigma_1$
\mathbf{u}	C_1	$2u$	C_1	$4u$

Analisando cuidadosamente os resultados, verificamos que para o grafeno monocamada, ainda temos uma dupla degenerescência no ponto K . Ou seja, não há uma mudança na dispersão eletrônica neste sentido quando aplicamos o campo elétrico.

Já no caso do grafeno bicamada há uma quebra da degenerescência no ponto K e não temos mais nenhuma representação irredutível bidimensional. Isto implica que, ao aplicarmos um campo elétrico perpendicular às folhas de grafeno, temos uma separação das bandas de condução e valência. Cálculos de *tight binding* [23, 25], primeiros princípios[71, 72] e também experimentos [24, 73] confirmam esse fato.

O aparecimento do *gap* de energia pode ser visto na Fig. 4.2, que mostra o resultado de um cálculo de primeiros princípios para o grafeno bicamada

com um campo transversal de $E = 2V/nm$. O cálculo foi feito utilizando os mesmos parâmetros dos cálculos para as estruturas de bandas da Fig. 4.2.

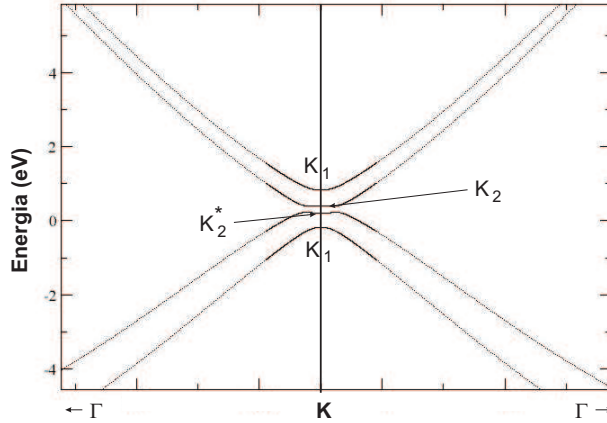


Figura 4.3: Dispersão eletrônica ao longo da direção $\Gamma K \Gamma$ e as representações irreduzíveis (Γ_π) para o grafeno de duas camadas na presença de um campo elétrico perpendicular.

4.5 Regras de Seleção

Como dito na introdução, podemos utilizar os conceitos da Teoria de Grupos para obtermos as regras de seleção para um determinado sistema. Para exemplificar, iremos obter as regras de seleção para absorção óptica no grafeno de uma camada.

Primeiramente, devemos nos lembrar que a probabilidade de transição (por unidade de tempo) entre dois níveis eletrônicos, devido a um hamiltoniano H , pode ser obtida utilizando-se a regra de ouro de Fermi:

$$T_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | H | \psi_i \rangle|^2 \rho_f \quad (4.4)$$

onde ψ_i e ψ_f são os estados inicial e final respectivamente, e ρ_f é a densidade de estados final.

Como podemos perceber, a probabilidade de transição depende do elemento de matriz

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \psi_f | H | \psi_i \rangle.$$

Este será o elemento de matriz que será tratado para a obtenção das regras de seleção por teoria de grupos.

Devemos agora “traduzir” este elemento de matriz para a “linguagem” da teoria de grupos. Fazemos isto obtendo as representações irredutíveis para os estados ψ_i e ψ_f e para o hamiltoniano de acoplamento H . Fazemos então o produto direto das três representações e, se a representação resultante contiver a representação irredutível totalmente simétrica, o elemento de matriz pode ser não-nulo, caso contrário o elemento de matriz é zero. Ou seja, se

$$\Gamma_M = \Gamma_f \otimes \Gamma_H \otimes \Gamma_i$$

contiver a representação irredutível totalmente simétrica, por simetria, $M_{i \rightarrow f} \neq 0$. Se não $M_{i \rightarrow f} = 0$.

No caso que iremos tratar, uma monocamada de grafeno sob a incidência de luz, as representações irredutíveis dos estados eletrônicos são dadas por Γ_π (tabela 4.2) e as representações irredutíveis para o hamiltoniano de acoplamento são aquelas que possuem as funções base x , y ou z , dependendo da polarização dos fótons incidentes, do mesmo grupo de simetria dos estados eletrônicos.

Supondo que a luz incide perpendicular ao plano do grafeno (direção \hat{z}), temos duas polarizações possíveis: paralela ao eixo x ou ao eixo y . Iremos supor uma absorção óptica. Ou seja, o elétron irá de um nível ocupado, banda de valência, para um nível desocupado, banda de condução sem mudar o seu vetor de onda \vec{k} .

Como um fóton de comprimento de onda no visível possui energia da ordem de 1 eV, os pontos de interesse para a transição óptica são aqueles próximos ao ponto K , portanto a linha T (ou T' , que segue um raciocínio totalmente análogo) ou um ponto genérico u . Consideremos aqui a linha T (linha que liga Γ a K). Então as representações irredutíveis para os estados eletrônicos são (Fig. 4.2):

$$\psi_i \Rightarrow T_2$$

e

$$\psi_f \Rightarrow T_4;$$

e para o hamiltoniano de acoplamento:

$$H \Rightarrow T_3 \quad \text{polarizacao} \rightarrow x$$

ou

$$H \Rightarrow T_1 \quad \text{polarizacao} \rightarrow y$$

Estas representações são para o grupo de ponto da linha T : C_{2v} .

Fazendo o produto externo das três representações para polarização x e y , temos:

$$\Gamma_M = T_4 \otimes T_3 \otimes T_2 = T_1 \quad \text{polarizacao} \rightarrow x$$

$$\Gamma_M = T_4 \otimes T_1 \otimes T_2 = T_3 \quad \text{polarizacao} \rightarrow y$$

Portanto, podemos ter absorção óptica para a polarização da luz na direção x , mas não podemos para a polarização y . Isto é a conhecida anisotropia óptica do grafeno e é confirmada por cálculos numéricos e experimentos [74, 75, 76]. Em um ponto genérico u , temos que o elemento de matriz W é não-nulo. As direções de polarização são dadas de acordo com a Fig. 4.1.

Da mesma forma que podemos prever a absorção óptica, podemos também estudar os efeitos do espalhamento elétron-fônon. Neste caso, um fônon acopla dois níveis eletrônicos. A representação irreduzível para o fônon é dado por um dos $\Gamma_{lat.vib.}$ (tabela 4.3) para o ponto da Zona de Brillouin em questão.

Portanto, podemos prever por exemplo, a quantidade de processos possíveis que dão origem ao pico G' no Raman de dupla-ressonância [9]. No caso, temos um processo possível para a monocamada de grafeno, quatro para a bicamada e quinze para a tricamada. Por este motivo, podemos descrever o pico G' com uma ou quatro lorentzianas para o grafeno monocamada ou bicamada, respectivamente [41]. Isto explica também o porquê de não podermos identificar um grafeno com mais camadas deste modo: As lorentzianas ficam tão juntas que não podem mais ser diferenciadas.

Com todos os exemplos acima, podemos verificar como a Teoria de Grupos nos dá informações poderosas e pode nos ajudar a compreender melhor resultados obtidos tanto experimentalmente quanto teoricamente.

Efeito da pressão local no grafeno

5.1 Introdução

Quando aplicamos pressão (hidrostática ou não) em um material, este pode mudar suas propriedades estruturais e eletrônicas. Estas mudanças podem ser tanto permanentes como temporárias, ou seja, o material volta ou não ao normal ao se retirar a pressão aplicada. Isto depende se a nova estrutura é um mínimo da energia e se a barreira para a transição é alta o suficiente tal que a estrutura consiga se manter neste mínimo à pressão e temperatura em que ela se encontra.

Em especial, os nanotubos de carbono (CNT) submetidos a uma pressão local ou dobrados tem sido bastante estudados. Resultados teóricos [77, 78] e experimentais [79] mostram que, quando os CNT são dobrados, estes podem se comportar como *quantum-dots* e serem utilizados em transistores de um elétron (SET - *single-electron transistors*).

Cálculos de estrutura eletrônica [80, 81] previram que nanotubos de carbono semicondutores passam por uma transição semicondutor-metal ao serem deformados radialmente. Posteriormente, esta transição foi confirmada por experimentos de injeção de carga utilizando técnicas de microscopia de força elétrica (EFM) [82]. Esta transição é temporária e o nanotubo volta à sua forma normal quando a pressão é retirada.

Apesar das propriedades mecânicas do grafeno serem bastante estudadas [83, 84], ainda não há nenhum trabalho no efeito da pressão no grafeno de uma e mais camadas. Portanto, utilizando o efeito observado em CNT descrito acima como motivação, neste capítulo estudaremos o efeito da pressão

no grafeno de uma e mais camadas atômicas e iremos propor um experimento para a confirmação e estudo das propriedades previstas.

O trabalho tratado neste capítulo foi desenvolvido com uma intensa colaboração com o Prof. Bernardo R. A. Neves e a estudante de doutorado Ana Paula Barboza, do Laboratório de Nanoscopia - UFMG, para a seção experimental, e com o Prof. Hélio Chacham, do Laboratório de Estrutura Eletrônica - UFMG, para a seção de Simulação Computacional. A principal motivação deste trabalho foram medidas de injeção de carga no grafeno sobre pressão utilizando técnicas de AFM e EFM realizadas pela Ana Paula e o Prof. Bernardo. As medidas foram feitas utilizando-se uma abordagem bastante parecida com a utilizada em um trabalho anterior para nanotubos de carbono [82].

O ponto central dessas medidas é a diminuição da injeção de carga com o aumento da pressão para o grafeno multi-camadas, o que não é observado para a monocamada. A partir daí, empregamos a Teoria do Funcional da Densidade para elaborar modelos capazes de descrever as transformações estruturais que ocorrem durante o experimento, e as consequentes mudanças na estrutura eletrônica. Finalizamos o estudo com medidas de transporte elétrico e a proposta de um experimento combinando microscopia de varredura por sonda e transporte capaz de verificar os modelos propostos.

5.2 Simulação Computacional

5.2.1 Um primeiro modelo

Para estudarmos o efeito da pressão local no grafeno, começaremos com uma bicamada e um modelo bem simples: as duas camadas são aproximadas de diversas distâncias e a estrutura é deixada para relaxar com a restrição de que as camadas não podem se afastar mais do que a distância inicial, mas podem se aproximar ¹.

Para cada distância, estimamos o valor da pressão pela força dos átomos de uma camada na direção “z” perpendicular à folha dividida pela área da célula unitária. Na tabela 5.1 estão resumidos os valores da pressão estimada para algumas distâncias entre as camadas.

Todos os cálculos foram feitos com uma base de orbitais atômicos de alcance limitado *double- ζ* polarizada, com um *shift* de energia de 0.001 Ry

¹O código em Fortran para a restrição em uma das camadas, a 3.78 Bohr de distância da outra, em $z=0$. Bohr, é: `do i=1,2 ; if(z .gt. 3.78 .AND. f(i,3) .gt. 0.) f(i,3)=0. ; enddo`

Tabela 5.1: Relação entre distância entre camadas (em ângstrom) e pressão (em GPa) para o primeiro modelo proposto.

Distância (Angstrom)	Pressão (GPa)
1.5	420.91
2.0	151.88
2.7	19.76
2.9	8.46

para a definição do raio de corte, utilizando a aproximação LDA para o funcional de troca-correlação e um *grid* para a integração no espaço real de 200 Ry.

Em nenhuma das estruturas obtidas observamos uma abertura de *gap* ou uma diminuição da densidade de estados próximo do nível de Fermi.

Deixando-se a estrutura relaxar mais uma vez, agora sem as restrições, nenhuma das estruturas se mostrou estável. Todas retornaram para a estrutura do grafeno bicamada normal.

Na Fig. 5.2.1 estão ilustradas as estruturas para a bicamada de grafeno sem restrições e com a restrição para que as camadas fiquem a uma distância de $d = 1.5 \text{ \AA}$, sem quebra de simetria.

Ou seja, apenas a pressão não é suficiente para observarmos uma transição metal-semicondutor.

5.2.2 Incluindo a água

Como sabemos, quando o grafeno está exposto às condições ambientes, uma pequena camada de água se deposita sobre sua superfície. Isto cria uma dopagem tipo “p” que pode ser verificada experimentalmente, por exemplo com medidas elétricas [7]. Então, para elaborar um pouco mais o modelo adotado, podemos incluir moléculas de água ou funcionais hidroxila sobre uma das camadas do grafeno.

Alguns cálculos foram feitos com duas camadas de grafeno com várias distâncias iniciais entre elas e com um funcional hidroxila (-OH) 1.5 \AA acima de um dos átomos de carbono, como mostra a Fig. 5.2.2 (a).

Para distâncias entre as duas camadas de grafeno menores do que 2.40 \AA , foi observado que o funcional hidroxila se liga covalentemente ao átomo de carbono e o sistema relaxa para um estrutura corrugada com hibridização sp^3 , como pode ser visto na Fig. 5.2.2 (b). Para distâncias maiores do que 2.40 \AA , o funcional hidroxila se afasta do grafeno e a bica-

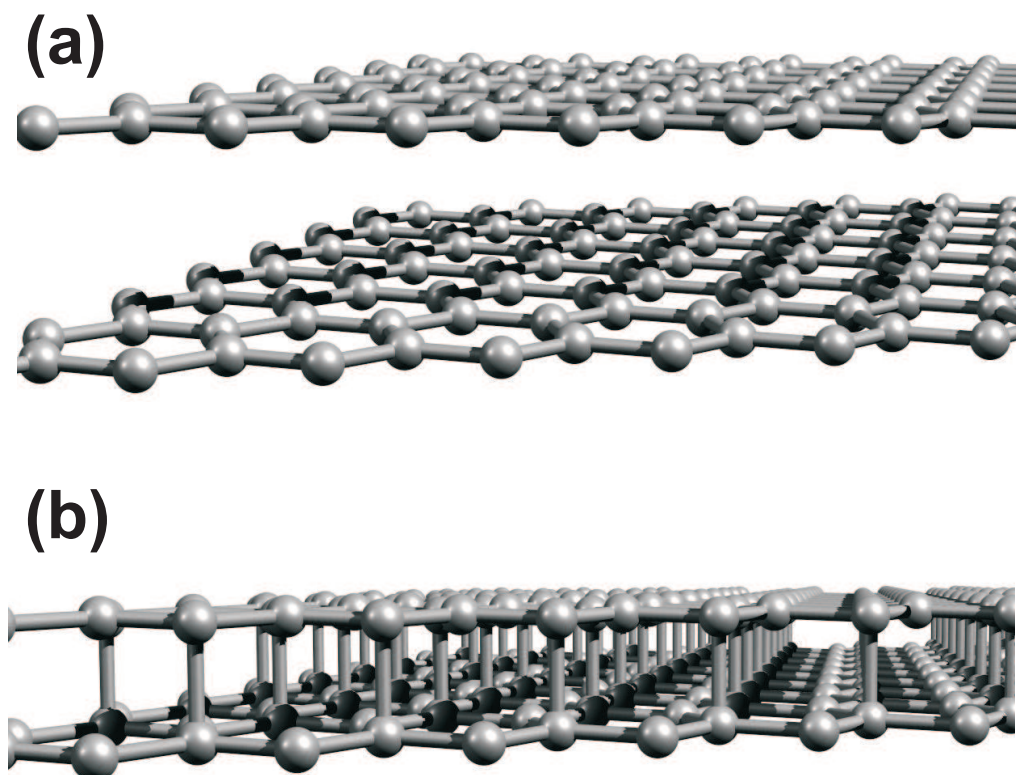


Figura 5.1: Figura ilustrando a (a) uma bicamada de grafeno ($d = 3.3 \text{ \AA}$) e (b) estrutura obtida para as folhas de grafeno separadas de uma distância $d = 1.5 \text{ \AA}$.

mada relaxa para a sua estrutura normal com separação de 3.30 \AA entre as camadas. Note que estes cálculos foram feitos sem nenhuma restrição nas geometrias.

