

**ESTUDO POR MICROSCOPIA/ESPECTROSCOPIA DE
TUNELAMENTO E DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA CORRELAÇÃO
ENTRE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE
GRAFENO EPITAXIAL SOBRE COBRE**

THAÍS CHAGAS PEIXOTO SILVA

2016

**ESTUDO POR MICROSCOPIA/ESPECTROSCOPIA DE
TUNELAMENTO E DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA CORRELAÇÃO
ENTRE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE
GRAFENO EPITAXIAL SOBRE COBRE**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Minas Gerais como requisito parcial
para a obtenção do grau de mestre em Física.

THAÍS CHAGAS PEIXOTO SILVA

Orientador:

PROF. DR. ROGÉRIO MAGALHÃES PANIAGO

Belo Horizonte
Departamento de Física da UFMG
2016

"Porque os atributos invisíveis de Deus, assim o seu eterno poder, como também a sua própria divindade, claramente se reconhecem, desde o princípio do mundo, sendo percebidos por meio das coisas que foram criadas. [...]"

Romanos 1:20

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Jesus, Senhor e Salvador da minha vida, sem o qual eu não estaria aqui.

Agradeço à minha mãe Cinara e aos meus avós Valdívia e Gildésio. O amor desprendido por vocês e seus ensinamentos diários ajudaram a moldar meu caráter e fizeram, e ainda fazem, toda a diferença em minha vida.

Agradeço ao meu orientador, Rogério, por todo conhecimento compartilhado e por toda disponibilidade. Os desafios enfrentados ao longo desses anos, tenha certeza, me fizeram crescer pessoalmente e profissionalmente, e eu agradeço a você por estar sempre pronto a me ajudar a superar cada um deles.

Agradeço aos meus familiares, em especial agradeço aos meus primos: Caio, João, Lucas, Athos, Gabriel e Davi por tornarem meus dias mais barulhentos e felizes.

Agradeço aos colaboradores deste trabalho, que tem papel fundamental para o desenvolvimento e conclusão desta pesquisa: Matheus Matos, Mário Mazzoni, Thiago Cunha, Diogo dos Reis, Karolline Araújo, Ângelo Malachias e André Ferlauto. Agradeço pelo tempo e dedicação investidos aqui.

Agradeço aos professores Ângelo Malachias e Gustavo Sáfar pela grande contribuição à minha formação.

Aos colegas do laboratório de Nanoscopia UHV: Diogo dos Reis, Pedro Gonçalves, Ingrid Barcelos, Muriel de Pauli, Alejandro Rios, Lucas Marçal, Bárbara Rosa, Lorena Rodrigues, Otávio Alves, Luan Calil e Everton Andrade; agradeço pela boa companhia, ótimo ambiente de trabalho e ensinamentos compartilhados.

Aos professores Rogério Paniago, Marcus Baeta e Júlio César de Souza pela experiência incrível a mim proporcionada durante a monitoria nos laboratórios de Física Experimental, cujos ensinamentos foram fundamentais para a minha formação e abriram as portas para tudo que veio em seguida.

Ao professor Luiz Cury pela amizade sincera.

Aos meus amigos do curso de Física pela boa companhia ao longo dessa extensa jornada que ainda não terminou.

À Shirley Maciel da Silva e a toda equipe da biblioteca Prof. Manoel Lopes de Siqueira pela disponibilidade e atenção.

À secretaria de Pós-Graduação em Física, em especial à Juliana Miranda Silva e à Ana Luiza de Souza por todo auxílio prestado.

Às instituições acadêmicas e financiadoras deste trabalho, dentre elas, à UFMG, ao LNLS, à FAPEMIG e ao INCT-Nanocarbono.

SUMÁRIO

Resumo	vi
Abstract	vii
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Grafeno: revisão teórica	4
2.1 Aspectos estruturais.....	4
2.2 Relação de dispersão.....	5
2.3 Densidade de estados	9
2.4 Deformações de grafeno.....	10
Capítulo 3: Microscopia e espectroscopia de tunelamento	13
3.1 Conceito de tunelamento.....	13
3.2 O microscópio de tunelamento.....	15
3.3 Teoria de Bardeen do tunelamento	16
3.4 Espectroscopia de tunelamento.....	19
3.4.1 Assimetria no espectro STS.....	22
3.5 Resultados experimentais	24
3.6 Revisão experimental da literatura: grafeno	25
Capítulo 4: Difração de raios X por incidência rasante	32
4.1 Difração de raios X e condição de Laue.....	32
4.2 Difração por incidência rasante.....	33
4.3 Difração de estruturas superperiódicas	36
Capítulo 5: Crescimento de grafeno sobre cobre por deposição química na fase vapor e caracterização	38
5.1 Aspectos gerais.....	38
5.2 Dinâmica do processo de crescimento CVD.....	39
5.3 Crescimento e caracterização	42
Capítulo 6: Resultados e discussões	46
6.1 Resultados experimentais: STM e STS.....	46

6.2 Modelagem das superestruturas de grafeno via teoria do funcional da densidade	56
6.3 Resultados experimentais: GID	62
Capítulo 7: Considerações finais	68
Apêndice: Artigo publicado na revista RSC Advances: <i>Room temperature observation of the correlation between atomic and electronic structure of graphene on Cu(110)</i>. Thais Chagas, Thiago H. R. Cunha, Matheus J. S. Matos, Diogo D. dos Reis, Karolline A. S. Araújo, Ângelo Malachias, Mario S. C. Mazzoni, André S. Ferlauto e Rogério Magalhães-Paniago.....	70
Referências	80

RESUMO

Neste trabalho utilizamos as técnicas de microscopia e espectroscopia de tunelamento para estabelecer conexões entre as propriedades estruturais e eletrônicas de uma amostra de grafeno epitaxial crescida sobre um substrato de cobre policristalino por deposição química na fase vapor. Em particular, foi possível correlacionar as alterações na estrutura de bandas desse material com uma deformação periódica induzida pelo substrato.

As imagens de microscopia de tunelamento revelaram diretamente o casamento epitaxial entre a monocamada de grafeno e o substrato de cobre em diferentes orientações cristalográficas através de padrões de Moiré distintos. Utilizando a espectroscopia de tunelamento mostramos que a presença do substrato modifica drasticamente a densidade de estados eletrônicos do grafeno e, conseqüentemente, sua estrutura eletrônica de bandas. Em especial, observamos o aparecimento de uma série de picos nos diagramas de densidade de estados, para energias perto do nível de Fermi, em diversas regiões da amostra estudada.

No sentido de compreender os fenômenos físicos envolvidos nas observações experimentais foram realizados cálculos através da teoria do funcional da densidade que nos permitiram a construção de um modelo fenomenológico capaz de explicar o problema. Esse modelo nos permitiu associar os estados eletrônicos preferenciais à presença de deformações periódicas reveladas pelos padrões de Moiré. Finalmente, utilizamos a técnica de difração de raios X por incidência rasante para corroborarmos o modelo estrutural proposto.

ABSTRACT

In this work we have used atomically-resolved scanning tunneling microscopy and spectroscopy to study the interplay between atomic and electronic structure of graphene formed on copper via chemical vapor deposition. In particular, we studied the interplay between strain modulation and electronic band modification induced by the substrate.

Scanning tunneling microscopy directly revealed the epitaxial match between a single layer of graphene and the underlying copper substrate in different crystallographic orientations through the disclosure of different Moiré patterns. Using scanning tunneling spectroscopy we have directly measured the electronic density of states of graphene layers near the Fermi level, observing the appearance of a series of peaks in specific cases.

These features were analyzed in terms of substrate-induced perturbations in the structural and electronic properties of graphene by means of atomistic models supported by density functional theory calculations. Finally, we have used grazing incidence diffraction to confirm our proposed structural model.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Grafeno, um material bidimensional formado por átomos de carbono organizados numa rede hexagonal, tem atraído a atenção da comunidade científica por apresentar uma série de propriedades interessantes que conferem a ele um enorme potencial de aplicações.¹⁻³ Há um interesse especial no estudo de suas propriedades eletrônicas, resultado de sua estrutura de bandas única, no sentido de potencializar sua utilização em dispositivos nanoeletrônicos no futuro.

A síntese desse material tem evoluído bastante nos últimos anos, começando com a esfoliação de grafite,⁴ passando pela sublimação de substratos de carbeto de silício (SiC)⁵ até a deposição química na fase vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*) realizada em diferentes superfícies metálicas catalisadoras⁶ como níquel (Ni)⁷ e cobre (Cu).⁸ Em particular, o estudo do crescimento de grafeno CVD em substratos de cobre é de extrema importância, uma vez que esse método leva à formação de uma monocamada de boa qualidade, tornando essa técnica extremamente robusta.⁸ Através desse método de crescimento é possível obter ilhas de grafeno ou um filme completo dependendo do tempo de crescimento e outros parâmetros. O formato dessas ilhas depende do ambiente em que o crescimento é realizado, tornando fatores como orientação do substrato, temperatura e concentração de hidrocarbonetos parâmetros relevantes para o processo.

Para um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos no crescimento CVD diversos estudos já foram realizados utilizando diferentes técnicas experimentais.⁹⁻¹² Por exemplo, recentemente Wang *et al.*¹² observaram diretamente a dinâmica envolvida nesse processo; do tratamento térmico do substrato ao seu resfriamento após a formação do grafeno. Esse trabalho mostrou a influência de diversos parâmetros importantes para a dinâmica do processo, além do papel crucial da difusão e sublimação dos átomos; o que evidenciou um conjunto de reconstruções estruturais sofridas pelo substrato de cobre durante o crescimento do grafeno.^{12,13}

Diversos grupos já estudaram o comportamento eletrônico do grafeno interagindo com diferentes substratos. Utilizando microscopia de tunelamento Li *et al.*¹⁴ mediram a densidade de estados eletrônicos, através de um espectro de tunelamento dI/dV , de uma folha de grafeno desacoplada do substrato de grafite e observaram um espectro em formato linear como esperado para energias perto do nível de Fermi. No entanto, a densidade de estados pode ser

alterada dependendo da interação entre o grafeno e o substrato subjacente, que depende não só do substrato em si, mas também do processo de crescimento. Estudos de grafeno sobre rutênio (Ru),¹⁵ SiC,¹⁶ platina (Pt)¹⁷ e Cu^{18,19} mostraram esse tipo de efeito. Sutter *et al.*¹⁵ observaram um espectro dI/dV não linear para uma monocamada de grafeno em Ru e o atribuíram a uma forte interação entre esses materiais. Brar *et al.*,¹⁴ por sua vez, observaram um *gap* no espectro dI/dV do grafeno sobre SiC, o qual atribuíram à excitação de um fônon.²⁰ Finalmente, também foram observados o aparecimento de canais condutores específicos em nanobolhas de grafeno em Pt, os quais foram modelados e atribuídos ao resultado da deformação dessa estrutura e analogamente associados ao efeito de um pseudocampo magnético.¹⁷

Os estudos de Jeon *et al.*¹⁸ a respeito de grafeno sobre Cu, crescido por um processo CVD à baixa temperatura, levaram à observação de um padrão de Moiré cujo respectivo espectro dI/dV revelou uma dependência aproximadamente linear da densidade de estados com a energia. No entanto, desvios desse comportamento foram observados para uma energia de -150 meV mostrando assim que uma resposta linear para uma faixa maior de energias pode ser de difícil obtenção. Diferentemente, Gao *et al.*,¹⁹ que também investigaram o comportamento de grafeno em Cu, observaram o espectro dI/dV do grafeno muito similar ao do cobre puro, o que foi atribuído por eles a uma forte interação grafeno-substrato.

Apesar de todos esses trabalhos verificarem modificações nas propriedades do grafeno, nem todos deixam claro, no entanto, qual o papel do substrato para essas alterações através de um modelo dos sistemas estudados que explique de que forma ele atua para as mudanças nessas propriedades.

No presente trabalho estudamos diferentes domínios de grafeno crescidos pelo processo CVD à alta temperatura e baixa pressão, antes da formação de um filme completo num substrato de cobre policristalino. Após a caracterização da amostra por microscopia óptica e microscopia de força atômica, as técnicas de microscopia e espectroscopia de tunelamento, principalmente, foram utilizadas para correlacionar a estrutura atômica com a modificação da estrutura de bandas desse material. As imagens de microscopia de tunelamento revelaram diferentes padrões de Moiré, resultado do descasamento epitaxial entre as redes do grafeno e do cobre, e os espectros dI/dV evidenciaram uma mudança na densidade de estados local acompanhadas pelo aparecimento de picos para diferentes energias. Através de uma comparação entre diferentes regiões da amostra estudada mostramos que os desvios da densidade de estados eletrônicos do comportamento linear característico são resultado de uma série de fatores, entre eles: da densidade de estados da ponta do microscópio de tunelamento e do substrato de cobre; da temperatura da amostra; de uma deformação homogênea e de pequenos deslocamentos nas posições de equilíbrio dos átomos de carbono do grafeno induzidos pelo substrato de cobre, ideia essa que foi posteriormente confirmada por experimentos de difração de raios X por incidência rasante.

Essas deformações periódicas foram modeladas utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*) para calcular o diagrama de densidade de estados teórico para essa estrutura, o qual apresentou uma boa concordância com nossos resultados experimentais do ponto de vista qualitativo e, portanto, nos permitiu explicar nossos

resultados de maneira satisfatória e inclusive algumas das observações de outros grupos de uma maneira sofisticada.

CAPÍTULO 2

GRAFENO: REVISÃO TEÓRICA

2.1 ASPECTOS ESTRUTURAIS

Andre Geim e Konstantin Novoselov foram laureados com o prêmio Nobel de Física de 2010 por produzir, isolar e caracterizar o grafeno, uma folha composta de uma única camada de átomos de carbono.²¹⁻²³ Tais estruturas já haviam sido previstas pela literatura,^{24,25} mas até então não haviam sido isoladas e caracterizadas experimentalmente. O isolamento do grafeno abriu as portas para a realização de uma série de estudos de suas propriedades mecânicas e elétricas que revelaram interessantes características como: leveza, alta condutividade térmica, elétrica e resistência mecânica, efeito Hall anômalo, dentre outras que o tornaram interesse de diversos grupos da comunidade científica.