No intuito de avaliarmos as estruturas formadas com mais camadas de grafeno, refizemos os mesmos cálculos para três e quatro camadas de grafeno com um funcional hidroxila acima da última camada (Fig. 5.2.2 (a)). Os resultados obtidos foram bastante semelhantes aos resultados para duas camadas: para distâncias menores que 2.4 \AA entre as camadas, as duas últimas camadas de grafeno se ligam em uma hibridização tipo sp^3 com o funcional hidroxila ligado covalentemente à última camada. As camadas abaixo se separam desta estrutura mantendo uma distância de aproximadamente 2.9 \AA e a posterior de 3.16 \AA , como mostra a Fig. 5.2.2 (b). Para distâncias iniciais entre as camadas maiores que 2.4 \AA , a estrutura evolui para a estrutura normal de um grafeno com três ou quatro camadas, com o funcional

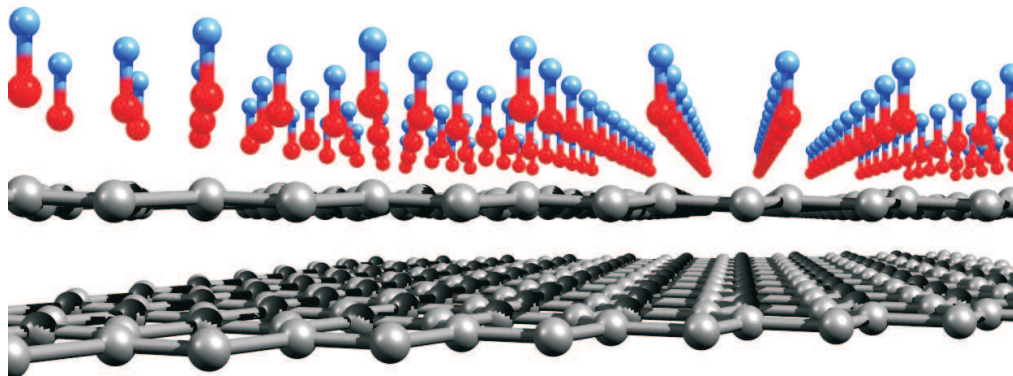
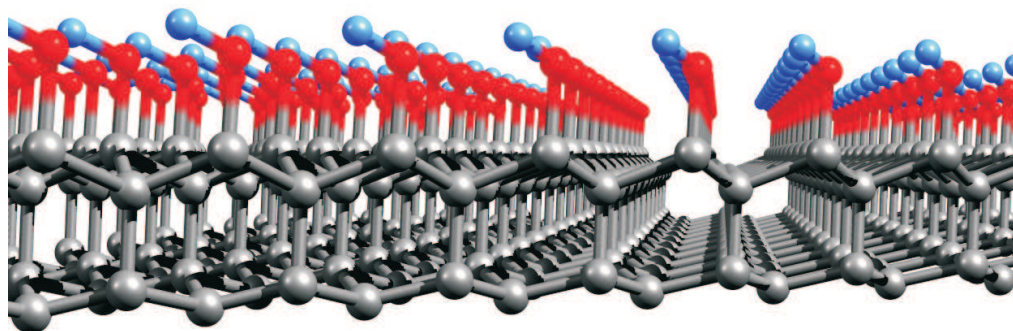
(a)**(b)**

Figura 5.2: (a) Estrutura inicial para um grafeno bicamada. (b) Estrutura obtida após o término da relaxação estrutural para a estrutura em (a) para uma distância inicial menor do que 2.4 Å entre as camadas de grafeno.

hidroxila distante do grafeno sem se ligar. Para a monocamada, independente da distância entre o funcional hidroxila e o grafeno, a hidroxila não se liga e os átomos de carbono continuam com hibridização sp^2 .

O cálculo da diferença da entalpia.

Agora que determinamos que uma estrutura de hibridização sp^2 - sp^3 induzida pelo funcional -OH é estável, devemos estudar quais seriam as condições necessárias para a sua obtenção. Iremos propor então que uma pressão uniaxial (somente na direção z , perpendicular às folhas de grafeno) pode dissociar duas moléculas de água, liberando dois funcionais hidroxila,

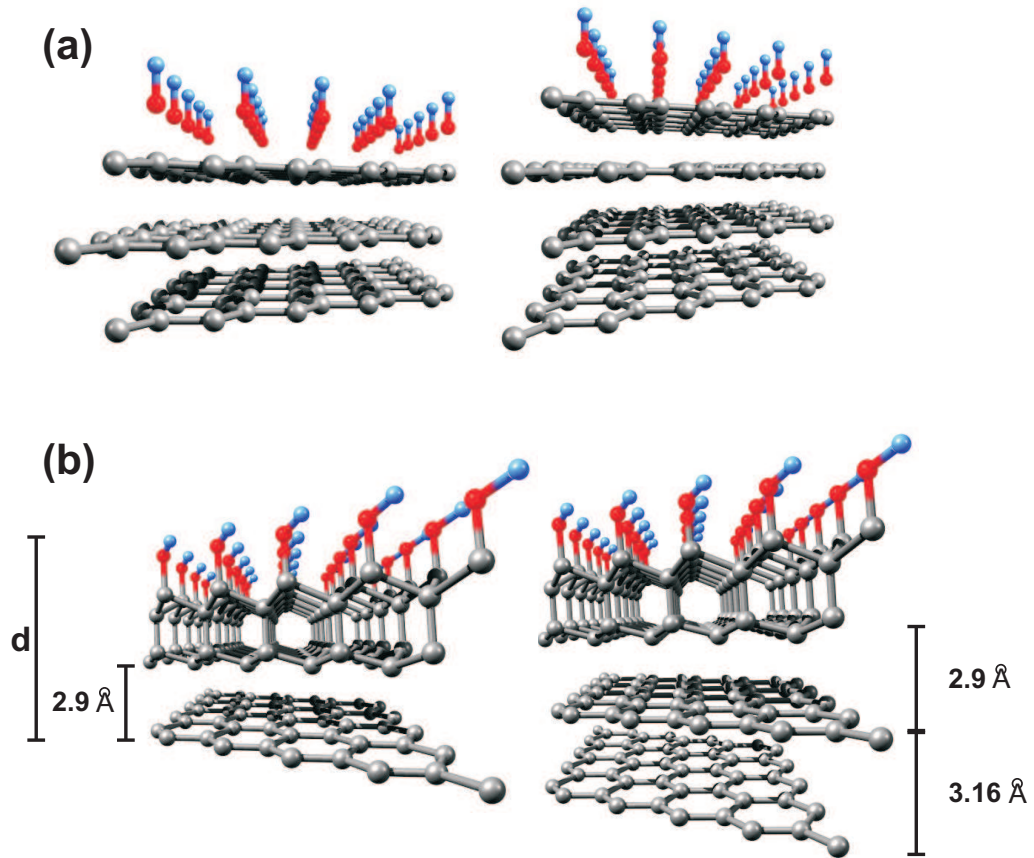
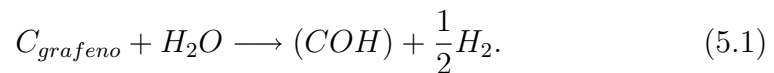


Figura 5.3: (a) Estruturas iniciais para um grafeno de três (esquerda) e quatro (direita) camadas. (b) Estruturas obtidas após o término da relaxação estrutural para as estruturas em (a) para uma distância inicial menor do que 2.4 Å entre as camadas de grafeno.

que se ligam no grafeno. Os hidrogênios restantes se recombinam formando gás hidrogênio. Em resumo, temos a reação química:



A força perpendicular às folhas de grafeno pode ser aplicada por uma sonda de AFM, por exemplo.

Para estabelecermos a qual pressão esta reação pode ocorrer, devemos estudar o comportamento de um potencial termodinâmico adequado para um sistema sobre pressão. Como sabemos, este potencial termodinâmico é

a *Entalpia*, dada por $H = E + pV$, onde E é a energia total do sistema, p a pressão e V o volume.

Como no nosso caso temos que a pressão não é hidrostática, mas sim uniaxial na direção z , devemos modificar a Entalpia para:

$$H = E + Fd \quad (5.2)$$

onde F é a força aplicada na direção z e d a distância entre a primeira camada de grafeno e a molécula de água (altura da estrutura), como mostrado na Fig. 5.2.2.

Realizamos então cálculos de primeiros princípios da mesma forma que os anteriores, para uma monocamada, bicamada ou tetracamada de grafeno e uma molécula de água. Para simular a força aplicada por uma sonda de AFM forçando as moléculas de água sobre o grafeno, adicionamos forças de diferentes intensidades no átomo de oxigênio da molécula de H_2O para que a pressão resultante fosse da ordem das obtidas por um microscópio de AFM ($P \approx 10 \text{ GPa}$)². Deste cálculo obtivemos os valores de energia total E_{H_2O} e a distância d_{H_2O} .

Após a conclusão dos cálculos, devemos avaliar a entalpia de cada uma das estruturas.

Para a estrutura da bicamada de grafeno com o -OH ligado covalentemente, refazemos os cálculos com uma força aplicada no átomo de oxigênio de modo a obtermos a mesma pressão para as duas estruturas. Desta forma podemos avaliar a entalpia corretamente. Obtivemos também para este cálculo a distância d_{OH} e a energia total E_{OH} .

Como após a reação uma molécula de H_2 é liberada, devemos calcular a energia de $\frac{1}{2}H_2$. Esta energia é: $E_{1/2H_2} = -15.3129eV$.

Para calcularmos a diferença de entalpia entre os dois sistemas, temos que fazer:

$$\Delta H = H_{OH} - H_{H_2O} \quad (5.3)$$

onde

$$H_{OH} = E_{OH} + F \times d_{OH}$$

e

$$H_{H_2O} = E_{H_2O} + F \times d_{H_2O}.$$

Portanto, escrevendo de outra forma:

²Para avaliar a pressão na célula unitária devemos dividir a força que o átomo de oxigênio aplica pela área total da célula unitária.

$$\Delta H = \Delta E + F\Delta d \quad (5.4)$$

Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Relação entre pressão e ΔE , $F\Delta d$ e ΔH para uma monocamada e bicamada de grafeno.

Pressão		ΔE	$F\Delta d$	ΔH
20 Gpa	Monocamada	2.788 eV	-0.521 eV	2.267 eV
	Bicamada	2.258 eV	-0.883 eV	1.375 eV
40 Gpa	Monocamada	2.634 eV	-0.838 eV	1.796 eV
	Bicamada	1.988 eV	-1.406 eV	0.582 eV

Para quatro camadas de grafeno sob uma pressão de 20 Gpa, encontramos: $\Delta E = 2.235eV$, $F\Delta d = 1.032eV$ e $\Delta H = 1.203eV$.

Como podemos perceber, duas ou quatro camadas de grafeno possuem um comportamento diferente de apenas uma camada sob pressão. Tanto o termo ΔE quanto o termo $F\Delta d$ tendem a diminuir a diferença de entalpia das estruturas no grafeno de poucas camadas mais rapidamente do que no grafeno de uma única camada.

Os valores de pressão obtidos dessa forma, porém, tendem a ser maiores do que os reais, pois vários fatores não são levados em conta. Diferentes grupos funcionais e formas de reibridização, além da rugosidade do substrato no qual o grafeno se encontra, são alguns exemplos de mecanismos que diminuiriam o valor de ΔH , mas que não foram levados em conta neste trabalho por questões práticas.

Obtidas as propriedades estruturais, devemos agora estudar os aspectos eletrônicos do modelo proposto.

5.2.3 Estrutura Eletrônica

Nesta seção estudaremos a estrutura eletrônica da estrutura formada após o funcional hidroxila se ligar ao grafeno.

Primeiro iremos analisar o caso mais simples, o da bicamada de grafeno. Neste caso, como está ilustrado na Fig. 5.2.2 (b), temos que os átomos de carbono possuem uma hibridização sp^3 . Porém, um dos átomos da camada que não se liga à hidroxila fica com uma ligação pendente.

Para a bicamada de grafeno com o funcional hidroxila, temos que a densidade eletrônica é spin-polarizada com um spin total igual a 1³. A

³A diferença em energia entre os cálculos com e sem polarização de spin, ou com spin total igual à zero, é de 0.18 eV.

maior parte (81%) desta densidade de spin excedente está concentrada no átomo de carbono com ligação pendente.

Esta estrutura possui uma dispersão eletrônica bastante interessante (Fig. 5.2.3). Como podemos perceber, temos um pequeno *gap* de energia para o spin β (azul), de aproximadamente 610 meV, e um *gap* de energia muito maior para o outro spin (α , em vermelho), de aproximadamente 4.564 eV.

Este é um resultado importante pois, podemos de modo simples e controlado, transformar o grafeno de poucas camadas em um semicondutor.

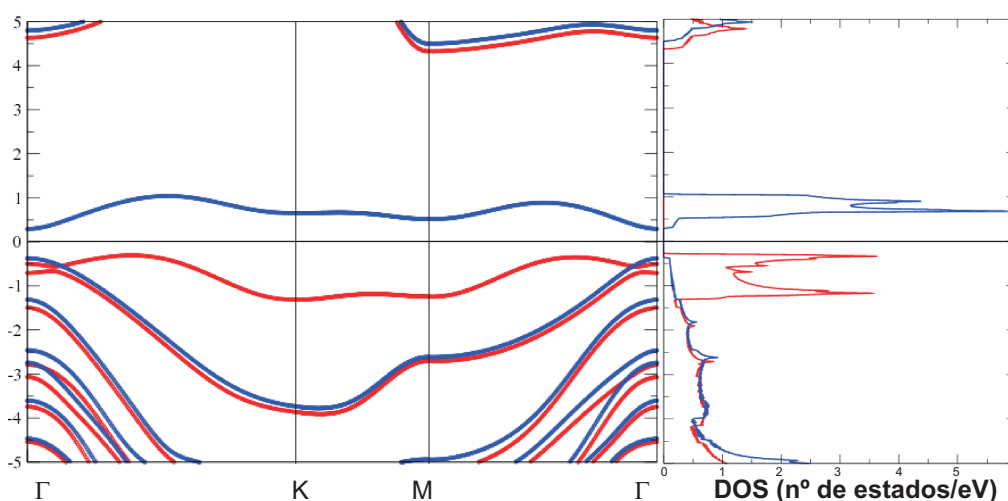


Figura 5.4: Estrutura de bandas e densidade de estados para o grafeno bicamada ligado à hidroxila. A cor vermelha (azul) indicam spin α (β). A linha em $E = 0\text{eV}$ indica a energia de Fermi.

Para mais camadas de grafeno a estrutura de bandas fica bastante complexa. Porém, ainda temos uma estrutura com polarização de spin e spin total igual a 1. Neste caso não temos um *gap* de energia, por causa das camadas mais abaixo, mas a densidade de estados para um dos spins é muito mais alta que para o outro. Se agora projetarmos a densidade de estados apenas nas folhas de grafeno superiores, podemos perceber que nem todos os estados próximos do nível de Fermi são permitidos (Fig. 5.2.3). Desta forma, ainda temos um *gap*, caso estejamos analisando o transporte eletrônico na direção perpendicular às folhas de grafeno. Voltando à motivação experimental mencionada na introdução, vemos então que o modelo descreve bem os resultados da injeção de carga nas multi-camadas de grafeno.

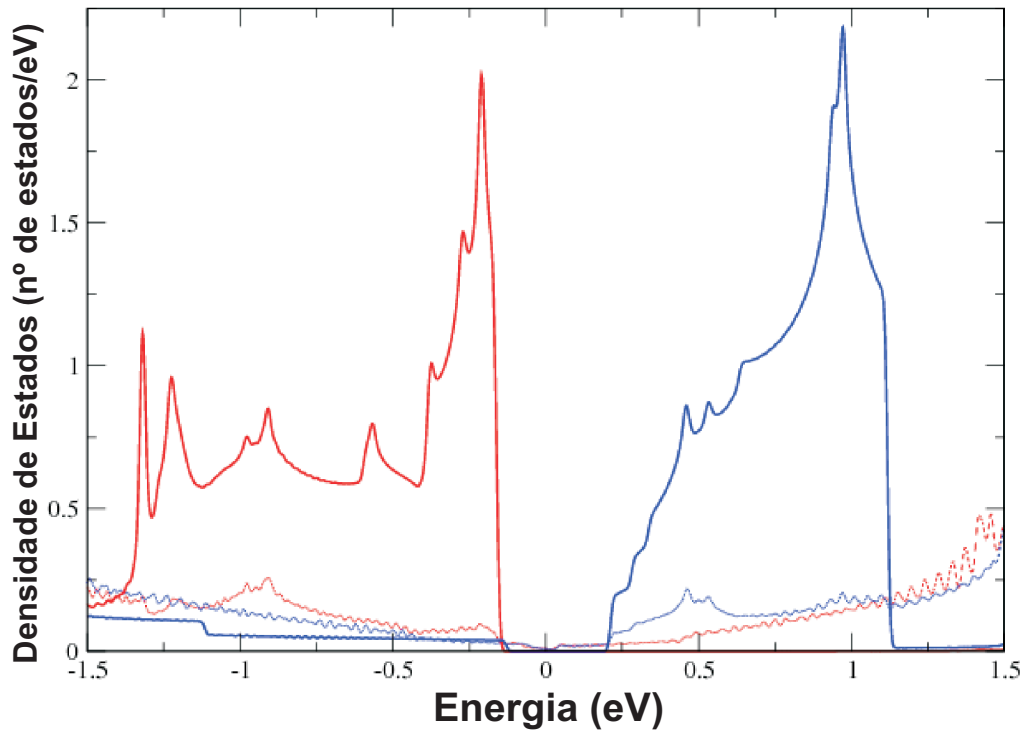


Figura 5.5: Densidade de estados projetada para o grafeno de 4 camadas ligado à hidroxila. A cor vermelha (azul) indicam spin α (β). As linhas contínuas (tracejadas) representam a DOS para as duas camadas superiores (inferiores).

Analisando com mais cuidado esta estrutura, vemos que ela se assemelha, tanto na parte eletrônica quanto na estrutura atômica, ao grafeno (*graphone* - folha de grafeno hydrogenada em apenas um dos lados, como um “semi-grafano”) [85]. As duas estruturas são semicondutoras e magnéticas, com um pequeno *gap* de energia para um dos spins, e ambas possuem uma ligação pendente em um dos sítios da rede.

Porém, a estrutura que mostramos neste trabalho é muito mais viável de ser feita experimentalmente, através de uma pressão local no grafeno, por exemplo. Além do fato de que podemos trabalhar com grafenos de poucas camadas, o que facilita ainda mais os procedimentos experimentais.