Para uma melhor compreensão de suas propriedades faz-se necessário um estudo que tem origem em sua estrutura. Nesse material bidimensional os átomos de carbono possuem hibridização sp^2 , dessa forma os orbitais σ estão hibridizados no plano atômico formando ângulos de 120° entre si, estando, portanto, associados às ligações covalentes, o que confere ao grafeno sua estrutura hexagonal.^{26,27} Veja o esquema mostrado na figura 2.1:

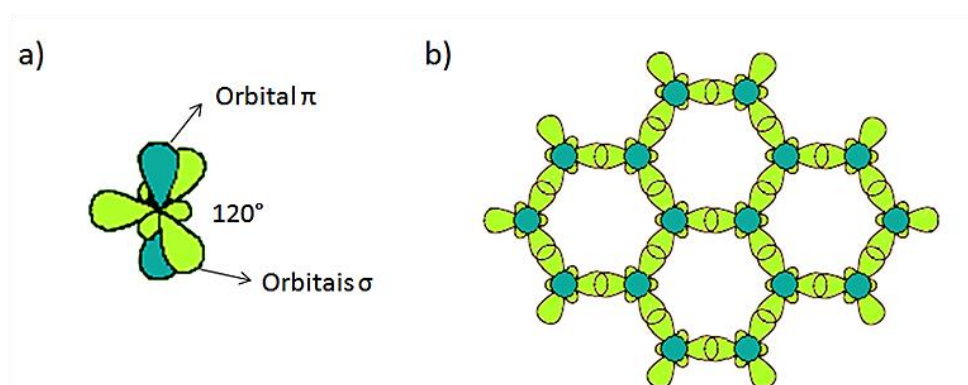


Figura 2.1 - a) Hibridização sp^2 . b) Estrutura hexagonal do grafeno esquematizada a partir da representação de seus orbitais (vista superior). Figura adaptada de [27].

A rede hexagonal do grafeno é formada por duas sub-redes de Bravais triangulares, A e B, superpostas e sua respectiva célula unitária é composta por dois átomos de carbono, cada um associado a uma dessas sub-redes (figura 2.2). A distância interatômica nesse material é $a = 1.42 \text{ \AA}$ e os vetores primitivos, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , foram um ângulo de 60° entre si e são dados por:^{26,27}

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3\mathbf{x} + \sqrt{3}\mathbf{y}) \quad e \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3\mathbf{x} - \sqrt{3}\mathbf{y}). \quad (2.1)$$

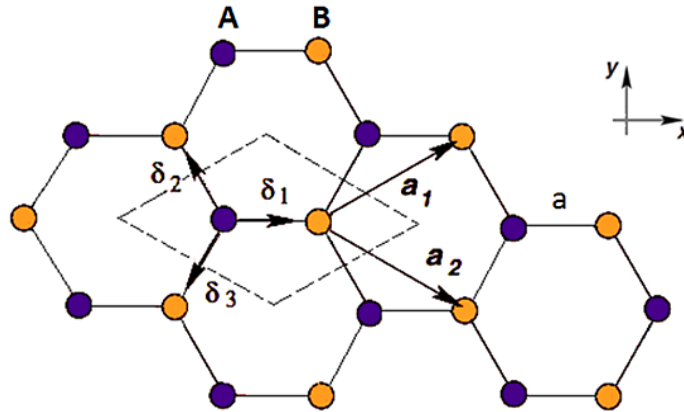


Figura 2.2 - Estrutura hexagonal do grafeno com a representação da célula unitária (losango tracejado), os vetores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 da rede real e os vetores de translação, δ , dentro célula unitária. Estão representados ainda os átomos de carbono associados às sub-redes triangulares A e B nas cores roxo e amarelo, respectivamente, além da indicação da distância interatômica: $a=1.42 \text{ \AA}$. Figura adaptada de [2].

Para a rede recíproca desse material podemos definir os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin: Γ, K, K' e M , os quais serão especialmente úteis nas representações de sua estrutura de bandas, conforme mostrado na figura 2.3. Além disso, os vetores primitivos da rede recíproca são dados por:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(\mathbf{k}_x + \sqrt{3}\mathbf{k}_y) \quad e \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{k}_x - \sqrt{3}\mathbf{k}_y). \quad (2.2)$$

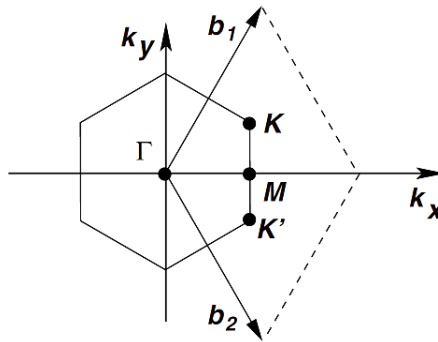


Figura 2.3 - Representação da primeira zona de Brillouin da rede recíproca do grafeno. Estão indicados ainda os vetores primitivos da rede recíproca \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 e os pontos de alta simetria Γ, K, K' e M . Figura retirada de [2].

2.2 RELAÇÃO DE DISPERSÃO

Para obtermos a relação de dispersão do grafeno é preciso considerar o tunelamento de um elétron entre os átomos de carbono da rede. Ora, os elétrons podem tunelar entre os orbitais σ do mesmo átomo ou entre átomos de carbono vizinhos, seja pela hibridização entre os orbitais σ ou pelos orbitais π . É importante mencionar que, uma vez que a hibridização entre os orbitais π e σ é nula, não é necessário incluí-la no cálculo da relação de dispersão. Vamos

restringir nosso interesse aqui a processos de transição perto do nível de Fermi, o que significa que podemos simplificar o tratamento e considerar apenas a hibridização entre os orbitais π , já que essa aproximação é satisfatória para descrever as bandas de condução e valência do grafeno. Começamos escrevendo o vetor de estado de um elétron num átomo da sub-rede A ou B de uma célula unitária, identificada pelo vetor \mathbf{R}_n , como: ^{26,27}

$$|n, (A \text{ ou } B)\rangle. \quad (2.3)$$

Na aproximação de *tight-binding* o Hamiltoniano associado ao tunelamento de um elétron entre os orbitais π será, portanto, considerando a aproximação de primeiros vizinhos:

$$H = V_{pp\pi} \sum_{\langle n,m \rangle} |n, A\rangle \langle m, B| + h. c., \quad (2.4)$$

em que primeiro termo representa a criação de um elétron pertencente ao orbital π da sub-rede A e a aniquilação de um elétron na sub-rede B, ou seja, o tunelamento de B para A. A constante $V_{pp\pi}$ presente é a energia associada a essa transição e para primeiros vizinhos vale -2.4 eV. O hermitiano conjugado na expressão indica o processo inverso e o Hamiltoniano total é obtido somando-se esse processo sobre toda a rede.

Para obtermos a relação de dispersão desse material é necessário substituir $|n, A\rangle$ por sua respectiva transformada de Fourier:

$$|n, A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} |\mathbf{k}, A\rangle, \quad (2.5)$$

em que N é um fator de normalização associado ao número de átomos.