Desta forma, nosso objetivo agora é fabricar e estudar experimentalmente as estruturas propostas utilizando técnicas de transporte elétrico.

5.3 Experimento

Para os experimentos com transistores de grafeno, utilizamos os procedimentos descritos na seção 3.3 e no apêndice A para fabricarmos as amostras.

Após completarmos o processamento dos dispositivos, temos uma amostra de grafeno (mono- ou multi-camada) sobre um substrato de Si n⁺/SiO₂ 300nm contactadas por eletrodos de Cr/Au (5/50 nm).

Primeiramente testamos os dispositivos em uma *probe-station* que consiste em uma máquina com duas pequenas pontas metálicas que fazem os contatos elétricos entre os aparelhos de medida e o dispositivo.

Todos os dispositivos medidos foram fabricados na arquitetura *back-gate*, ou seja, utilizamos o substrato de silício altamente dopado para aplicarmos a voltagem de *gate* (porta).

Na Fig. 5.3 temos uma imagem de um dos dispositivos medidos e sua curva da condutância G do dispositivo *versus* a voltagem de porta (V_g).

Através de uma imagem de microscopia óptica, podemos identificar o número de camadas de grafeno na amostra (vide seção 3.3). O dispositivo mostrado é estimado que seja de três camadas de grafeno (*trilayer*), já que o seu contraste $C = 12.4\%$ (eq. 3.8), muito próximo do valor teórico para um grafeno tricamada sobre SiO₂: $C = 12.6\%$.

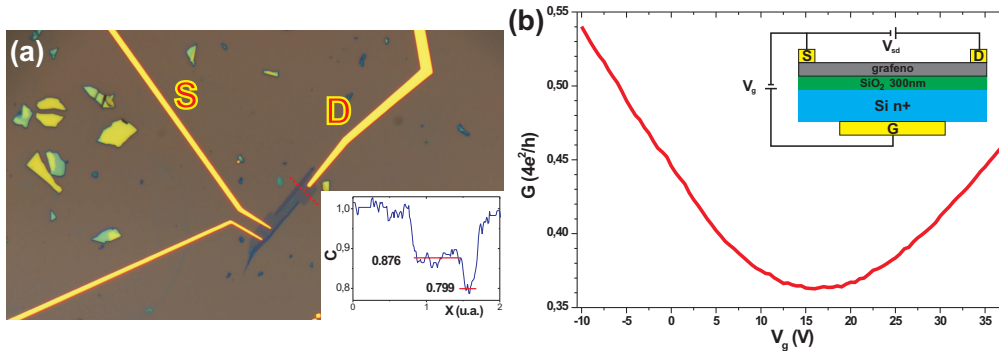


Figura 5.6: (a) Imagem de microscopia óptica de um dispositivo eletrônico feito com grafeno. Na imagem podemos ver os contatos elétricos da fonte (S) e dreno (D) e o floco de grafeno. No detalhe temos um perfil do contraste na linha demarcada em vermelho na figura e os valores médios do contraste C para dois locais no floco de grafeno. (b) Gráfico de uma medida da condutância G *versus* voltagem de porta V_g para o dispositivo em (a). No detalhe temos um esquema do dispositivo, mostrando os contatos da porta (G), fonte (S) e dreno (D).

Como já sabemos, para uma tensão V_g positiva (negativa) temos um acúmulo de elétrons (buracos) na banda de condução (valência). Podemos perceber que o dispositivo possui um comportamento ambipolar, isto é, possui uma condutividade não-nula para buracos e elétrons, como já era esperado.

A tensão de *gate* que corresponde ao ponto mínimo da curva é $V_g = +16V$. Isto significa que o grafeno está com uma dopagem não-intensional tipo “p”, provavelmente devido a uma camada de água proveniente da umidade do ar [7, 62].

Para estimarmos a qualidade do dispositivo fabricado, iremos calcular a sua mobilidade eletrônica obtida por efeito de campo μ_{fe} . Para isto utilizaremos a equação 3.5:

$$\mu_{fe} = \frac{L}{w \cdot V_{sd} \cdot C_g} \left(\frac{dI}{dV_g} \right) \quad (5.5)$$

Sabemos que, para um capacitor MOS (metal-óxido-semicondutor) constituído por um substrato de Si/SiO₂ 300 nm, temos que a capacitância por unidade de área $C_g = 1.15 \times 10^{-4} F/m^2$. Para a medida apresentada na Fig. 5.3(a), utilizamos uma voltagem de fonte-dreno $V_{sd} = 1mV$. Medindo-se o comprimento L e a largura w da folha de grafeno, temos: $L = 17.5\mu m$ e $w = 2.7\mu m$. O valor de $\frac{dI}{dV_g}$ é:

$$\frac{dI}{dV_g} = \begin{cases} 1.238A/V & \text{buracos} \\ 1.046A/V & \text{eletrons} \end{cases}$$

Portanto, para este dispositivo temos:

$$\begin{aligned} \mu_{h^+} &\approx 700 \frac{cm^2}{V \cdot s} \\ \mu_{e^-} &\approx 600 \frac{cm^2}{V \cdot s} \end{aligned}$$

A mobilidade eletrônica para este dispositivo é baixa se comparada com outros da literatura, que possuem mobilidades entre $\mu = 1000 - 15000 \frac{cm^2}{V \cdot s}$. Provavelmente dois são os problemas que influenciam bastante este resultado: a resistência de contato e impurezas presentes na amostra.

Como esta amostra foi medida em uma arquitetura de dois terminais, não podemos separar a resistência de contato da resistência real da amostra e por isso o valor real de V_{sd} provavelmente é mais baixo do que o aplicado, o que aumentaria a mobilidade obtida deste modo.

Em relação à impurezas presentes na amostra, estas podem causar espalhamento, diminuindo o livre caminho médio dos elétrons e consequentemente a mobilidade eletrônica.

Quanto à assimetria entre a condução por elétrons e buracos, a explicação mais aceita até o momento é que os contatos metálicos dopam o grafeno localmente com buracos (tipo “p”) [86, 87]. Desta forma, quando temos que os portadores de carga no grafeno são buracos (grafeno tipo “p”), temos um dispositivo (contato-grafeno-contato) “p-p-p”. Porém, quando mudamos os portadores no grafeno para elétrons aplicando uma tensão de *gate* positiva, temos um dispositivo “p-n-p”. Neste caso, temos uma polarização direta em um contato e inversa no outro quando aplicamos a voltagem V_{sd} , o que causa o aumento da resistência medida.

Caso medíssemos em uma configuração de quatro-pontas, poderíamos excluir as resistências dos contatos e teríamos uma medida mais confiável da mobilidade.

Para outro dispositivo, agora de grafeno bicamada, ainda em configuração duas-pontas, temos a curva G versus V_g na Fig. 5.3.

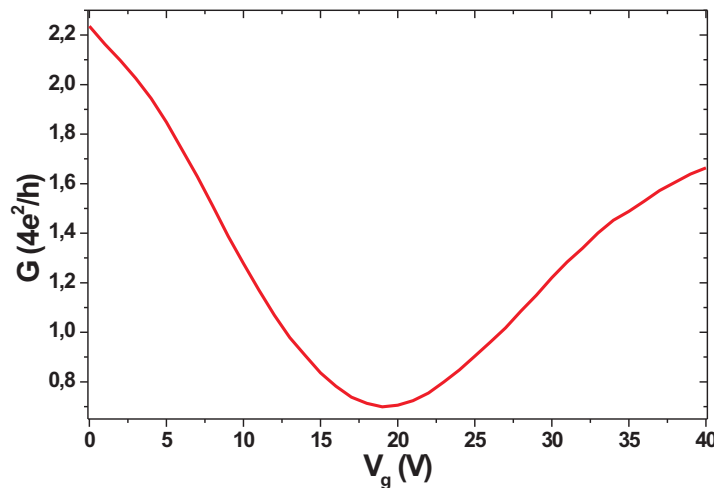


Figura 5.7: Gráfico de uma medida da condutância G versus voltagem de porta V_g para outro dispositivo.

Calculando da mesma forma que anteriormente a mobilidade eletrônica por efeito de campo, temos, para este dispositivo:

$$\mu_{h^+} \approx 10000 \frac{cm^2}{V \cdot s}$$

$$\mu_{e^-} \approx 5500 \frac{cm^2}{V \cdot s}$$

Os valores de mobilidade tanto para buracos quanto para elétrons estão bem mais altos do que os valores do dispositivo anterior. Este resultado

é provavelmente devido ao fato de que a resistência de contato para este dispositivo estava bem mais baixa, como pode ser observado na escala da ordenada do gráfico da Fig. 5.3.

Calculamos também a densidade de portadores no mínimo de condutância n_0 para os dois dispositivos acima como descrito na seção 3.2. Obtivemos os valores de:

Primeiro dispositivo:

$$n_0 = 3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$$

e segundo dispositivo:

$$n_0 = 4.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$$

Estes último valor é da mesma ordem de grandeza dos valores usualmente encontrados na literatura. Já o primeiro está uma ordem de grandeza acima, mas como a resistência de contato não é desprezível para este dispositivo, o valor encontrado para a densidade de portadores, assim como o da mobilidade eletrônica, não é confiável.

5.3.1 Medidas de transporte elétrico utilizando uma sonda de AFM

Para estudarmos experimentalmente o efeito da pressão local nos estados eletrônicos do grafeno, realizamos experimentos combinando técnicas de microscopia de varredura por sonda (SPM) e transporte elétrico, em colaboração com o Prof. Bernardo Neves e Ana Paula Barboza. Para tal, utilizamos os transistores de efeito de campo descritos anteriormente e sondas de AFM com cobertura metálica para utilizarmos como um dos contatos elétricos. Este método de medida já foi mostrado bastante confiável no estudo das propriedades eletrônicas de dispositivos de nanotubos de carbono [88].

Para as medidas utilizamos uma arquitetura de duas pontas (sonda e contato do dispositivo).

Na Fig. 5.3.1 temos um esquema do circuito utilizado mostrando o dispositivo a ser estudado, a sonda de AFM com cobertura metálica, os equipamentos de medida elétrica: duas fontes de voltagem *Keithley Source-meter 2400* (uma para V_{sd} e outra para V_g) e um multímetro digital *HP-DMM*; e o computador que controla os aparelhos de medida.

Para obtermos um valor mais confiável da corrente, utilizamos uma resistência de valor conhecido ($R = 10k\Omega$) em série com o circuito e medimos a queda de potencial nesta resistência.

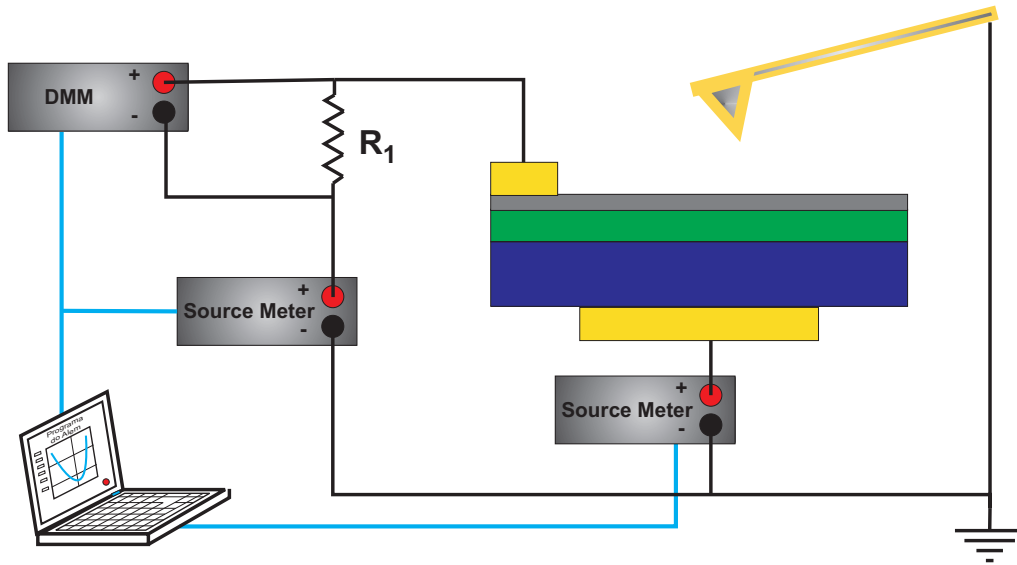


Figura 5.8: Esquema do circuito de medida com a sonda de AFM. Utilizamos duas fontes de tensão *Keithley Source-meter 2400* (uma para V_{sd} e outra para V_g), um multímetro digital *HP-DMM* e uma sonda com uma cobertura metálica de Cr/Au (μ Masch CSC-37/Cr-Au/50). A resistência R possui um valor de $R = 10k\Omega$. Os equipamentos de medida são controlados por um computador.

Utilizando a montagem descrita, podemos monitorar as propriedades eletrônicas locais, logo abaixo da sonda. Ao aplicarmos uma determinada força na amostra utilizando a sonda e fazendo uma medida de transporte ao mesmo tempo, podemos retirar várias informações sobre as propriedades eletrônicas do grafeno sobre a ação de uma pressão local.

A força e pressão correspondentes podem ser obtidas utilizando-se a teoria descrita na seção 3.1.

Primeiramente, temos que obter a resistência total da montagem para não a levarmos em conta ao estudarmos o dispositivo. Para isto encostamos a sonda em um contato e fazemos uma curva I-V em “curto”. Para que tenhamos certeza de que a deformação da sonda bem como seu contato elétrico têm uma baixa dependência com a força aplicada pela sonda na amostra, fizemos diversas curvas e comparamos as resistências obtidas. Pudemos observar que, após feito o contato elétrico, a resistência total varia muito pouco com a força aplicada. A título de ilustração, na Fig. 5.3.1 temos uma curva I-V para a sonda em “curto”.

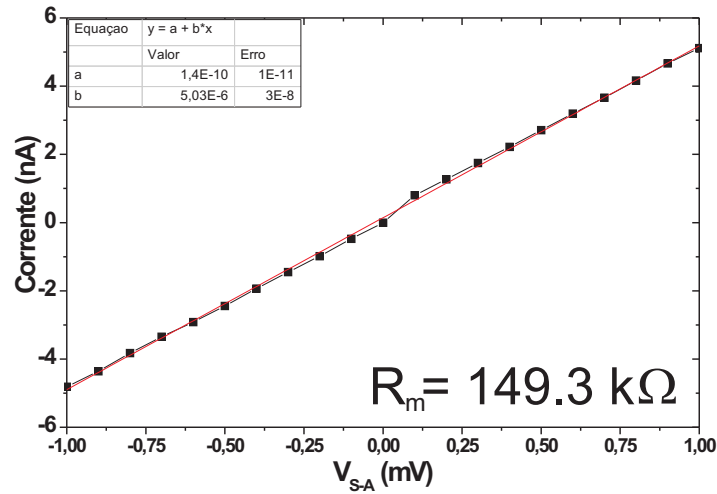


Figura 5.9: Curva I-V para a sonda em contato com um dos contatos elétricos produzindo um “curto”. Desta forma podemos obter a resistência total da montagem.

Neste ponto podemos partir para o estudo nos dispositivos de grafeno com pressão.

Apesar de algumas tentativas, não conseguimos realizar medidas utilizando a sonda de AFM como contato. Todas as vezes em que abaixávamos a sonda, havia uma descarga elétrica e o dispositivo parava de funcionar apesar de todos os contatos e a sonda estarem aterrados. A explicação mais plausível para este fato talvez seja que há uma pequena diferença de potencial entre o terra no qual a sonda estava conectada e o terra no qual o dispositivo estava conectada. Devemos então realizar mais medidas com um aterramento melhor para que não haja nenhuma descarga elétrica.

5.4 Conclusões

Neste capítulo vimos que, através da aplicação de uma pressão uniaxial no grafeno de poucas camadas, podemos obter estruturas de grafeno com hibridização sp^2 - sp^3 . Estas estruturas possuem polarização de spin com um spin total igual a 1 e, para as primeiras camadas, àquelas com hibridização sp^3 , temos um *gap* de energia. Este *gap* é pequeno para um dos spins (da ordem de meV) e bem maior (alguns eV) para o outro.

Medidas preliminares de injeção de carga no grafeno sob pressão feitas pelo grupo do Laboratório de Nanoscopia indicam que esta transição

pode ocorrer quando há a presença de água. Este é um forte indício que o modelo proposto é válido.

Como a estrutura proposta para o grafeno bicamada possui um *gap* de energia, temos a possibilidade de fabricar de um transistor com alta razão *on-off* e spin-polarizado, o que é de grande interesse para a spintrônica [21]. Ainda podemos construir um dispositivo com as mesmas propriedades para o grafeno de poucas camadas, mas devemos mudar a arquitetura do dispositivo para que o transporte eletrônico seja feito na vertical.

Na seção experimental, fabricamos e estudamos alguns transistores de efeito de campo baseados em grafeno de poucas camadas. Através de curvas de transcondutância (condutância *versus* voltagem de porta) obtivemos a mobilidade eletrônica e a densidade de portadores para os dispositivos. Fizemos também uma montagem para o estudo do transporte na perpendicular às folhas de grafeno juntamente com a aplicação de pressão para estudarmos experimentalmente o efeito da pressão local no grafeno de algumas camadas. Foi demonstrado, em um dos contatos de um dispositivo, que conseguimos realizar medidas elétricas utilizando uma sonda de AFM condutora e deste modo retiramos a resistência do aparato experimental. O estudo do transporte elétrico com pressão local no grafeno porém, ainda não foi realizado com sucesso devido à problemas com descarga elétrica, mas com o devido aterramento acredita-se que possa ser realizado em breve.

Nanofitas, Óxidos de Grafeno e Grafano

6.1 Introdução

6.1.1 Nanofitas de Grafeno

Como dito na introdução, talvez a maneira mais promissora de abrirmos um *gap* de energia no grafeno é “cortando-o” na forma de uma pequena fita.

Neste caso, como os elétrons ficam confinados lateralmente, o efeito das bordas é bastante intenso e contribuem na maior parte das propriedades destas estruturas. Existem duas direções preferenciais para cortarmos o grafeno com o intuito de obtermos uma nanofita: a direção *zig-zag* e a *armchair* (Fig. 6.1), que fazem um ângulo de 30° entre elas.

Quando cortamos uma nanofita de grafeno na direção *armchair*, temos átomos das duas sub-redes (A e B, em vermelho e azul na Fig. 6.1 respectivamente) em cada uma das bordas. Já quando temos uma nanofita *zig-zag*, em uma das bordas temos apenas átomos da sub-rede A e na outra borda, átomos da sub-rede B. As nanofitas *zig-zag* possuem estados localizados nas bordas que estabilizam estados fundamentais magnéticos, como veremos mais adiante.

Para denotar a largura das nanofitas, iremos adotar uma convenção amplamente utilizada na literatura [89]. Para as nanofitas de borda *zig-zag*, temos que N_{zz} é dado pelo número de linhas *zig-zag* da nanofita e para as de borda *armchair*, N_{ac} é dado pelo número de dímeros (C-C) paralelos à fita (vide Fig. 6.1).

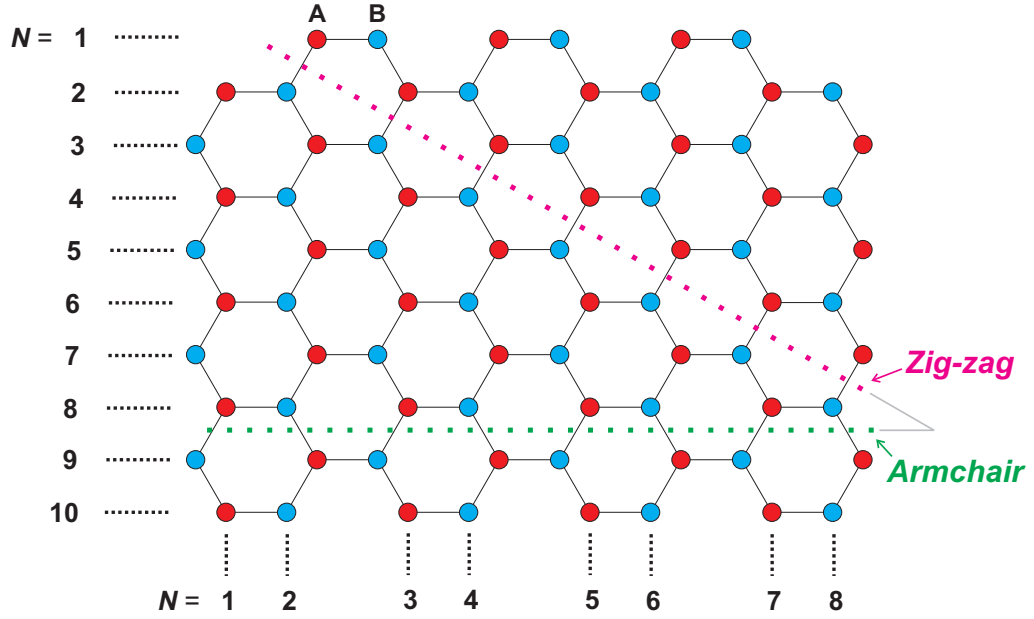


Figura 6.1: Rede cristalina do grafeno mostrando: a sua rede bipartida, com os átomos A e B (vermelho e azul respectivamente); as direções *armchair* e *zig-zag*; e a convenção utilizada nas nanofitas de borda *armchair* e *zig-zag* para denotar a sua largura (vide texto).

De acordo com o Teorema de Lieb [90], quando temos uma rede bipartida $\Lambda = |A| + |B|$, onde $|A|$ e $|B|$ são os números de sítios A e B respectivamente, se $|B| - |A| \neq 0$ pode-se provar que o estado fundamental do hamiltoniano de Hubbard¹ [91] possui spin S não nulo e igual à: $S = \frac{1}{2}(|B| - |A|)$, com $|B| > |A|$. Portanto, para uma borda *zig-zag*, onde temos apenas átomos de uma determinada rede (A ou B) na borda, existe a possibilidade de uma polarização de spin. Porém, levando-se em conta as duas bordas, temos que $|A| = |B| \Rightarrow S = 0$, isto é, o estado fundamental deve ser anti-ferromagnético.

De fato a polarização de spin para as nanofitas de grafeno de borda *zig-zag* pode ser confirmada através de cálculos de primeiros princípios [32, 31, 92].

Para a polarização de spin nas nanofitas, temos dois casos. No primeiro, as duas bordas da fita possuem uma densidade de spin líquida maior (ou menor) que zero. Ou seja, as duas bordas apresentam uma maior densidade

¹O hamiltoniano de Hubbard escrito na segunda quantização é dado por: $H = \sum_{i,j,\sigma} [t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}] + \sum_i [U_i c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i,\uparrow} c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i,\downarrow}]$.

de elétrons com spin α (ou β). Portanto há um valor não nulo para o spin total da estrutura. Chamaremos este caso de *ferromagnético*.

Já para o segundo caso, uma borda apresenta uma densidade de spin líquida de sinal contrário à outra. Ou seja, uma borda possui polarização α e a outra β . Neste caso o valor líquido de magnetização da estrutura é zero. Este é o caso que descrevemos anteriormente como o estado *anti-ferromagnético*.

Na Fig. 6.2 está ilustrada a densidade de estados (DOS), a DOS projetada no espaço real e a estrutura de bandas para os casos anti-ferromagnético e ferromagnético. A diferença em energia entre os estados ferromagnético e anti-ferromagnético ($E_{FERRO} - E_{ANTI-FERRO}$) é de aproximadamente 3 meV para $N=10$ e tende a zero com o aumento de N seguindo uma curva da forma $1/N$ [92] (Fig. 6.3). Os pontos em laranja foram obtidos através de cálculos feitos durante esta dissertação e são comparados com os pontos em preto, retirados da referência [92]. Como pode ser visto, os pontos calculados neste trabalho seguem aproximadamente os pontos retirados da referência [92] dentro de um pequeno erro.

6.1.2 O Grafano

Os hidrocarbonetos são as estruturas mais simples compostas apenas de carbono e hidrogênio. Os hidrocarbonetos podem ser encontrados na natureza em óleos ou no gás natural; e podem ser fabricados artificialmente, como o polietileno e outros plásticos.

A estrutura denominada *grafano* é um hidrocarboneto na qual os átomos de carbono estão dispostos em uma simetria hexagonal e cada um está ligado covalentemente a um átomo de hidrogênio. Em oposição a todos os outros hidrocarbonetos conhecidos, que se apresentam em formas de anel, linha ou uma combinação dos dois, o grafano é uma estrutura bidimensional.

Utilizando uma folha de grafeno como base, estudos mostram que a quimiosorção (adsorção química) de apenas um átomo de hidrogênio é bastante custosa energeticamente (por volta de 1 eV). Porém, se átomos de hidrogênio ligarem coletivamente em lados alternados da folha de grafeno há um efeito cooperativo e a estrutura fica energeticamente estável [93].

Quando a hidrogenação de uma folha de grafeno é completa, temos o grafano. Estudos mostram que o grafano é mais estável energeticamente que diversos outros hidrocarbonetos, como o C_nH ($n=2-5$) e até mesmo o benzeno [94].

Na Fig. 6.4 pode ser visto o grafano do tipo *chair* (cadeira), no qual cada átomo de carbono está ligado a um átomo de hidrogênio alternadamente

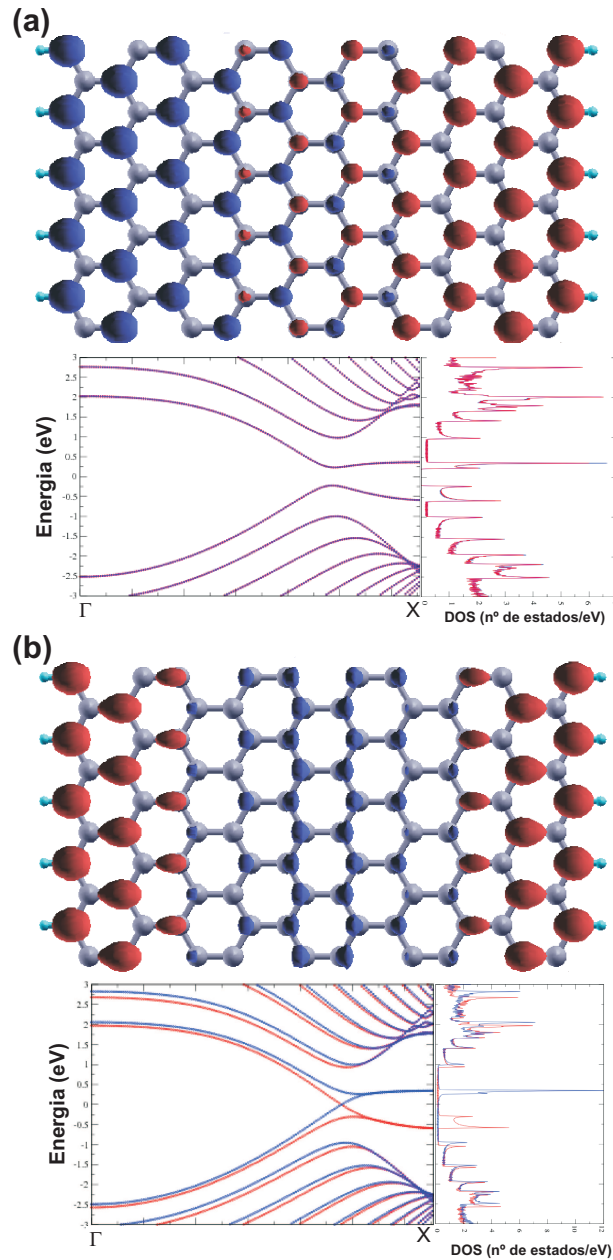


Figura 6.2: Densidade de estados (DOS) projetada para uma nanofita de grafeno de bordas *zig-zag* com $N=10$ com polarização de spin para os casos (a) anti-ferromagnético e (b) ferromagnético. A DOS para spin tipo α está em vermelho e β em azul.

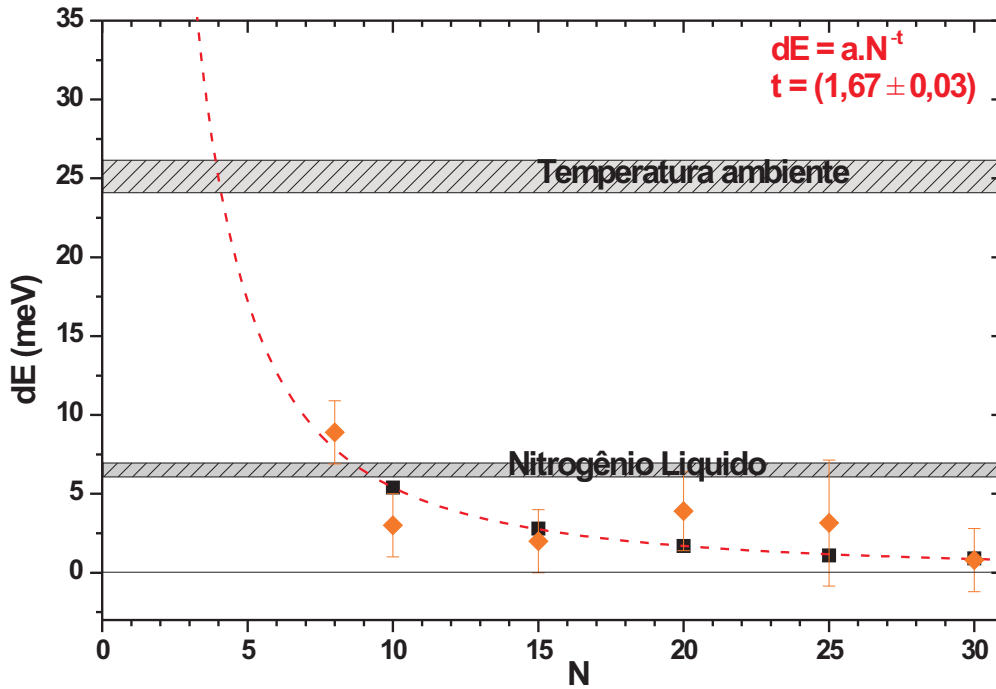


Figura 6.3: Diferença de energia entre os estados ferromagnético e anti-ferromagnético ($dE = E_{FERRO} - E_{ANTI-FERRO}$). Os pontos calculados estão em laranja e os pontos em preto foram retirados da referência [92].

nos lados da folha de grafeno. Há também o tipo *boat* (barco) os átomos de hidrogênio se alternam em pares.

A estrutura eletrônica das duas estruturas mais estáveis para o grafano são bastante parecidas. Na Fig. 6.5 está mostrada o resultado do cálculo feito por primeiros princípios² para a obtenção da dispersão eletrônica do grafano do tipo *chair*.

Como pode ser observado na Fig. 6.5, o grafano é um material com um *gap* de energia de aproximadamente 3.5 eV, portanto um isolante. Isto já era esperado, se considerarmos que o grafano é um “metal” por causa dos seus elétrons π delocalizados. Quando estes elétrons fazem ligações covalentes, seja com átomos de hidrogênio no grafano ou com outros átomos de carbono no caso do diamante, estes elétrons ficam localizados, causando a abertura do *gap* de energia em sua estrutura de bandas.

²Foi utilizado a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) de pseudopotenciais de norma conservada como implementada no código SIESTA. Foi utilizada uma base de orbitais atômicos e a aproximação GGA-PBE para o funcional de troca-correlação.

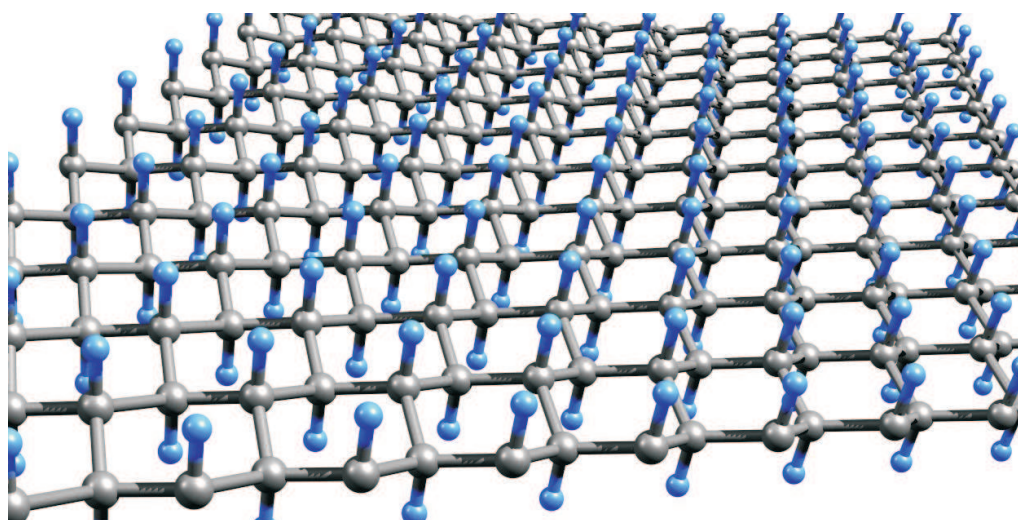


Figura 6.4: Estrutura do grafano do tipo *chair*. Os átomos de carbono estão em cinza e os de hidrogênio em azul. A figura mostra a rede hexagonal com o carbono em uma hibridização sp^3 .

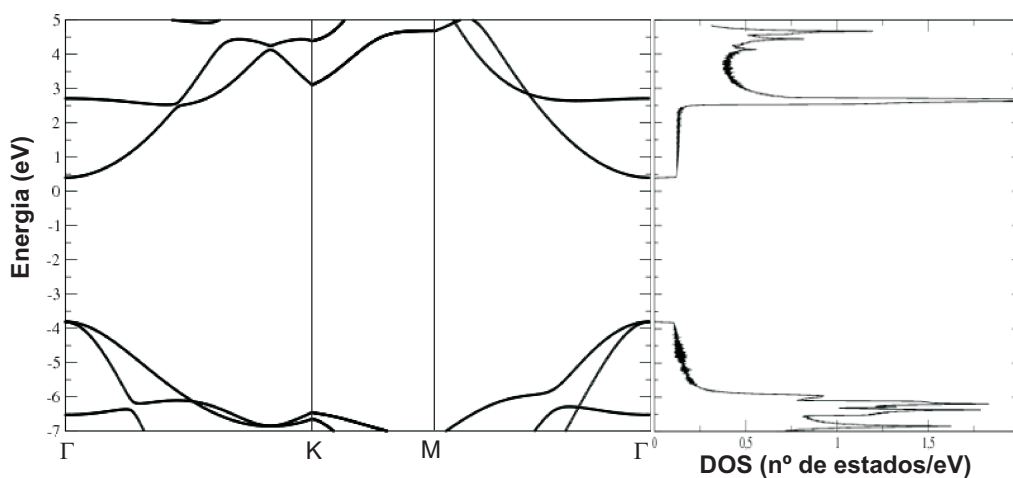


Figura 6.5: Dispersão eletrônica do grafano do tipo *chair* e a sua densidade de estados.