Fazendo uma transformação equivalente para $\langle m, B|$ e substituindo na expressão 2.4 do Hamiltoniano, obtemos:

$$H = V_{pp\pi} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} |\mathbf{k}, A\rangle \langle \mathbf{k}', B| \frac{1}{N} \sum_{\langle n,m \rangle} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R}_n - \mathbf{k}'\mathbf{R}_m)} + h. c. \quad (2.6)$$

Note que o termo exponencial dessa expressão é simplesmente uma soma de ondas planas e pode ser, portanto, simplificado. Introduzindo os vetores de translação, $\boldsymbol{\delta}$, conforme indicado na figura 2.2, e observando a validade da relação $\mathbf{R}_m = \mathbf{R}_n + \boldsymbol{\delta}$, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\langle n,m \rangle} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R}_n - \mathbf{k}'\mathbf{R}_m)} &= \frac{1}{N} \sum_{n, \boldsymbol{\delta}} e^{i[\mathbf{k}\mathbf{R}_n - \mathbf{k}'(\mathbf{R}_n + \boldsymbol{\delta})]} \\ &= \sum_{\boldsymbol{\delta}} e^{-i\mathbf{k}'\boldsymbol{\delta}} \frac{1}{N} \sum_n e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R}_n}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Escrevendo $\sum_{\boldsymbol{\delta}} e^{-i\mathbf{k}'\boldsymbol{\delta}} = \gamma_{\mathbf{k}'}$ e percebendo que $\frac{1}{N} \sum_n e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R}_n} = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ ficamos com:

$$H = V_{pp\pi} \sum_{\mathbf{k}} (|\mathbf{k}, A\rangle \langle \mathbf{k}, B| \gamma_{\mathbf{k}} + |\mathbf{k}, B\rangle \langle \mathbf{k}, A| \gamma_{\mathbf{k}}^*). \quad (2.8)$$

Calculando os elementos da matriz H :

$$\langle \mathbf{k}, A | H | \mathbf{k}, A \rangle = 0,$$

$$\langle \mathbf{k}, B | H | \mathbf{k}, B \rangle = 0,$$

$$\langle \mathbf{k}, A | H | \mathbf{k}, B \rangle = V_{pp\pi}\gamma_{\mathbf{k}},$$

$$\langle \mathbf{k}, B | H | \mathbf{k}, A \rangle = V_{pp\pi}\gamma_{\mathbf{k}}^*.$$

Temos então que:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} 0 & V_{pp\pi}\gamma_{\mathbf{k}} \\ V_{pp\pi}\gamma_{\mathbf{k}}^* & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

Resolvendo a equação de Schrödinger para esse problema, obtemos os seguintes valores de energia para as transições entre os orbitais π :

$$H\psi = E\psi, \quad (2.10)$$

$$\det(H - E) = 0, \quad (2.11)$$

$$\det(H - E) = \begin{vmatrix} -E & V_{pp\pi}\gamma_{\mathbf{k}} \\ V_{pp\pi}\gamma_{\mathbf{k}}^* & -E \end{vmatrix} = 0, \quad (2.12)$$

$$E^2 - V_{pp\pi}^2 |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 = 0, \quad (2.13)$$

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm V_{pp\pi} |\gamma_{\mathbf{k}}|. \quad (2.14)$$

Calculando explicitamente o valor de $\gamma_{\mathbf{k}}$:

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \sum_{\delta} e^{-i\mathbf{k}\delta} = e^{i\mathbf{k}\delta_1} + e^{i\mathbf{k}\delta_2} + e^{i\mathbf{k}\delta_3}, \quad (2.15)$$

em que:

$$\delta_1 = ax, \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(-x + \sqrt{3}y) \quad e \quad \delta_3 = \frac{a}{2}(-x - \sqrt{3}y). \quad (2.16)$$

Pode-se mostrar que:

$$|\gamma_{\mathbf{k}}| = \sqrt{3 + 4 \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) + 2 \cos(\sqrt{3}k_y a)}. \quad (2.17)$$

Substituindo esse resultado na expressão da energia 2.14, obtemos a fórmula explícita para a relação de dispersão:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm V_{pp\pi} \sqrt{3 + 4 \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) + 2 \cos(\sqrt{3}k_y a)}. \quad (2.18)$$

Essa expressão corresponde a um cálculo em primeira aproximação para a relação de dispersão do grafeno e descreve muito bem o comportamento de $E(\mathbf{k})$ para energias perto do nível de Fermi. Na figura 2.4, a seguir, podemos visualizar as bandas de condução e valência do grafeno, através de uma representação gráfica, obtidas por meio de cálculos um pouco mais sofisticados que consideram um número maior de transições dos elétrons na rede desse material.

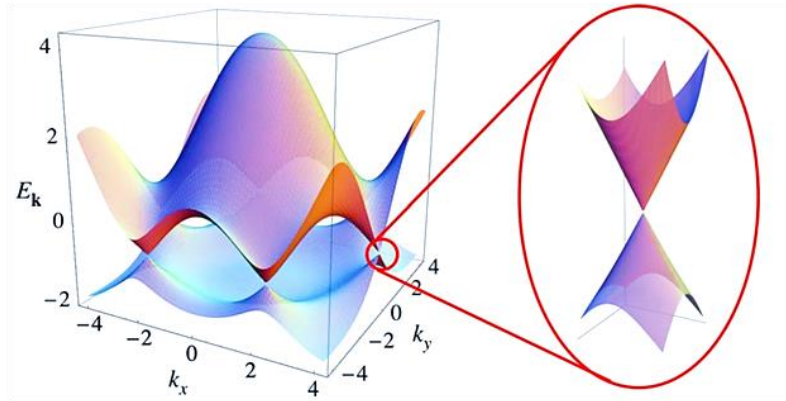


Figura 2.4 - Relação de dispersão do grafeno evidenciando o cone de Dirac. Figura retirada de [2].

A energia de Fermi do grafeno está na junção entre essas duas bandas, o que permite identificá-lo como um semicondutor de *gap* nulo. Um *zoom* na região de contato entre as duas bandas nos revela um comportamento aproximadamente linear entre energia e momento, conhecido como cone de Dirac, o que diferencia o grafeno de grande parte dos materiais, que possuem relações de dispersão com comportamento parabólico. O cone de Dirac está localizado nos pontos K e K' da rede recíproca. O vetor \mathbf{K} é dado por:

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a} \left(\mathbf{k}_x + \frac{\mathbf{k}_y}{\sqrt{3}} \right). \quad (2.19)$$

Um diagrama de bandas mais completo, em que estão representadas, além das bandas π , já mostradas anteriormente, as bandas σ relacionadas às transições dos elétrons associadas aos orbitais σ da hibridização sp^2 do carbono no grafeno, é mostrado na figura 2.5. Uma vez que o nível de Fermi do grafeno está exatamente no ponto de cruzamento das bandas π , o que consequentemente implica na ocorrência dos processos de transição de baixa energia na região do cone de Dirac, verificamos a validade da dedução da relação de dispersão do grafeno a partir da hibridização entre os orbitais π apenas.

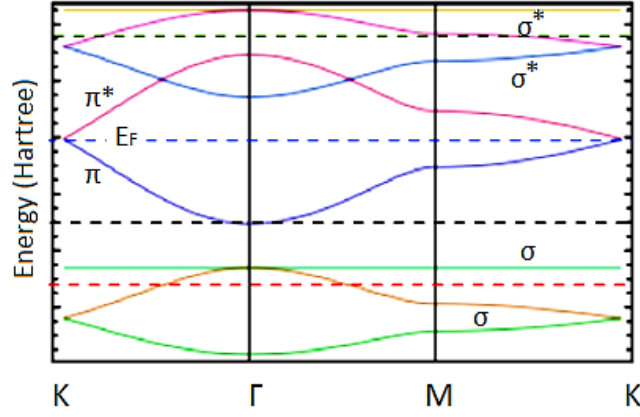


Figura 2.5 - Diagrama de bandas do grafeno. Figura adaptada de [27].

2.3 DENSIDADE DE ESTADOS

Outro resultado importante a ser discutido é a densidade de estados, em particular na região do cone de Dirac. Podemos calcular a densidade de estados por unidade de área de maneira genérica como uma simples soma dos autoestados de energia do Hamiltoniano: ^{26,27}

$$N(E) = \frac{1}{A} \sum_n \delta(E - E_n). \quad (2.20)$$

Podemos substituir os autoestados de energia E_n por autoestados E_k . Dessa forma:

$$N(E) = \frac{1}{A} \sum_k \delta(E - E_k). \quad (2.21)$$

Como concentramos nosso interesse aqui na região de linearidade da relação de dispersão, podemos escrever $E_k = v_f k$ para essa região, em que $v_f = \frac{3}{2} V_{pp} \pi a$ ou simplesmente $v_f = dE/dk$, a velocidade de Fermi. Somando-se os estados na primeira zona de Brillouin e, portanto, considerando os dois cones presentes nos pontos K e K' e o spin ficamos com:

$$N(E) = 4 \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \delta(E \pm v_f k). \quad (2.22)$$

Introduzindo os limites de integração que limitam a região de interesse:

$$N(E) = \frac{2}{\pi v_f} \int_0^\Lambda k \delta\left(\frac{E}{v_f} \pm k\right) dk. \quad (2.23)$$

$$N(E) = \frac{2 |E|}{\pi v_f^2}. \quad (2.24)$$

Vemos assim que a densidade de estados, da mesma forma que a relação de dispersão, também apresenta um comportamento linear para valores de baixa energia. Na figura 2.6, a seguir, vemos um gráfico da densidade de estados em função da energia em que podemos

verificar essa relação. Além disso, podemos observar pontos de divergência na densidade de estados conhecidos como singularidades de van Hove que estão associados a regiões de curvatura zero da relação de dispersão, que ocorrem, por exemplo, no ponto M .

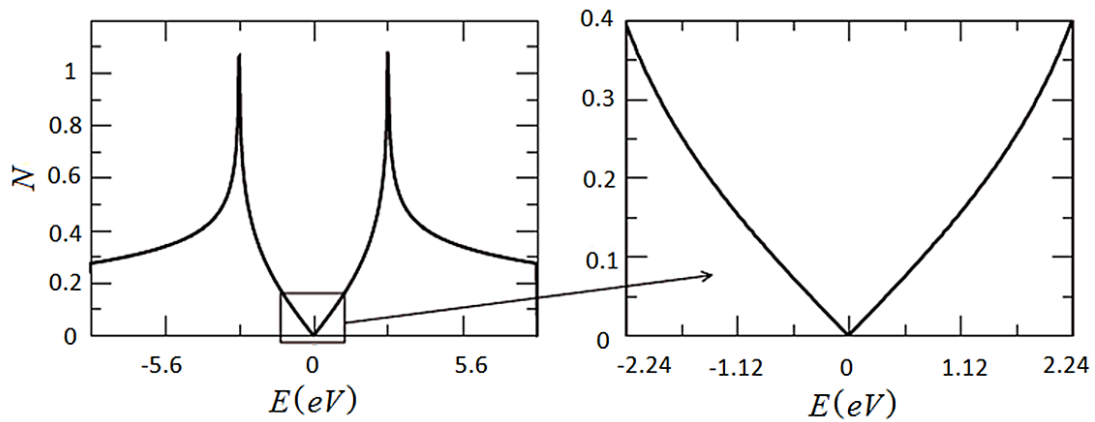


Figura 2.6 - Densidade de estados para o grafeno perfeito evidenciando a linearidade dessa relação para baixas energias. Figura adaptada de [2].

2.4 DEFORMAÇÕES DE GRAFENO

Essencialmente existem dois tipos mais importantes de deformações a que o grafeno pode estar sujeito e entender esses processos é fundamental para que possamos estudar e compreender suas propriedades sobre substratos. A primeira dessas deformações consiste na variação das distâncias entre os átomos de carbono no plano. Esse tipo de deformação tem um alto custo energético, mas mesmo pequenas variações nas distâncias interatômicas podem causar uma mudança apreciável nos elementos de matriz do Hamiltoniano. O segundo tipo, similar ao primeiro, ocorre quando temos uma curvatura do plano do grafeno.^{26,27}

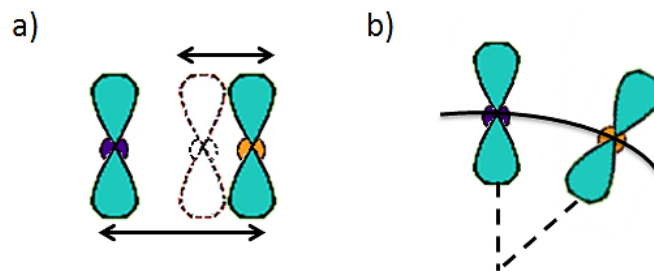


Figura 2.7 - Representação esquemática dos tipos de deformação do grafeno.

Para verificar como os estados eletrônicos são modificados, vamos introduzir um termo de deformação suave no Hamiltoniano do grafeno perfeito. Escrevemos:^{26,27}

$$H = \sum_{\langle n,m \rangle} t_{nm} |n, A\rangle \langle m, B| + h. c., \quad (2.25)$$

em que $t_{nm} = V_{pp\pi} - \delta t_{nm}$ e δt_{nm} é uma variação suave em relação a $V_{pp\pi}$. Ficamos então com:

$$H = H_0 - \sum_{\langle n,m \rangle} \delta t_{nm} |n, A\rangle \langle m, B| + h. c., \quad (2.26)$$

em que H_0 é o Hamiltoniano do grafeno perfeito. Procedendo analogamente ao que fizemos na seção 2.2, pode-se mostrar que:

$$H = H_0 - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} | \mathbf{k}, A \rangle \langle \mathbf{k}', B | \frac{1}{N} \sum_{n, \delta} \delta t_n(\delta) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_n - i\mathbf{k}'\delta} + h. c. \quad (2.27)$$

Vamos considerar agora que \mathbf{k} e \mathbf{k}' estão perto do ponto \mathbf{K} . De forma explícita:

$$\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}, \quad (2.28)$$

$$\mathbf{k}' = \mathbf{K} + \mathbf{q}', \quad (2.29)$$

em que $\mathbf{q} \ll \mathbf{K}$ e $\mathbf{q}' \ll \mathbf{K}$. Levando na expressão do Hamiltoniano:

$$H = H_0 - \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} | \mathbf{q}, A \rangle \langle \mathbf{q}', B | \frac{1}{N} \sum_{n, \delta} \delta t_n(\delta) e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}_n - i\mathbf{K}\delta - i\mathbf{q}'\delta} + h. c. \quad (2.30)$$

Podemos negligenciar o termo $e^{-i\mathbf{q}'\delta}$ assumindo que \mathbf{q}' é pequeno. Para fazermos a transição do discreto para o contínuo, indo do espaço de momentos para o espaço real, é conveniente definirmos:

$$| \mathbf{r}, A \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{q}, A \rangle, \quad (2.31)$$

$$\delta t_n(\delta) = \delta t(\mathbf{r}). \quad (2.32)$$

Assim:

$$H = H_0 + \int d\mathbf{r} | \mathbf{r}, A \rangle \langle \mathbf{r}, B | \mathcal{A}(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

com $\mathcal{A}(\mathbf{r}) = -\sum_{\delta} \frac{\delta t(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{K}\delta}}{A} = \mathcal{A}_x(\mathbf{r}) - i\mathcal{A}_y(\mathbf{r})$, um número complexo e a constante A é a área da célula unitária, introduzida para tornar o termo adimensional.