Há fortes indícios da fabricação experimental do grafano [30] através de um tratamento do grafeno com plasma de hidrogênio. Neste procedimento os flocos de grafeno são sujeitos a um plasma de hidrogênio por um determinado tempo. Após o processo, as amostras mostraram um comportamento isolante e o parâmetro de rede de algumas regiões mudou para um valor bastante próximo do valor calculado para o grafano. Neste mesmo trabalho

foi mostrado também que, se as amostras são aquecidas a 450 °C em atmosfera de Ar por 24 horas, as propriedades eletrônicas e estruturais do grafeno retornam quase totalmente aos valores originais. Ou seja, há uma “des-hidrogenação” do grafeno após o aquecimento.

6.1.3 Os Óxidos de Grafeno

Os óxidos de grafeno podem ser obtidos a partir da ligação covalente dos átomos de carbono a grupos funcionais que contém oxigênio, como hidroxila, carboxila e epóxido.

A fabricação de óxidos de grafeno pode ser feita de diversas maneiras. Provavelmente a mais utilizada é a técnica de oxidação do grafite, utilizando fortes ácidos e oxidantes [95, 96, 97], e sua dispersão em seguida. Pelo fato do óxido de grafite ser altamente hidrofílico, após o tratamento, podemos dispersá-lo facilmente em soluções aquosas. A dispersão é então colocada em um substrato e, otimizando os processos, folhas de monocamadas de óxido de grafeno podem ser obtidas [98].

É verificado experimentalmente que os flocos de óxido de grafeno obtidos desta forma possuem baixíssima condutividade elétrica [99]. Porém, através de um processo de redução, as propriedades eletrônicas do grafeno podem ser quase totalmente recuperadas [100, 101].

Outra forma de fabricação de óxidos de grafeno que vem ganhando espaço é o método de oxidação anódica local (LAO) utilizando técnicas de microscopia de varredura por sonda. Nesse método, uma alta tensão é aplicada entre a sonda e a folha de grafeno e, utilizando a camada de água naturalmente presente na superfície do grafeno como eletrólito, acontece uma oxidação anódica por onde a sonda passa. Este método permite a fabricação de fitas e anéis de grafeno com propriedades de confinamento quântico [102, 103], já que os elétrons ficam confinados nas áreas não oxidadas.

Na Fig. 6.6 estão mostradas duas estruturas feitas em grafeno por LAO, um anel (a)[102] e uma fita (c)[103]. Também temos uma medida de transporte elétrico para uma nanofita de grafeno feita pelo método de LAO com aproximadamente 77 nm de largura (Fig.6.6(d)) [103] que mostra regiões de baixa condutância que concordam com outros resultados experimentais para nanofitas de grafeno produzidas por corrosão por plasma[33].

Ainda há uma grande discussão em relação à estrutura dos óxidos de grafeno. Diversas estruturas vêm sendo propostas, mas as mais aceitas são aquelas compostas pelos grupos funcionais hidroxila (C-OH), carboxila (C-COH) e epóxido (C-O-C), e misturas destes grupos [104, 105, 98].

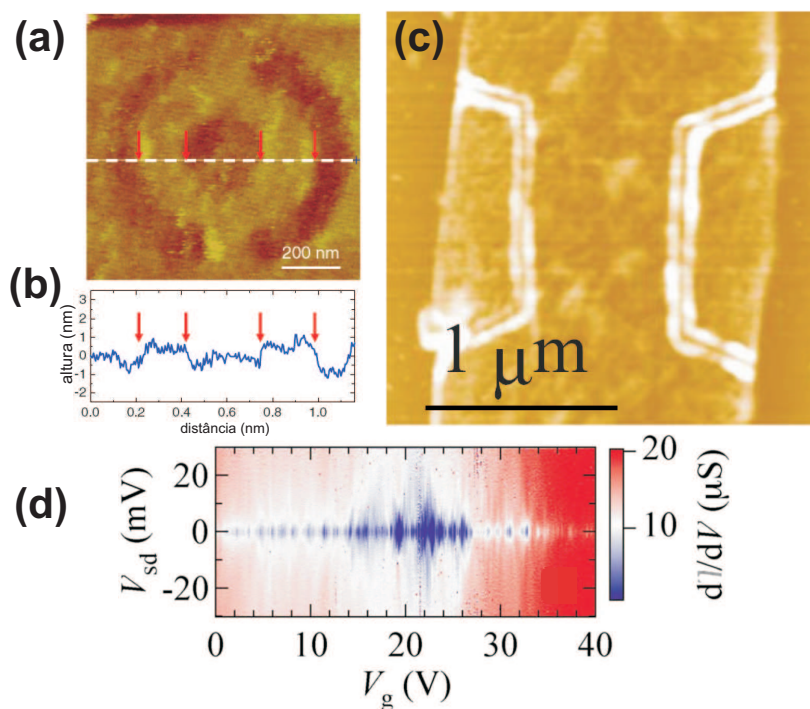


Figura 6.6: Um anel (a) e uma fita (b) produzidas através da técnica de oxidação anódica local no grafeno. (c) Perfil de altura ao longo da linha tracejada em (a). (d) Gráfico do diferencial da condutância dI/dV de uma nanofita de 77 nm de largura e 600 nm de comprimento em função da voltagem de *gate* V_g e da voltagem de *source-drain* V_{sd} . As imagens (a) e (c) foram retiradas da referência [102] e as imagens (b) e (d) da referência [103].

Neste trabalho adotamos duas destas estruturas propostas, com o funcional hidroxila e epóxido (Fig. 6.7).

Essas duas estruturas adotadas possuem estruturas eletrônicas muito parecidas. Na Fig. 6.8, pode ser vista a dispersão eletrônica do óxido de grafeno composto por hidroxilas. Podemos perceber que o *gap* de energia para esta estrutura é de aproximadamente 2.5 eV, portanto um isolante.

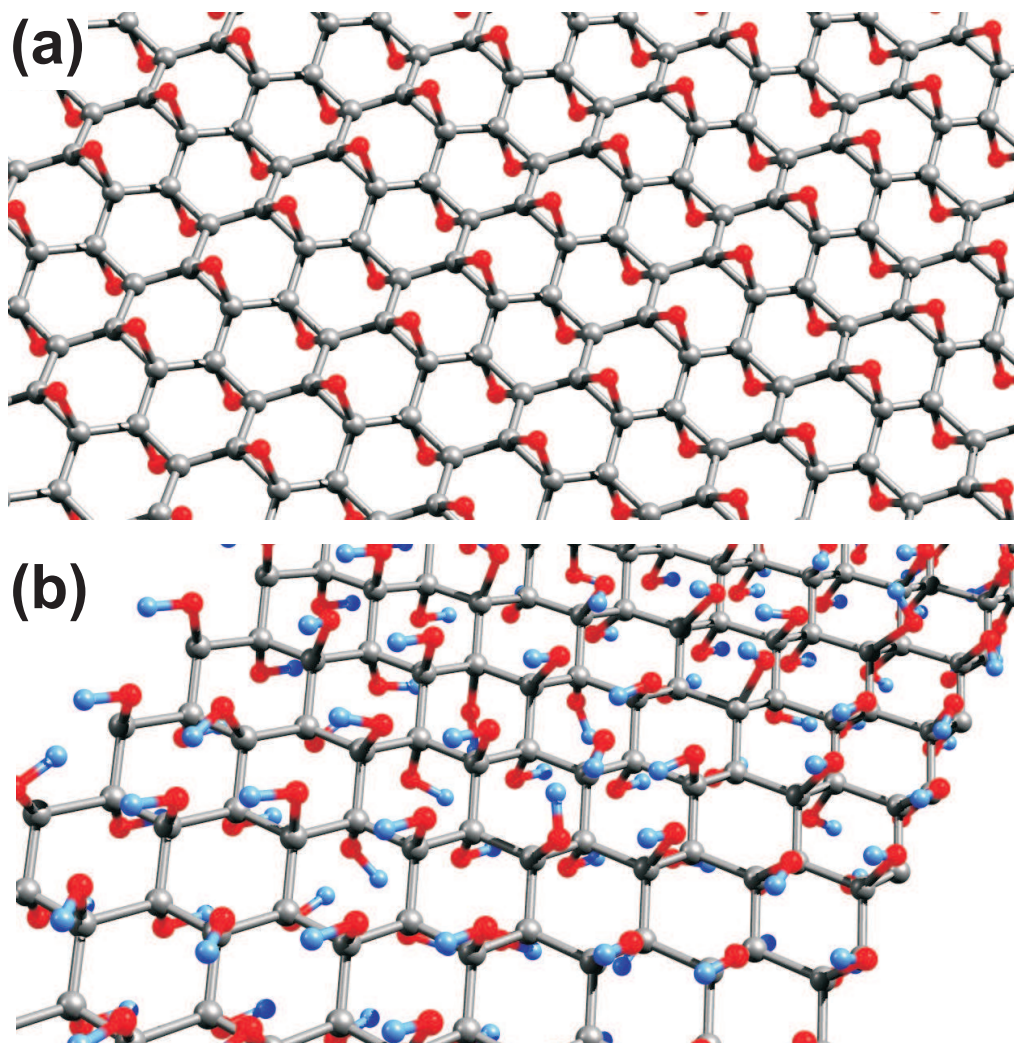


Figura 6.7: Estruturas de óxido de grafeno com os funcionais químicos (a) epóxido e (b) hidroxila.

6.2 Resultados

6.2.1 Nanofitas de grafeno em óxido de grafeno

Podemos encontrar facilmente na literatura vários trabalhos sobre nanofitas de grafeno em vácuo (por exemplo as referências [32, 31, 92]). Porém, apesar de nanofitas de grafeno em óxido de grafeno serem estudadas experimentalmente, não há nenhum estudo sistemático por vias teóricas. Iremos então agora estudar nanofitas de grafeno com borda *zig-zag* embebidas em

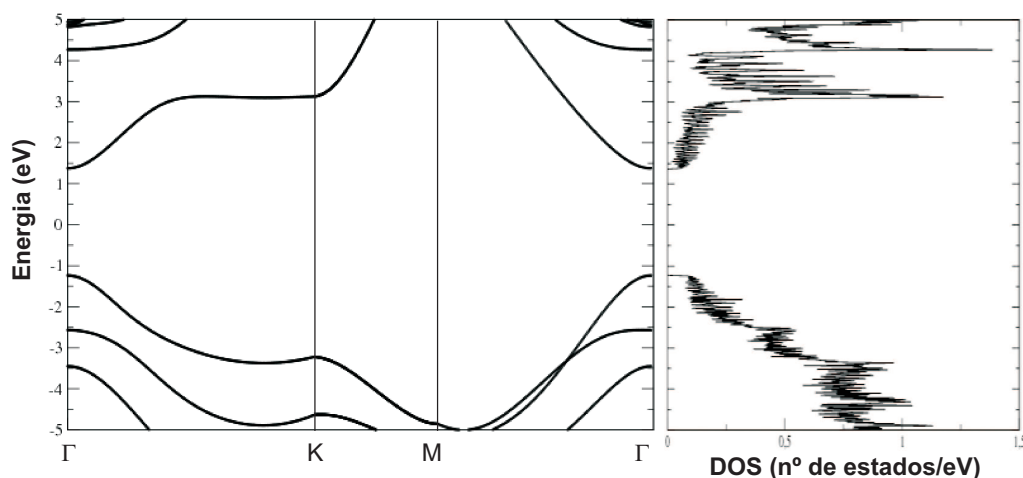


Figura 6.8: Dispersão eletrônica para o óxido de grafeno composto por hidroxilas e a sua densidade de estados.

óxido de grafeno e grafano.

O método mais efetivo para a fabricação experimental de nanofitas de grafeno com uma borda de óxido de grafeno é, provavelmente, o método de litografia por oxidação anódica local (LAO). Neste método é aplicada uma diferença de potencial (normalmente em torno de 20 V) entre uma sonda de AFM condutora e uma amostra de grafeno e, em seguida, a sonda é aproximada da amostra e percorre um caminho pré-definido.

Deste modo, o grafeno sofre uma oxidação nos locais por onde a sonda passou. A taxa de oxidação é controlada pela quantidade de eletrólito presente, a voltagem entre a amostra e a sonda e a distância sonda-amostra. O eletrólito é composto pela camada de contaminação, basicamente de água. Por este motivo, controlando a umidade no local onde a amostra se encontra controlamos a quantidade de eletrólito.

Com esta motivação experimental, estudaremos neste capítulo as nanofitas de grafeno de borda *zig-zag* embebidas em óxido de grafeno composto por hidroxilas (Fig. 6.9).

Para podermos comparar uma nanofita livre e uma embebida em óxido de grafeno, fizemos cálculos de primeiros princípios para diversas estruturas e então, para cada estrutura, avaliamos a diferença dE entre os estados ferromagnético e anti-ferromagnético. O gráfico da Fig 6.10 ilustra o comportamento encontrado.

Este é o mesmo comportamento esperado para as nanofitas no vácuo. Porém, aparentemente o aumento na diferença de energia quando vamos para N_{zz} menores é diferente das nanofitas no vácuo. No caso das embe-

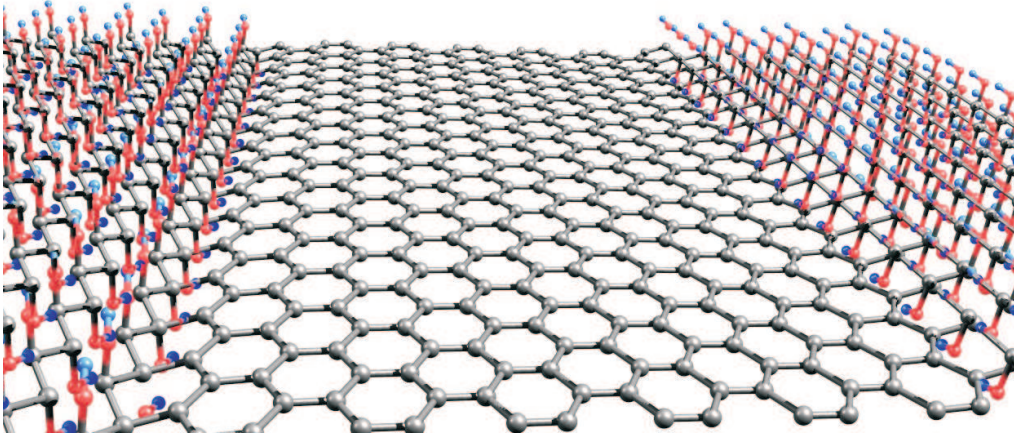


Figura 6.9: Nanofita de grafeno de borda *zig-zag* com $N=12$ embebida em um óxido de grafeno.

bidadas em óxido, é previsto que para uma nanofita com $N_{zz} = 8$ (largura de aproximadamente 1.5 nm), a diferença de energia seria: $dE \approx 25$ meV. Ou seja, há a possibilidade desta nanofita possuir o estado puramente anti-ferromagnético mesmo em temperatura ambiente.

O motivo pelo qual a diferença entre o estado ferromagnético e o anti-ferromagnético é maior para as nanofitas embebidas em óxido de grafeno ficará claro a seguir.

6.2.2 Nanofitas de grafeno em grafano

Já que podemos fabricar um grafano expondo um floco de grafeno à um plasma de hidrogênio [30], e ao aquecer temos um grafano praticamente igual ao original, poderíamos fabricar experimentalmente nanofitas de grafeno embebidas em grafano. Um modo para fabricação destas nanofitas seria o seguinte: primeiro faríamos a hidrogenação do grafeno para obter um grafano; em seguida, utilizando uma sonda de AFM aquecida, faríamos a “des-hidrogenação” local no grafano criando uma fita de grafeno bastante fina no local pelo qual a sonda percorreu.

Deste modo, nesta seção iremos estudar nanofitas de grafeno com borda *zig-zag* embebidas em grafano.

Fizemos cálculos de primeiros princípios como os utilizados para estudar as nanofitas de grafeno em óxido de grafeno. Avaliamos então a diferença entre energia dos estados ferromagnético e anti-ferromagnético das nanofitas. Os resultados se encontram na Fig. 6.10.