Em termos de matrizes:

$$H = H_0 + \int d\mathbf{r} \begin{pmatrix} 0 & \mathcal{A}_x - i\mathcal{A}_y \\ \mathcal{A}_x + i\mathcal{A}_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.34)$$

$$H = H_0 + \int d\mathbf{r} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathcal{A}(\mathbf{r}), \quad (2.35)$$

em que $\boldsymbol{\sigma}$ são as matrizes de Pauli e $\mathcal{A}(\mathbf{r}) = (\mathcal{A}_x, \mathcal{A}_y)$.

Pode-se mostrar que o Hamiltoniano do grafeno perfeito 2.9, pode ser escrito, na região do cone de Dirac, como $H_0 = v_f \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q}$, que na representação de espaço real se torna $H_0 = -iv_f \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla$, conhecido como equação de Dirac em duas dimensões. Dessa forma:

$$H = \int dr v_f \boldsymbol{\sigma} (-i\nabla) + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathcal{A}. \quad (2.36)$$

$$H = \int dr \boldsymbol{\sigma} (-iv_f \nabla + \mathcal{A}), \quad (2.37)$$

que tem a forma análoga ao Hamiltoniano de um elétron num campo magnético; o que nos permite mapear o problema de deformações na rede do grafeno com a aplicação direta de um campo magnético nesse material. Para um caso particular em que $\nabla \times \mathcal{A} = \text{constante}$, teríamos uma quantização da energia em níveis de Landau, de forma que:

$$E = \pm \omega_c \sqrt{n}, \quad (2.38)$$

com $\omega_c = \sqrt{\frac{2Be}{c}} v_f$, em que ω_c é a frequência de ciclotron, v_f é a velocidade de Fermi e B é o pseudocampo magnético.

OBS.: fizemos $\hbar = 1$ durante os cálculos anteriores.

Assim, quando passamos a considerar o grafeno não mais em sua forma isolada, mas depositado sobre substratos, invariavelmente esse material estará sujeito a algum tipo de deformação resultante de uma tentativa do grafeno de acompanhar a topografia do substrato em que foi crescido de forma a minimizar sua energia. A consequência imediata dessas deformações, como vimos aqui, é a alteração de suas propriedades eletrônicas.²⁶⁻²⁸

Antes de exemplificar os conceitos apresentados neste capítulo, através de uma revisão da literatura experimental, faz-se necessário primeiro apresentar uma discussão a respeito das técnicas de microscopia e espectroscopia de tunelamento, úteis para a caracterização elétrica e estrutural desse material, para que esses resultados possam ser compreendidos e interpretados de forma adequada.

CAPÍTULO 3

MICROSCOPIA E ESPECTROSCOPIA DE TUNELAMENTO

3.1 CONCEITO DE TUNELAMENTO

As técnicas de microscopia e espectroscopia de tunelamento (STM e STS, do inglês *scanning tunneling microscopy/spectroscopy*) são baseadas no fenômeno quântico do tunelamento que acontece ao se aplicar uma diferença de potencial entre uma ponta de terminação atômica e uma amostra.

De acordo com a mecânica clássica, um elétron de massa m e energia E num potencial $U(z)$ é descrito por:^{29,30}

$$\frac{p^2}{2m} + U(z) = E. \quad (3.1)$$

Nessas condições o momento do elétron será $p = \sqrt{2m(E - U)}$, o que significa dizer que seu movimento é limitado à regiões em que o valor de sua energia mecânica supere o potencial no qual se encontra.

Na mecânica quântica, por outro lado, seu movimento é descrito pela equação de Schrödinger, cuja forma independente do tempo é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z)\psi(z) = E\psi(z). \quad (3.2)$$

Considerando a seguinte relação entre $U(z)$ e E especificada na figura 3.1:

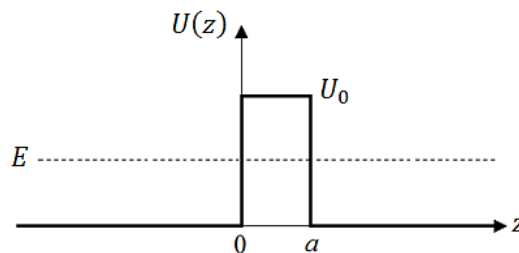


Figura 3.1 - Especificação da barreira de potencial $U(z)$. Figura adaptada de [31].

A solução da equação 3.2 em cada região será:

$$\psi(z) = A_1 e^{ikz} + B_1 e^{-ikz}, \quad z \leq 0, \quad (3.3)$$

$$\psi(z) = C e^{\kappa z} + D e^{-\kappa z}, \quad 0 \leq z \leq a, \quad (3.4)$$

$$\psi(z) = A_2 e^{ikz} + B_2 e^{-ikz}, \quad z \geq a, \quad (3.5)$$

em que $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ e $\kappa = \frac{\sqrt{2m(U_0-E)}}{\hbar}$. Notamos que a solução para $z \leq 0$ e $z \geq a$ corresponde a um elétron se movendo com momento $p = \hbar k$ ou $v = p/m$ e é equivalente ao caso clássico descrito anteriormente. A grande diferença entre as mecânicas clássica e quântica aparece para $0 \leq z \leq a$, região da barreira de potencial. A função de onda nessa região nos mostra que existe uma densidade de probabilidade não nula de que o elétron penetre dentro da região classicamente proibida e inclusive atravesse completamente a barreira de potencial, fenômeno conhecido como tunelamento.

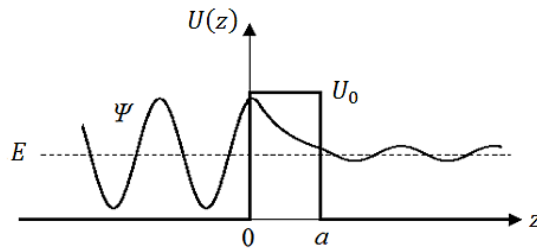


Figura 3.2 - Representação do fenômeno de tunelamento. Figura adaptada de [31].