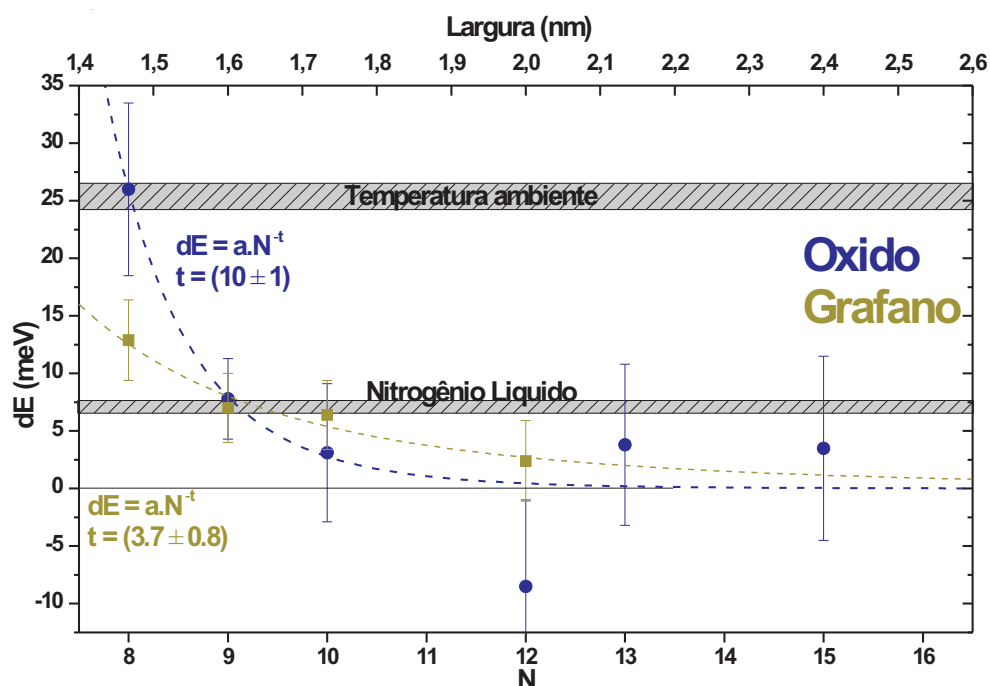


Figura 6.10: Gráfico da diferença em energia entre os estados ferromagnético e anti-ferromagnético *versus* número N para as nanofitas *zig-zag* embebidas em óxido de grafeno (azul) e em grafano (mostarda). As linhas tracejadas correspondem a um ajuste de uma curva do tipo $y = ax^{-t}$ para os dois tipos de nanofitas.

Podemos perceber que a queda da diferença de energia é mais suave no caso das nanofitas embebidas em grafano. Podemos perceber também que, apesar de que dE é maior para a fita embebida em grafano do que no vácuo, a nanofita em óxido de grafeno ainda possui uma diferença de energia consideravelmente maior.

6.3 Discussão dos Resultados e Conclusão

Para compreendermos melhor o motivo da diferença entre o valor de dE em função de N_{zz} para as nanofitas no vácuo, óxido de grafeno e grafano, iremos primeiro observar a sua estrutura.

Na Fig. 6.11 podemos ver lateralmente a estrutura de três nanofitas de grafano no vácuo, em grafano e em óxido de grafeno. Percebe-se que para a nanofita em vácuo quase não há uma deformação da rede, para a nanofita

em grafano temos uma pequena deformação e em óxido de grafeno temos uma deformação muito mais aparente.

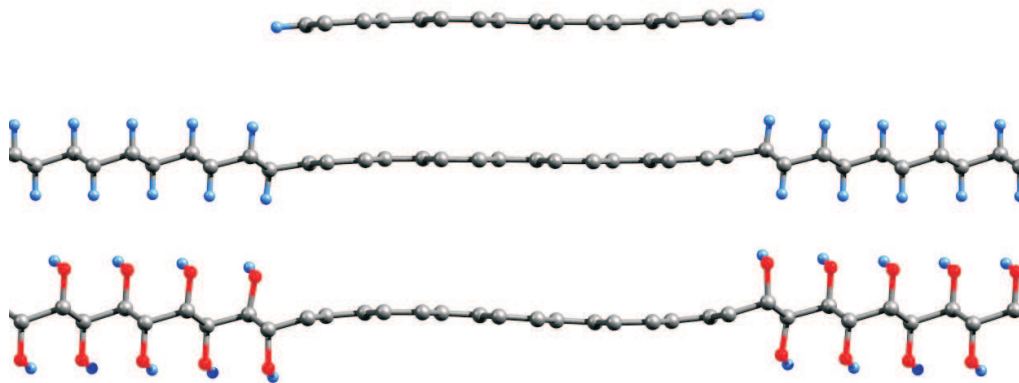


Figura 6.11: Vista lateral da estrutura de três nanofitas de grafeno no vácuo, em grafano e em óxido de grafeno.

Esta deformação estrutural tem uma forma anti-simétrica para as nanofitas com N_{zz} par (como mostrado na figura) e simétrica para as nanofitas com N_{zz} ímpar.

Para estabelecermos se esta deformação estrutural pode favorecer mais a estrutura anti-ferromagnética do que a ferromagnética, fizemos cálculos com uma nanofita *zig-zag* de $N_{zz} = 8$ no vácuo com uma deformação similar à obtida no óxido de grafeno. Obtivemos um $dE = 38meV$

Outro possível mecanismo que justifica uma maior interação entre as bordas da nanofita, estabilizando o estado anti-ferromagnético na nanofita embebida em óxido de grafeno, pode ser estudado a partir de uma análise de população em cada átomo da fita.

Na Fig. 6.12 temos a população de Mulliken para os átomos de carbono *versus* o número do átomo para nanofitas com $N_{zz} = 8$ em vácuo, grafano e óxido de grafeno. A população de Mulliken é uma medida do número de elétrons associado a cada átomo em uma molécula ou um sólido. As nanofitas começam no átomo de número 0 e terminam no átomo de número 15. Os átomos de carbono anteriores e posteriores são pertencentes às estruturas de grafano ou óxido de grafeno.

Como podemos perceber, a distribuição de carga para as três estruturas é bastante diferente nas proximidades das bordas e muito parecidas no centro da fita. Estas diferentes distribuições de carga, porém, causam uma deformação das ligações entre os átomos de carbono por toda a fita. Para uma nanofita de largura pequena, estas deformações não somem no centro da fita, como é de se esperar para fitas largas. Isto provavelmente causa

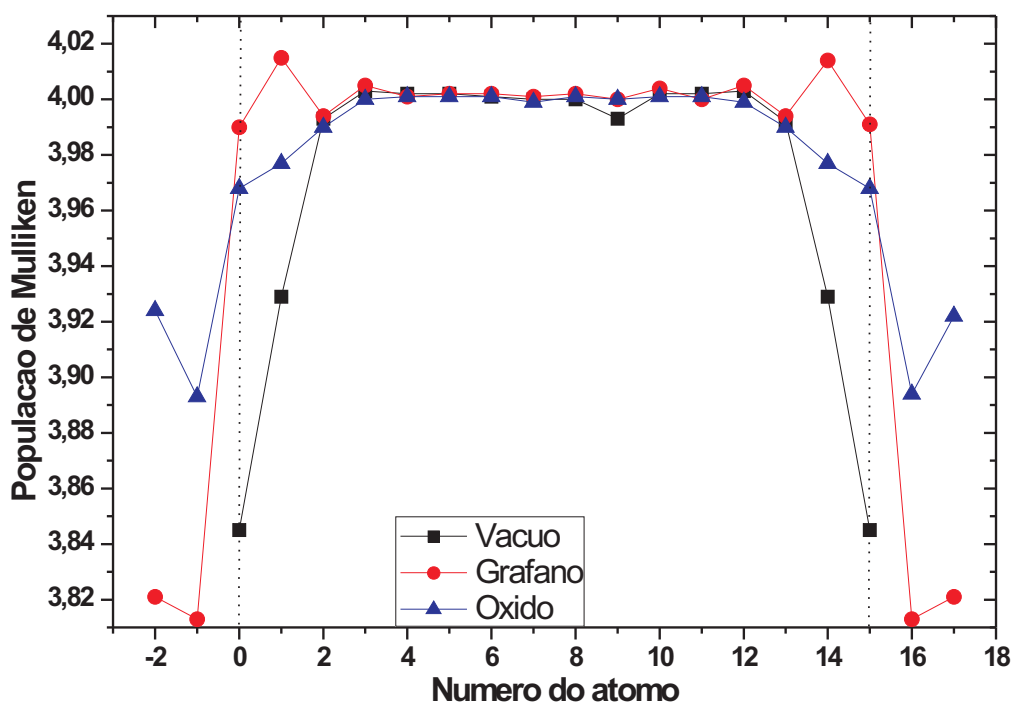


Figura 6.12: População de Mulliken para os átomos de carbono *versus* o número do átomo para nanofitas com $N_{zz} = 8$ em vácuo, grafano e óxido de grafano. As nanofitas começam no átomo de número 0 e terminam no átomo de número 15. Os átomos de carbono anteriores e posteriores são pertencentes às estruturas de grafano ou óxido de grafano.

um maior acoplamento entre as bordas, o que leva ao favorecimento da estrutura anti-ferromagnética.

Portanto, tanto a deformação das ligações dos átomos quanto a ondulação das fitas contribuem para a estabilização da fase anti-ferromagnética das fitas. Podemos então concluir que não é totalmente necessário o uso de óxidos de grafeno ou o grafano como matriz para as nanofitas, mas pode-se causar estas deformações através do uso de um substrato apropriado, por exemplo. Porém, é muito mais imediato o uso dos derivados de grafeno como matriz que, como já vimos, podem ser obtidos experimentalmente de modo bastante fácil e as nanofitas podem ser desenhadas em sua superfície.

CAPÍTULO 7

Conclusões

O estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de grafeno de uma e poucas camadas e seus derivados investigados neste trabalho foi resultado do emprego de uma combinação de técnicas experimentais e teóricas. Citamos, por exemplo, abordagens analíticas e numéricas, como a Teoria de Grupos e a Teoria do Funcional da Densidade, e uma série de técnicas experimentais, como fabricação de amostras por esfoliação do grafite, microscopia de varredura por sonda (SPM) e transporte elétrico.

Do um ponto de vista mais analítico, utilizamos a Teoria de Grupos para obter as propriedades eletrônicas e vibracionais derivadas de simetria do grafeno de poucas camadas. Obtivemos também as regras de seleção para absorção óptica e espalhamento elétron-fônon.

Além disso, mostramos que cálculos DFT são particularmente apropriados à análise de experimentos que envolvem deformações em nanoestruturas, como aquelas produzidas por sondas de AFM. Isso foi demonstrado no caso do grafeno de uma e poucas camadas submetidos a uma pressão local. A partir de indícios experimentais de comportamentos distintos entre grafeno mono- e multi-camada em relação a injeção de carga, elaboramos modelos que mostraram quais aspectos estruturais poderiam justificar essa diferença. Propusemos um mecanismo de reibridização das camadas superiores do material, mediado por grupos -OH oriundos da hidratação da amostra, que levou ao aparecimento de uma depleção dos estados eletrônicos nas camadas reibridizadas, além da estabilização de um estado magnético no material. Estudamos ainda as propriedades eletrônicas de dispositivos de grafeno de poucas camadas por meios experimentais, utilizando técnicas de transporte elétrico, e propusemos um experimento combinando transporte e técnicas de SPM capaz de verificar os modelos propostos por teoria.

Finalmente, investigamos também propriedades magnéticas em nanofitas embebidas em óxido de grafeno e em grafano. Procuramos distinguir o comportamento dessas fitas em relação à uma fita isolada, e mostramos que, de fato, algumas diferenças aparecem, como um favorecimento do estado anti-ferromagnético para o caso do óxido.

Enfim, esta dissertação procurou ilustrar a combinação entre teoria e experimento para o estudo de novos fenômenos em nanomaterias.

Preparação das Amostras

Este apêndice tem como objetivo informar o leitor o modo que as amostras foram preparadas assim como servir de roteiro para pessoas que queiram trabalhar com amostras semelhantes. Por este motivo, algumas partes deste apêndice estão escritas como uma “receita”. Durante a escrita, tentei deixar tudo o mais claro possível enfatizando os pontos e cuidados que considero importantes.

Tanto na preparação quanto no manuseio das amostras é importante nos lembrarmos de alguns cuidados importantes.

Limpeza é uma coisa fundamental. Procure manter todo seu equipamento (pinça, becker, caixa da amostra, ...) e o seu local de trabalho sempre o mais limpo possível. O cuidado com a limpeza da área de trabalho e dos equipamentos utilizados irão influenciar diretamente na qualidade das amostras.

Limpe **SEMPRE** suas pinças (antes e depois de utilizá-las). Dê preferência para pinças de plásticos condutores, desta forma você irá evitar riscar o substrato e evitará também o acúmulo de cargas.

Após a deposição dos contatos elétricos procure manusear a amostra utilizando uma pulseira anti-estática dissipativa (com uma resistência da ordem de $1M\Omega$). Após a colocação dos fios na amostra (*wire-bonding*) **SEMPRE** utilize a pulseira.

A.1 Limpeza das pinças e substratos

Enquanto estiver arrumando o local de trabalho, limpe suas pinças!

1. Encha o becker de “limpeza de pinças” com acetona, coloque suas pinças dentro e então coloque o becker no ultra-som por 3 minutos.
2. Troque a acetona do becker por álcool isopropílico (ISO ou IPA) e coloque no ultra-som por mais 3 minutos.
3. Seque as pinças uma por uma com um jato de nitrogênio sempre na direção ponta-cabo.
4. A partir de agora não encoste NADA na ponta (ao menos 3 dedos do final) da pinça. Procure colocar a suas pinças sempre em um local limpo e sem deixar com que suas pontas encostem na superfície que as apóia.

Agora você pode manusear os seus substratos. Antes de começar, lembre de separar caixas limpas para as amostras.

1. Corte os substratos de Si/SiO₂ com 1x1 cm do wafer. Procure não sujar a parte de cima (SiO₂) do substrato. Pode-se cortá-lo cobrindo a parte da superfície de SiO₂ (parte espelhada) com um filme de cola bem fraca e utilizando a ponta de diamante para riscar firmemente apenas uma vez a parte de trás do substrato (parte fosca). Virando o substrato para cima e apertando levemente com um objeto macio (régua de plástico) por cima dos riscos o substrato irá “clivar” corretamente.
2. Encha o becker de tricloroetileno (TCE) com TCE, o de acetona limpa com acetona e o de álcool isopropílico (ISO ou IPA) limpo com IPA. A limpeza com TCE fica a cargo do usuário. O TCE é cancerígena e por isso deve ser manuseado com bastante cuidado e em um local arejado e de preferência com uma boa exaustão. Caso isso não seja possível, não hesite em saltar a limpeza com TCE.
3. Pegue o substrato por uma de suas pontas com sua pinça LIMPA e mergulhe-o no TCE. Agite manualmente no TCE por 1 minuto.
4. Retire o substrato do TCE e mergulhe-o na acetona procurando não deixar o TCE do substrato secar. Agite manualmente na acetona por 1 minuto.
5. Retire o substrato da acetona e mergulhe-o no IPA procurando não deixar a acetona do substrato secar. Agite manualmente no IPA por 1 minuto.

6. Com uma de suas mãos pegue o “soprador” de N_2 e, com o substrato ainda mergulhado no IPA, aperte o gatilho e espere o gás sair com um jato homogêneo e com a força adequada. Retire o substrato do IPA e sopre N_2 no substrato na direção da ponta da sua pinça. Procure secar o substrato todo, sempre soprando na direção da pinça.
7. Coloque o substrato em uma caixa limpa, com a superfície de SiO_2 virada para cima.
8. Descarte o TCE, a acetona e o IPA no recipiente adequado (escrito DESCARTE) e guarde os becker virados de cabeça-para-baixo no local adequado.
9. Limpe o seu local de trabalho sem deixar nenhum lixo para trás.
10. Agora você pode ir embora ou começar a preparar suas amostras. Lembre-se de sempre utilizar uma das quinas da amostra para segurá-la ao manuseá-la. Nunca coloque a ponta da pinça no centro da amostra.

A.2 Deposição dos flocos de grafeno

Para a deposição do grafeno utilizamos a técnica de esfoliação mecânica do grafite. Esta técnica foi estabelecida por Novoselov e colaboradores [5] e se mostra útil para obtenção de flocos de grafeno de uma ou mais camadas. Apesar de fácil, esta técnica não é muito eficaz, normalmente obtemos apenas alguns flocos de grafeno de poucas camadas em uma área de 1 cm^2 . No meu trabalho utilizei apenas o grafite do tipo “kish”, apesar de que alguns grupos utilizam outros tipos, como o grafite natural, HOPG, etc...

A “receita” de deposição do grafeno é a que segue.

1. Pegue com a pinça limpa um pequeno pedaço de grafite e o coloque sobre a parte colante de uma fita adesiva limpa.
2. Dobre a fita ao meio, na direção do comprimento e abra-a novamente, de modo a obter dois pedaços limpos e espelhados na fita adesiva.
3. Encoste o lado com cola de outra fita adesiva limpa na região onde se encontram os dois pedaços de grafite e separe as fitas novamente.
4. Separe a primeira fita, trabalharemos apenas com a segunda fita agora.

5. Dobre a fita com a parte da cola para dentro e abra a fita novamente de modo com que agora você tenha quatro pedaços de grafite na fita.
6. Repita o item acima até que a região central da fita fique com um “filme” relativamente homogêneo de cor cinza e transparente.
7. Coloque a fita virada com a parte que contém o grafite para cima em uma superfície e cole um substrato na fita.
8. Vire a fita e cole-a com o substrato para baixo em uma superfície dura e lisa.
9. Com um objeto de plástico esfregue a fita sobre o substrato com força repetidas vezes.
10. Retire sua amostra da fita adesiva.

A.3 Mapeamento e Litografia

Para mapear a amostra, utilizamos um microscópio óptico com a objetiva de aumento de 20x.

Primeiramente colocamos a quina superior direita da amostra no centro da imagem e anotamos as suas coordenadas de acordo com a régua do microscópio. Este será a origem do nosso sistema de coordenadas.

Em seguida varremos a amostra inteira verticalmente (ou horizontalmente) desprezando as bordas da amostra (1 mm de cada borda). Quando um floco de grafeno é encontrado, anotamos as suas coordenadas de acordo com a régua do microscópio. Desta forma podemos encontrá-lo novamente.

Sabendo as coordenadas dos flocos de grafeno, podemos depositar o polímero que servirá como resiste para a litografia eletrônica. A “receita” é a que segue.

1. Ligue o *hot-plate* e ajuste sua temperatura para 180 °C.
2. Prepare o *spinner* com o “chuck” adequado. Foi utilizado um que possuía apenas um pequeno furo, desta forma a amostra fica bem presa ao fazer o vácuo.
3. Ajuste a velocidade do *spinner* para 5 segundos em 1000 RPM e 55 segundos em 4000 RPM.
4. Coloque sua amostra no *spinner* e ligue a bomba de vácuo para prender a amostra.

5. Pegue o frasco de PMMA-C4 e pingue uma gota fora da amostra. Em seguida pingue algumas gotas na amostra de forma que a gota que se forma em sua superfície cubra toda a amostra. Tampe SEMPRE o frasco de resiste após este passo. Isto é importante para que ele não fique sujo.
6. Ligue o *spinner*.
7. Assim que o *spinner* parar, retire a amostra e a coloque no centro do *hot-plate*. Espere 2 minutos.
8. Retire sua amostra do *hot-plate* e segure-a no ar por alguns instantes para resfriá-la e coloque a amostra em uma caixa limpa.

Para as marcas de alinhamento, foi feita uma máscara utilizando o programa DesignCAD[®] que consiste em uma matriz de duas letras com uma cruz grande na parte superior e outra na parte inferior, um pequeno quadrado no centro da máscara e pequenas marcas entre dois pares de letras. A máscara utilizada pode ser vista na Fig. A.1.

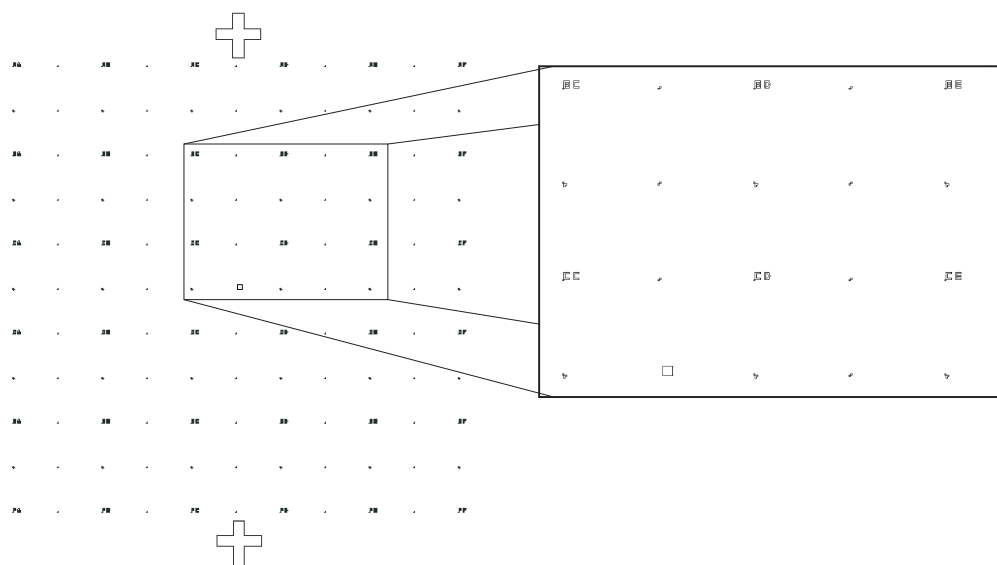


Figura A.1: Máscara das marcas de alinhamento feita no programa DesignCAD[®]. A máscara possui aproximadamente 1x1 mm.

As marcas de alinhamento são feitas nos locais onde se encontram os flocos de grafeno escolhidos para trabalho, mantendo o cuidado de não sobrepor as marcas de alinhamento de um floco com as de outro. Desta forma, trabalhamos então com flocos mais espaçados um do outro.

Após a exposição, a revelação é feita com o produto MIBK (1:3 em IPA). Mergulha-se a amostra no MIBK (1:3 em IPA) e agita-se manualmente por 10 ou 15 segundos. Em seguida a amostra é mergulhada em IPA limpo por 30 segundos e seca em um jato de N_2 . Lembre-se de todos os cuidados ao manusear a amostra e secá-la! Confira a revelação das marcas em um microscópio.

Agora a amostra está pronta para a litografia dos contatos. Utilizando este procedimento, evitamos a diversas deposições de resiste e desta forma a amostra fica mais limpa. Por mais que tenhamos cuidado na remoção do resiste, sempre temos um resíduo que contamina a amostra.

Utilizando fotos de microscopia optica como base, desenhamos a máscara dos contatos para cada floco de grafeno. Utilizamos 4 pares de letras para o alinhamento da litografia eletrônica. Estas letras devem estar espaçadas de modo que a parte mais fina dos contatos e com melhor precisão ocupe a área compreendida pela parte interna aos 4 pares de letras. Fazemos isto pois a parte mais fina dos contatos é feita com uma maior magnificação e menor corrente do que a parte maior dos contatos (quadrados grandes). Um exemplo de uma máscara de litografia dos contatos está na Fig. A.2

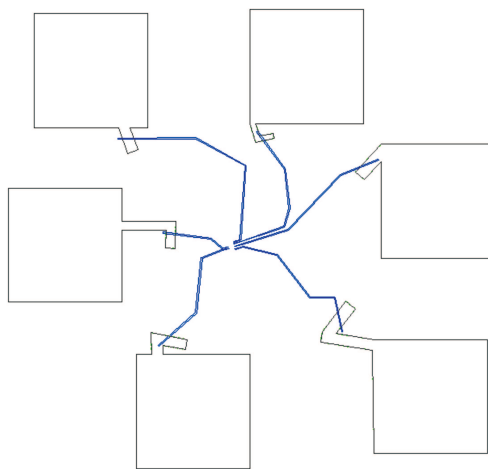


Figura A.2: Máscara dos contatos feita no programa Design CAD[®]. Os quadrados grandes possuem $250 \times 250 \mu\text{m}$.

Após a exposição, é feita uma revelação completa das litografias. A amostra deve ser agitada manualmente em uma solução de MIBK 1:3 em IPA por 2 minutos e depois “lavada” em IPA limpo e seca com um jato de N_2 . Confira a revelação em um microscópio optico.

Feito este último passo, a amostra está pronta para a deposição dos metais para os contatos elétricos. Procure reduzir ao máximo a exposição

da amostra ao ar e sujeira entre a revelação e deposição dos metais. O local onde os metais irão ser depositados deve estar o mais limpo possível de modo a melhorar o contato elétrico dos metais com o grafeno.

A.4 Deposição dos metais e remoção do resiste

Neste trabalho utilizamos contatos de Cr/Au (3/50 nm) por evaporação térmica. O Cr faz um bom contato elétrico no grafeno e adere bem no SiO₂. O ouro evita a oxidação do Cr e faz também um bom contato elétrico. É importante lembrar que devemos ter um vácuo bom (abaixo de 1×10^{-6} Torr) antes de começarmos a depositar cromo na amostra pois o Cr oxida facilmente e o óxido de cromo é bastante isolante.

A taxa de deposição deve ser da ordem de 1 Angstrom/segundo. Para o ouro, após a deposição de aproximadamente 10 nm, a taxa pode ser aumentada para aproximadamente 3 Angstrom/segundo. Quando maior a taxa de evaporação mais poroso ficará o filme, desta forma, uma taxa de deposição baixa leva a um filme metálico mais homogêneo.

Outro fato importante é que a amostra não deve aquecer muito durante a evaporação, portanto se não há um sistema de resfriamento da amostra tente fazer a deposição dos metais o mais rápido possível sem comprometer muito o vácuo nem a taxa de deposição.

Após a deposição dos metais devemos esperar alguns minutos para a amostra e o resto dos metais de deposição resfriarem ainda em vácuo, desta forma evitamos principalmente a oxidação do cromo de deposição e podemos reutilizá-lo posteriormente.

Podemos agora remover o resiste da amostra. A remoção é feita da seguinte maneira:

1. Pegue o becker de *lift-off* e o *chip-holder*. Encha o becker com acetona e coloque-o em um *hot-plate* a 50 °C dentro de uma capela com a exaustão ligada(!). Pode-se colocar o becker de limpeza dentro de outro com um pouco de água (“banho-maria”) para evitar a criação de bolhas no becker de acetona.
2. Coloque suas amostras cuidadosamente no *chip holder* com as faces todas viradas para o mesmo lado.
3. Coloque o *chip holder* dentro do becker com acetona e espere. Lembre-se de vigiar a quantidade de acetona do becker, a acetona evapora bastante rápido a esta temperatura.

4. Após algum tempo o filme metálico começa a enrugar. Continue esperando e enchendo com acetona até que o filme metálico saia deixando apenas os contatos elétricos. Para agilizar o processo pode-se jogar levemente acetona fria por cima do filme ou colocar a amostra em um ultra-som MUITO fraco por menos de 1 segundo. Mas lembre-se os dois processos podem danificar sua amostra e todo o seu trabalho até aqui pode ir por “acetona abaixo”! Vá com calma.
5. Pegue as amostras uma por uma e agite manualmente em IPA por 1 minuto. Seque-as com N_2 .
6. Confira se a remoção e a litografia ficaram boas.

Após a remoção do resiste a amostra está pronta para ser estudada eletricamente.

A implementação do método *ab-initio*: o SIESTA

Neste apêndice iremos descrever a implementação do método *ab-initio* (DFT) utilizado neste trabalho.

Para implementar todo o formalismo teórico desenvolvido na seção 2.2, foi utilizado o programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [68, 69, 106]. Esta é uma implementação que permite a obtenção do hamiltoniano com um custo computacional que escala linearmente com o número de átomos.

Para que isso seja possível, devemos desenvolver uma série de estratégias que serão descritas em mais detalhe ao longo do texto.

A escolha das funções de base

Para diminuir o número de elementos de matriz a serem calculados, o SIESTA utiliza uma base de pseudo-orbitais atômicos (de valência) que são obtidos a partir do cálculo atômico.

Deste modo, os estados eletrônicos Ψ_μ podem ser expandidos em uma base de (pseudo) orbitais atômicos como:

$$|\Psi_\mu(\vec{r})\rangle = \sum_\nu C_{\mu\nu} |\varphi_\nu(\vec{r} - \vec{R}_\nu)\rangle, \quad (\text{B.1})$$

onde $C_{\mu\nu}$ são os coeficientes de expansão, φ_ν é a auto-função do (pseudo) potencial atômico do átomo ν livre, \vec{r} é um vetor no espaço e \vec{R}_ν é a posição do átomo ν .

Porém, o longo alcance destas funções implica na existência de elementos de matriz não-nulos entre um átomo e um número grande de vizinhos. Como os elementos de matriz são bastante pequenos para distâncias grandes, podemos impor a condição de que os pseudo-orbitais atômicos tenham curto alcance, sendo nulos para distâncias maiores que um determinado raio de corte r_c . Ou seja,

$$\varphi(\vec{r})|_{r \geq r_c} = 0 \quad . \quad (\text{B.2})$$

Para que os pseudo-orbitais truncados não sejam muito diferentes dos pseudo-orbitais originais na região da ligação atômica, é importante que r_c seja bem maior do que o raio do pico mais externo da função de onda atômica.

Como em um cálculo de sólidos e moléculas normalmente estão presentes diversos tipos de átomos diferentes, é desejável que tenhamos um só parâmetro que defina o raio de corte para os pseudo-orbitais para diferentes elementos químicos. No SIESTA, o raio de corte é obtido resolvendo-se o “pseudo-átomo” confinado pelo raio de corte tal que as auto-energias dos pseudo-orbitais atômicos variem um determinado valor E_{shift} . Este parâmetro E_{shift} é dado como entrada, e portanto, cada elemento químico terá um valor de r_c diferente.

A base definida desta forma é conhecida como a base mínima ou *single- ζ* (*single-zeta* ou SZ). Para uma melhor descrição dos estados eletrônicos, podemos incluir mais uma função para cada orbital de valência. Esta é a base conhecida como *double- ζ* (*double-zeta* ou DZ).

Para a segunda função, o SIESTA utiliza uma função auxiliar f_{aux} , que reproduz a primeira a partir de um determinado raio r_d . Para $r < r_d$, f_{aux} se aproxima da origem seguindo uma forma polinomial:

$$f_{aux}(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_1(\vec{r}) & r > r_d \\ r^\lambda (a_\lambda - b_\lambda r^2) & r < r_d \end{cases}$$

A segunda função base é então definida como:

$$\varphi_2 = \varphi_1 - f_{aux} \quad .$$

Para uma descrição ainda melhor dos níveis eletrônicos e para levar em conta a flexibilização angular, usamos a chamada base polarizada ou *double- ζ + polarização* (*double-zeta + polarization* ou DZP). Podemos gerar esta base considerando pseudo-funções atômicas com momento angular acima dos orbitais de valência de um átomo (por exemplo, se para a camada de valência do carbono temos só orbitais “s” e “p”, adicionamos os orbitais “d”). Outra forma que pode ser feita é resolver o “pseudo-átomo”

na presença de um campo elétrico e obter os orbitais com $l + 1$ através da perturbação dos orbitais l induzida pelo campo.

Com a base definida, iremos agora analisar os elementos de matriz do hamiltoniano.

Os elementos de matriz do hamiltoniano

Utilizando a abordagem definida na seção 2.2, podemos reescrever o hamiltoniano de Kohn-Sham (KS):

$$H_{KS} = -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_i \left[V_{ion}^{LOC}(\vec{r} - \vec{R}_i) + V^{NLOC,KB}(\vec{r} - \vec{R}_i) \right] + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \quad (\text{B.3})$$

onde $n(\vec{r}) = 2 \sum_{oc} |\psi_i(\vec{r})|^2$ e todos os outros termos foram definidos na seção 2.2.

Para reescrevermos o hamiltoniano de modo que todos os seus termos sejam de curto alcance, reescrevemos a densidade eletrônica como:

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}), \quad (\text{B.4})$$

onde $n_0(\vec{r})$ é uma densidade de referência, escolhida como sendo a soma das densidades atômicas de valência do átomo livre:

$$n_0(\vec{r}) = \sum_i n_i^V(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (\text{B.5})$$

e $\delta n(\vec{r})$ é a diferença entre a densidade eletrônica real e a de referência. Então, ao reescrevermos a densidade eletrônica desta forma, não há perda de generalidade.

Agora reescrevemos o hamiltoniano da eq. B.3:

$$H_{KS} = -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_i \left[V_{NA}(\vec{r} - \vec{R}_i) + V^{NLOC,KB}(\vec{r} - \vec{R}_i) \right] + V_{xc}(\vec{r}) + V_H^\delta(\vec{r}), \quad (\text{B.6})$$

onde separamos o potencial de Hartree em dois termos:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\delta n}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \sum_i \int \frac{n_i^V(\vec{r} - \vec{R}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r'$$

$$V_H(\vec{r}) = V_H^\delta + \sum_i V_{Hi}^0, \quad (\text{B.7})$$

e o potencial do átomo neutro:

$$V_{NA}(\vec{r} - \vec{R}_i) = V_{ion}^{LOC} + V_{Hi}^0. \quad (\text{B.8})$$

Podemos perceber que apenas os dois últimos termos da equação B.6 dependem da densidade eletrônica. Os demais termos dependem apenas da posição relativa dos átomos e, por este motivo, os seus elementos de matriz podem ser calculados anteriormente e guardados em tabelas. Estes elementos de matriz possuem integrais de dois centros, como a energia cinética e a matriz de *overlap*; e integrais de três centros, como $V^{NLOC,KB}$ e V_{NA} . Iremos primeiro estudar os dois primeiros.

A matriz de *overlap* $S_{\mu\nu}$ é dada por:

$$S_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu(\vec{r} - \alpha \hat{z}) \rangle. \quad (\text{B.9})$$

onde assumimos que os orbitais atômicos estão centrados em dois átomos separados por uma distância α e alinhados com o eixo \hat{z} . Quando não há a sobreposição dos dois orbitais atômicos, a matriz de *overlap* é zero. Ou seja, após definido o raio de corte r_c para as nossas funções de base,

$$S_{\mu\nu} = 0 \quad , \quad \text{se} \quad \alpha \geq 2r_c.$$

Para a matriz da energia cinética,

$$T_{\mu\nu} = \left\langle \varphi_\mu \left| \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \right| \varphi_\nu(\vec{r} - \alpha \hat{z}) \right\rangle, \quad (\text{B.10})$$

temos uma interpretação análoga à da matriz de *overlap*.

Tratemos agora do termo V_{NA} . Como o termo coulombiano repulsivo cancela o termo do potencial atrativo da pseudo-carga nuclear para $r > r_c$, temos que V_{NA} é de curto alcance. Deste modo, a integral de três centros:

$$\left\langle \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_1) \left| V_{NA}(\vec{r} - \vec{R}_3) \right| \varphi_\nu(\vec{r} - \vec{R}_2) \right\rangle = 0 \quad \text{se}$$

$$|\vec{r} - \vec{R}_1| < 2r_c$$

e

$$\left| \vec{r} - \vec{R}_2 \right| < 2r_c$$

e

$$\left| \vec{r} - \vec{R}_3 \right| < 2r_c$$

Consideremos agora os termos que dependem da densidade eletrônica auto-consistente δn , V_H^δ e $V_{xc}[n(\vec{r})]$.

Primeiro, a densidade eletrônica é calculada pela equação de Kohn-Sham e em seguida é dividida em n_0 e δn . O potencial de Hartree é então obtido a partir da equação de Poisson (resolvida no espaço recíproco)¹:

$$V(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \rho(\vec{k}) \quad , \quad (\text{B.11})$$

onde $V(\vec{k})$ e $\rho(\vec{k})$ são as transformadas de Fourier de $V(\vec{r})$ e $\rho(\vec{r})$ respectivamente.

O termo $V_{xc}[n(\vec{r})]$ já foi discutido anteriormente (Sec. 2.2.3). Como a forma funcional do potencial de troca-correlação é conhecido, o seu elemento de matriz é facilmente calculado.

¹As transformadas direta e inversa de Fourier são feitas através da técnica de transformada rápida de Fourier (FFT) que escala como $N \ln N$. Como esta é uma etapa rápida no processo auto-consistente, isto não compromete que o nosso calculo continue escalando linearmente com N .

Referências Bibliográficas

- [1] Barboza, A. P. M. Master's thesis, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Brasil, Fevereiro (2008).
- [2] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., and Smalley, R. E. *Nature* **318**(6042), 162–163 (1985).
- [3] Iijima, S. and Ichihashi, T. *Nature* **363**(6430), 603–605 (1993).
- [4] Neto, A., Guinea, F., and Peres, N. *Physics World*, 1–5 (November 2006).
- [5] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A. *Science* **306**(5696), 666–669 (2004).
- [6] Bunch, J. S., Verbridge, S. S., Alden, J. S., van der Zande, A. M., Parpia, J. M., Craighead, H. G., and McEuen, P. L. *Nano Letters* **8**(8), 2458–2462 (2008).
- [7] Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., and Novoselov, K. S. *Nature Materials* **6**(9), 652–655 (2007).
- [8] Saito, R., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1st edition, (1998).
- [9] Malard, L. M., Guimarães, M. H. D., Mafra, D. L., Mazzoni, M. S. C., and Jorio, A. *Physical Review B* **79**(12), 125426 (2009).
- [10] Geim, A. K. and Novoselov, K. S. *Nature Materials* **6**(3), 183–191 (2007).
- [11] Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., and Geim, A. K. *Nature Physics* **2**, 620–625 (2006).

- [12] Cserti, J. and Dávid, G. *Phys. Rev. B* **74**(17), 172305 Nov (2006).
- [13] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., and Firsov, A. A. *Nature* **438**(7065), 197–200 (2005).
- [14] Heersche, H. B., Jarillo-Herrero, P., Oostinga, J. B., Vandersypen, L. M. K., and Morpurgo, A. F. *Nature* **446**(7131), 56–59 (2007).
- [15] Du, X., Skachko, I., Barker, A., and Andrei, E. Y. *Nature Nanotechnology* **3**, 491–495 (2008).
- [16] Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Hone, J., Stormer, H. L., and Kim, P. *Physical Review Letters* **101**(9), 096802 (2008).
- [17] Zhang, L. M. and Fogler, M. M. *Phys. Rev. Lett.* **100**(11), 116804 Mar (2008).
- [18] Fogler, M. M., Guinea, F., and Katsnelson, M. I. *Phys. Rev. Lett.* **101**(22), 226804 Nov (2008).
- [19] Weingart, S., Bock, C., Kunze, U., Speck, F., Seyller, T., and Ley, L. *Applied Physics Letters* **95**(26), 262101 (2009).
- [20] Neugebauer, P., Orlita, M., Faugeras, C., Barra, A.-L., and Potemski, M. *Physical Review Letters* **103**(13), 136403 (2009).
- [21] Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., von Molnar, S., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A. Y., and Treger, D. M. *Science* **294**(5546), 1488–1495 (2001).
- [22] Tombros, N., Jozsa, C., Popinciuc, M., Jonkman, H. T., and van Wees, B. J. *Nature* **448**(7153), 571–574 (2007).
- [23] McCann, E. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **74**(16), 161403 (2006).
- [24] Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K., and Rotenberg, E. *Science* **313**(5789), 951–954 (2006).
- [25] Castro, E. V., Novoselov, K. S., Morozov, S. V., Peres, N. M. R., dos Santos, J. M. B. L., Nilsson, J., Guinea, F., Geim, A. K., and Neto, A. H. C. *Physical Review Letters* **99**(21), 216802 (2007).

- [26] Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., and Ruoff, R. S. *Carbon* **45**(7), 1558 – 1565 (2007).
- [27] Dikin, D. A., Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D., Dommett, G. H. B., Evmenenko, G., Nguyen, S. T., and Ruoff, R. S. *Nature* **448**(7152), 457–460 (2007).
- [28] Mkhoyan, K. A., Contryman, A. W., Silcox, J., Stewart, D. A., Eda, G., Mattevi, C., Miller, S., and Chhowalla, M. *Nano Letters* **9**(3), 1058–1063 (2009).
- [29] Sofo, J. O., Chaudhari, A. S., and Barber, G. D. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **75**(15), 153401 (2007).
- [30] Elias, D. C., Nair, R. R., Mohiuddin, T. M. G., Morozov, S. V., Blake, P., Halsall, M. P., Ferrari, A. C., Boukhvalov, D. W., Katsnelson, M. I., Geim, A. K., and Novoselov, K. S. *Science* **323**(5914), 610–613 (2009).
- [31] Son, Y.-W., Cohen, M. L., and Louie, S. G. *Physical Review Letters* **97**(21), 216803 (2006).
- [32] Son, Y.-W., Cohen, M. L., and Louie, S. G. *Nature* **444**(7117), 347–349 (2006).
- [33] Han, M. Y., Özyilmaz, B., Zhang, Y., and Kim, P. *Physical Review Letters* **98**(20), 206805 (2007).
- [34] Stampfer, C., Güttinger, J., Hellmüller, S., Molitor, F., Ensslin, K., and Ihn, T. *Physical Review Letters* **102**(5), 056403 (2009).
- [35] Jiao, L., Zhang, L., Wang, X., Diankov, G., and Dai, H. *Nature* **458**(7240), 877–880 (2009).
- [36] Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., and Tour, J. M. *Nature* **458**(7240), 872–876 (2009).
- [37] Campos, L. C., Manfrinato, V. R., Sanchez-Yamagishi, J. D., Kong, J., and Jarillo-Herrero, P. *Nano Letters* **9**(7), 2600–2604 (2009).
- [38] Partoens, B. and Peeters, F. M. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **74**(7), 075404 (2006).

- [39] Latil, S. and Henrard, L. *Physical Review Letters* **97**(3), 036803 (2006).
- [40] Mak, K. F., Sfeir, M. Y., Misewich, J. A., and Heinz, T. F. *ArXiv - <http://arxiv.org/>* (0908.0154) (2009).
- [41] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., and Geim, A. K. *Physical Review Letters* **97**(18), 187401 (2006).
- [42] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., and Jorio, A. *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer, 1st edition, (2007).
- [43] Tinkham, M. *Group theory and quantum mechanics*. Dover Publications, 12th edition, (1964).
- [44] Jacobs, P. *Group Theory with Applications in Chemical Physics*. Cambridge University Press, 1st edition, (2005).
- [45] Vianna, J. D. M., Fazzio, A., and Canuto, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física, 1st edition, (2004).
- [46] Martin, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 1st edition, (2004).
- [47] Maruyama, S. *Molecular Dynamics in Microscale Heat Transfer*.
- [48] Hohenberg, P. and Kohn, W. *Phys. Rev.* **136**(3B), B864–B871 Nov (1964).
- [49] Kohn, W. and Sham, L. J. *Phys. Rev.* **140**(4A), A1133–A1138 Nov (1965).
- [50] Mazzoni, M. S. C. *Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG - Brasil, (1999).
- [51] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865–3868 Oct (1996).
- [52] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **78**(7), 1396 Feb (1997).
- [53] Hamann, D. R., Schlüter, M., and Chiang, C. *Phys. Rev. Lett.* **43**(20), 1494–1497 Nov (1979).

- [54] Bachelet, G. B., Hamann, D. R., and Schlüter, M. *Phys. Rev. B* **26**(8), 4199–4228 Oct (1982).
- [55] Kleinman, L. and Bylander, D. M. *Phys. Rev. Lett.* **48**(20), 1425–1428 May (1982).
- [56] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., and Laloe, F. *Quantum Mechanics*. Wiley-Interscience, 2nd edition, (2006).
- [57] Neves, B. R. A. *Notas de aula e relatorios que podem ser encontrados no Laboratorio de Nanoscopia da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Brasil*. Nao Publicado, (2009).
- [58] Mironov, V. L. *Fundamentals of scanning probe microscopy*. The Russian Academy Of Sciences Institute For Physics Of Microstructures, 1st edition, (2004).
- [59] Eaton, P. and West, P. *Atomic Force Microscopy*. OUP Oxford, (2010).
- [60] Sader, J. E., Larson, I., Mulvaney, P., and White, L. R. *Review of Scientific Instruments* **66**(7), 3789–3798 (1995).
- [61] Sader, J. E., Chon, J. W. M., and Mulvaney, P. *Review of Scientific Instruments* **70**(10), 3967–3969 (1999).
- [62] Casiraghi, C., Pisana, S., Novoselov, K. S., Geim, A. K., and Ferrari, A. C. *Applied Physics Letters* **91**(23), 233108 (2007).
- [63] Sze, S. N. and NG, K. K. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, 3rd edition, (2007).
- [64] Blake, P., Hill, E. W., Neto, A. H. C., Novoselov, K. S., Jiang, D., Yang, R., Booth, T. J., and Geim, A. K. *Applied Physics Letters* **91**(6), 063124 (2007).
- [65] Ni, Z. H., Wang, H. M., Kasim, J., Fan, H. M., Yu, T., Wu, Y. H., and Feng, Y. P. and Shen, Z. X. *Nano Letters* **7**(9), 2758–2763 (2007).
- [66] Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., and Geim, A. K. *Science* **320**(5881), 1308 (2008).
- [67] Malard, L. M., Nilsson, J., Elias, D. C., Brant, J. C., Plentz, F., Alves, E. S., Neto, A. H. C., and Pimenta, M. A. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **76**(20), 201401 (2007).

- [68] Ordejón, P., Artacho, E., and Soler, J. M. *Phys. Rev. B* **53**(16), R10441–R10444 Apr (1996).
- [69] Artacho, E., Anglada, E., Dieguez, O., Gale, J. D., Garcia, A., Junquera, J., Martin, R. M., Ordejón, P., Pruneda, J. M., Sanchez-Portal, D., and Soler, J. M. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(6), 064208 (6pp) (2008).
- [70] Ceperley, D. *Phys. Rev. B* **18**(7), 3126–3138 Oct (1978).
- [71] Min, H., Sahu, B., Banerjee, S. K., and MacDonald, A. H. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **75**(15), 155115 (2007).
- [72] Guo, Y., Guo, W., and Chen, C. *Applied Physics Letters* **92**(24), 243101 (2008).
- [73] Oostinga, J. B., Heersche, H. B., Liu, X., Morpurgo, A. F., and Vandersypen, L. M. K. *Nature Materials* **7**(2), 151–157 (2008).
- [74] Grüneis, A., Saito, R., Samsonidze, G. G., Kimura, T., Pimenta, M. A., Jorio, A., Filho, A. G. S., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **67**(16), 165402 Apr (2003).
- [75] Cançado, L. G., Pimenta, M. A., Neves, B. R. A., Medeiros-Ribeiro, G., Enoki, T., Kobayashi, Y., Takai, K., Fukui, K.-i., Dresselhaus, M. S., Saito, R., and Jorio, A. *Phys. Rev. Lett.* **93**(4), 047403 Jul (2004).
- [76] Cançado, L. G., Pimenta, M. A., Neves, B. R. A., Dantas, M. S. S., and Jorio, A. *Phys. Rev. Lett.* **93**(24), 247401 Dec (2004).
- [77] Mazzoni, M. S. C. and Chacham, H. *Phys. Rev. B* **61**(11), 7312–7315 Mar (2000).
- [78] Shan, B., Lakatos, G. W., Peng, S., and Cho, K. *Applied Physics Letters* **87**(17), 173109 (2005).
- [79] Postma, H. W. C., Teepen, T., Yao, Z., Grifoni, M., and Dekker, C. *Science* **293**(5527), 76–79 (2001).
- [80] Mazzoni, M. S. C. and Chacham, H. *Applied Physics Letters* **76**(12), 1561–1563 (2000).
- [81] Park, C.-J., Kim, Y.-H., and Chang, K. J. *Phys. Rev. B* **60**(15), 10656–10659 Oct (1999).

- [82] Barboza, A. P. M., Gomes, A. P., Archanjo, B. S., Araujo, P. T., Jorio, A., Ferlauto, A. S., Mazzoni, M. S. C., Chacham, H., and Neves, B. R. A. *Phys. Rev. Lett.* **100**(25), 256804 Jun (2008).
- [83] Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., van der Zande, A. M., and McEuen, P. L. volume 25, 2558–2561. AVS, (2007).
- [84] Schniepp, H. C., Kudin, K. N., Li, J.-L., Prudhomme, R. K., Car, R., Saville, D. A., and Aksay, I. A. *ACS Nano* **2**(12), 2577–2584 (2008).
- [85] Zhou, J., Wang, Q., Sun, Q., Chen, X. S., Kawazoe, Y., and Jena, P. *Nano Letters* **9**(11), 3867–3870 (2009).
- [86] Giovannetti, G., Khomyakov, P. A., Brocks, G., Karpan, V. M., van den Brink, J., and Kelly, P. J. *Phys. Rev. Lett.* **101**(2), 026803 Jul (2008).
- [87] Lee, E. J. H., Balasubramanian, K., Weitz, R. T., Burghard, M., and Kern, K. *Nature Nanotechnology* **3**, 486 – 490 (2008).
- [88] Yaish, Y., Park, J.-Y., Rosenblatt, S., Sazonova, V., Brink, M., and McEuen, P. L. *Phys. Rev. Lett.* **92**(4), 046401 Jan (2004).
- [89] Nakada, K., Fujita, M., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **54**(24), 17954–17961 Dec (1996).
- [90] Lieb, E. H. *Phys. Rev. Lett.* **62**(10), 1201–1204 Mar (1989).
- [91] Lieb, E. H. and Wu, F. Y. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **321**(1-2), 1 – 27 (2003). Statphys-Taiwan-2002: Lattice Models and Complex Systems.
- [92] Pisani, L., Chan, J. A., Montanari, B., and Harrison, N. M. *Phys. Rev. B* **75**(6), 064418 Feb (2007).
- [93] Stojkovic, D., Zhang, P., Lammert, P. E., and Crespi, V. H. *Phys. Rev. B* **68**(19), 195406 Nov (2003).
- [94] Sofo, J. O., Chaudhari, A. S., and Barber, G. D. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **75**(15), 153401 (2007).
- [95] Brodie, B. C. *Annales des Chimie et des Physique* **59**, 466 (1860).
- [96] Staudenmaier, L. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **31**, 1481 (1898).

- [97] Hummers, W. S. and Offeman, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **80**(6), 1339 (1958).
- [98] Park, S. and Ruoff, R. S. *Nature Nanotechnology* **4**(4), 217–224 (2009).
- [99] Gomez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., and Kern, K. *Nano Letters* **7**(11), 3499–3503 (2007).
- [100] Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K. L., and Kaner, R. B. *Nano Letters* **7**(11), 3394–3398 (2007).
- [101] Jung, I., Dikin, D. A., Piner, R. D., and Ruoff, R. S. *Nano Letters* **8**(12), 4283–4287 (2008).
- [102] Weng, L., Zhang, L., Chen, Y. P., and Rokhinson, L. P. *Applied Physics Letters* **93**(9), 093107 (2008).
- [103] Masubuchi, S., Ono, M., Yoshida, K., Hirakawa, K., and Machida, T. *Applied Physics Letters* **94**(8), 082107 (2009).
- [104] He, H., Klinowski, J., Forster, M., and Lerf, A. *Chemical Physics Letters* **287**(1-2), 53 – 56 (1998).
- [105] Mkhoyan, K. A., Contryman, A. W., Silcox, J., Stewart, D. A., Eda, G., Mattevi, C., Miller, S., and Chhowalla, M. *Nano Letters* **9**(3), 1058–1063 (2009).
- [106] Sánchez-Portal, D., Ordejón, P., Artacho, E., and Soler, J. M. *International Journal of Quantum Chemistry* **65**(5), 453–461 (1997).