As constantes das funções de onda descritas anteriormente podem ser determinadas pelas condições de continuidade de $\psi(z)$ e $d\psi(z)/dz$ em $z = 0$ e $z = a$; e sua determinação nos provê informações a respeito dos coeficientes de transmissão e reflexão. Na forma matricial a relação entre essas constantes em $z = 0$ será:²⁹

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ ik & -ik \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \kappa & -\kappa \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix}, \quad (3.6)$$

e em $z = a$:

$$\begin{bmatrix} e^{\kappa a} & e^{-\kappa a} \\ \kappa e^{\kappa a} & \kappa e^{-\kappa a} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ i\kappa e^{ika} & i\kappa e^{-ika} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_2 \\ B_2 \end{bmatrix}. \quad (3.7)$$

Os coeficientes de transmissão e reflexão podem ser obtidos através da matriz de transferência $[P]$, que satisfaz:²⁹

$$\begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix} = [P] \begin{bmatrix} A_2 \\ B_2 \end{bmatrix}, \quad (3.8)$$

Dessa forma, os coeficientes de reflexão R e transmissão T serão:

$$R = \left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2 = \left| \frac{P_{21}}{P_{11}} \right|^2, \quad (3.9)$$

$$T = \left| \frac{A_2}{A_1} \right|^2 = \left| \frac{1}{P_{11}} \right|^2, \quad (3.10)$$

respectivamente, de forma a satisfazer a condição $R + T = 1$. Escrevendo explicitamente o coeficiente de transmissão, obtemos:²⁹

$$T = \left\{ 1 + \frac{U_0^2 [\text{senh}(\kappa a)]^2}{4E(U_0 - E)} \right\}^{-1}. \quad (3.11)$$

Se $\kappa a \gg 1$ então T pode ser escrito como:

$$T = \left[\frac{4E(U_0 - E)}{U_0^2} \right] e^{-2\kappa a}. \quad (3.12)$$

Vemos, dessa forma, que o coeficiente de transmissão é extremamente sensível ao tamanho da barreira de potencial. Essa dependência foi observada experimentalmente por Binnig *et al.*³² e é o que nos permite mapear, nessa técnica, a superfície dos materiais, com alta resolução, através da análise da variação da corrente de tunelamento.

3.2 O MICROSCOPIO DE TUNELAMENTO

O desenvolvimento do microscópio de tunelamento por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer em 1981, não só os levou a receber o Prêmio Nobel de Física em 1986, mas abriu um novo campo de pesquisa para o estudo da estrutura da matéria, uma vez que permitiu a obtenção de imagens em escala nanométrica e, portanto, a visualização de estruturas atômicas e moleculares de sistemas de interesse.^{33,34} Na figura 3.3, a seguir, podemos visualizar um esquema de funcionamento de um microscópio STM típico:

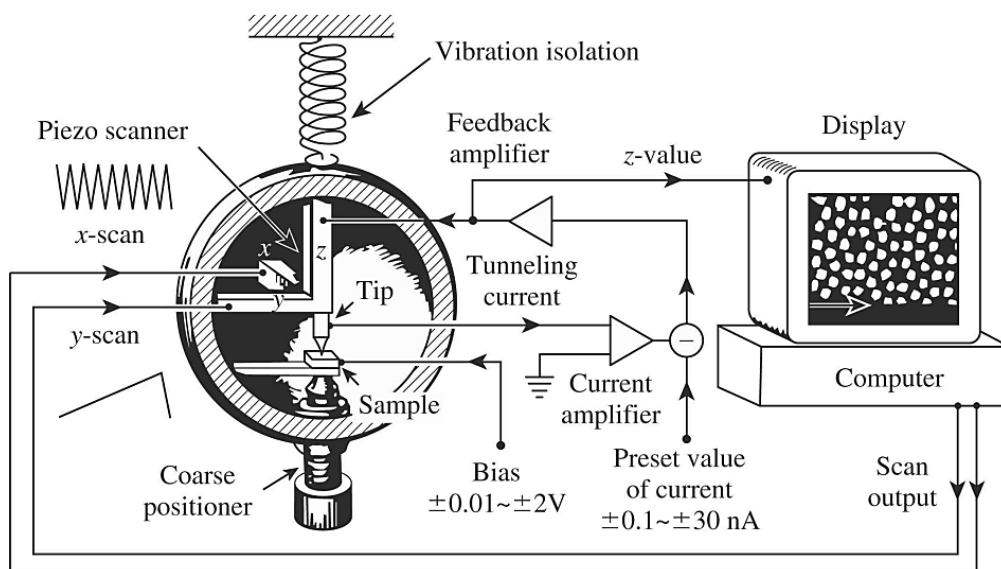


Figura 3.3 - Esquema genérico de um microscópio de tunelamento. Figura retirada de [30].

O microscópio de tunelamento funciona basicamente da seguinte forma: uma ponta de terminação de poucos átomos, em geral, de tungstênio (W) ou platina e irídio (Pt-Ir), é conectada a um sistema de materiais piezoelétricos nas direções x, y e z que sofrem

deformações mecânicas de contração ou expansão mediante a aplicação de tensões positivas ou negativas que permitem que a ponta faça varreduras nas direções x e y ao longo da amostra e também varie sua posição em z . Uma vez aproximados o sistema ponta-amostra é aplicada uma diferença de potencial entre esses dois elementos de forma que uma corrente de tunelamento flua entre a ponta e a amostra. Convencionado que a ponta está aterrada, a tensão V será, portanto, a tensão da amostra. Isso significa dizer que se $V > 0$, por exemplo, os elétrons tunelarão dos estados ocupados da ponta para os estados desocupados da amostra. Essa corrente será então amplificada e, através de um sistema de *feedback*, a distância relativa entre a ponta e a amostra será alterada de forma a manter a corrente fixa (modo de operação corrente constante). Assim, se for detectada uma corrente maior que o valor referência o sistema de *feedback* conectado ao sistema piezoelétrico fará com que a ponta se afaste da superfície da amostra, diminuindo a corrente. Caso a corrente detectada seja menor a ponta irá então se aproximar da amostra. Dessa forma, a superfície do material estudado será mapeada em imagens de topografia e corrente mostradas na tela de um computador, em geral num padrão de escala de cores.³⁰

A seguir, a título de ilustração, apresentamos duas fotografias dos microscópios de tunelamento em ar e em vácuo do laboratório de Nanoscopia UHV (do inglês, *ultra high vacuum*) do Departamento de Física da UFMG:

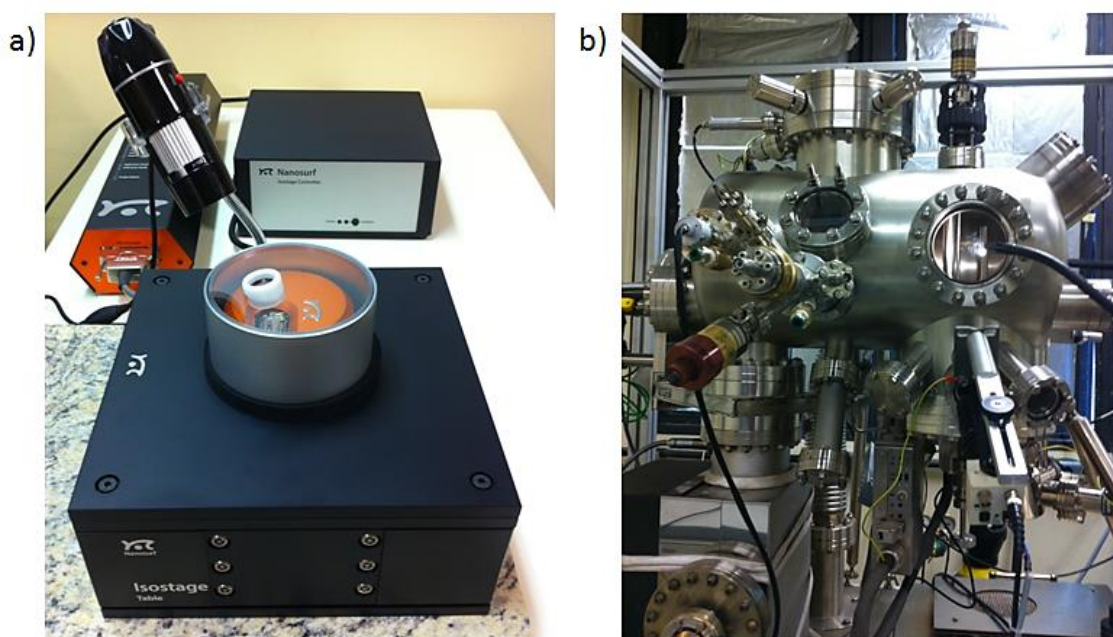


Figura 3.4 - a) Microscópio STM em ar (*Nanosurf AG*). b) Microscópio STM UHV (*Omicron GmbH*).

3.3 TEORIA DE BARDEEN DO TUNELAMENTO

O tunelamento pode ser tratado de maneira um pouco mais sofisticada utilizando a teoria de Bardeen, o que nos permitirá compreender melhor alguns aspectos importantes relacionados às técnicas de STM e STS.

No sentido de estimar a corrente de tunelamento através da barreira de potencial consideraremos inicialmente que a ponta e amostra, que compõe o microscópio de STM, estão bastante distantes uma da outra, de forma que possamos considerar suas estruturas eletrônicas separadamente. Dessa forma, as funções de onda não perturbadas da ponta e da amostra satisfazem às equações de Schrödinger independentes. Assim, para a ponta, podemos escrever:^{30,35,36}

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_T}{\partial t} = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_T \right] \Psi_T, \quad (3.13)$$

em que o potencial da ponta $U_T(z)$ é definido como $U_T(z) = U(z)$ para as regiões do STM da ponta e da barreira, definidas com certa arbitrariedade, ou seja, para $z > z_1$ e $U_T(z) = 0$ para a região da amostra, $z < z_1$. Vide figura 3.5. Além disso, $\Psi_T = \psi_\mu^T e^{-iE_\mu^T t/\hbar}$ e ψ_μ^T , autofunção espacial da ponta, satisfaz:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_T \right] \psi_\mu^T = E_\mu^T \psi_\mu^T. \quad (3.14)$$

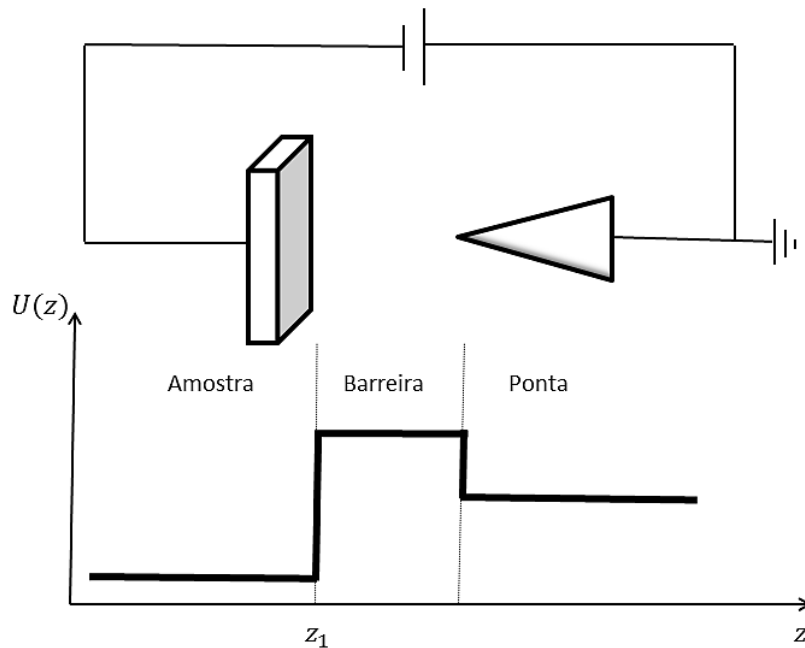


Figura 3.5 – Esquema básico de funcionamento de um microscópio de tunelamento com a representação da ponta e da amostra e seu respectivos potenciais.

Equivalentemente para a amostra, temos:^{30,35,36}

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_S}{\partial t} = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_S \right] \Psi_S, \quad (3.15)$$

em que o potencial da amostra $U_S(z)$ é definido como $U_S(z) = U(z)$ para a região da amostra, ou seja, $z < z_1$, e $U_S(z) = 0$ para a região da barreira e da ponta, $z > z_1$. A solução dessa expressão é $\Psi_S = \psi_\nu^S e^{-iE_\nu^S t/\hbar}$ com ψ_ν^S , a autofunção espacial da amostra, satisfazendo:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_S \right] \psi_V^S = E_V^S \psi_V^S. \quad (3.16)$$

À medida que aproximamos a ponta da amostra, reduzindo a distância entre elas, de forma a aumentar o coeficiente de transmissão e, portanto, a corrente de tunelamento, que é resultado da transferência de elétrons dos estados ocupados da amostra para os estados desocupados da ponta, ou vice-versa, sob a influência dos potenciais combinados da ponta e da amostra, o estado evoluído do sistema, Ψ , passa a ser governado pela equação de Schrödinger dada por:³⁶

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_S + U_T \right] \Psi. \quad (3.17)$$

em que U_T agora tem uma dependência temporal. Vamos assumir aqui que em $t \rightarrow -\infty$ há uma grande distância entre o sistema ponta-amostra, de forma que possamos considerar que o elétron está num estado estacionário da amostra, por exemplo, ψ_V^S . Se a ponta é aproximada lentamente em direção à amostra podemos considerar que $U_T(t)$ tem um comportamento adiabático, de forma que:³⁶

$$U_T(t) = e^{\eta t/\hbar} U_T, \quad (3.18)$$

em que η é um inteiro positivo. Ao final do processo, quando a ponta estiver suficientemente próxima à superfície da amostra, faremos $\eta \rightarrow 0$ de maneira que o potencial seja constante para todo t . Nessas condições o estado ψ_V^S descrito pela equação 3.16 em $t \rightarrow -\infty$ não irá evoluir mais de acordo com 3.15, uma vez que agora o elétron terá uma probabilidade de tunelar através da barreira de potencial, dada a redução da distância ponta-amostra, preenchendo assim um estado desocupado da ponta.

Como a corrente de tunelamento é resultado da transferência de elétrons dos estados ocupados da amostra para os estados desocupados da ponta ou vice-versa, para estimar essa grandeza precisamos determinar a probabilidade de tunelamento dos elétrons através da barreira de potencial. Para isso é necessário determinar o estado do sistema combinado ponta-amostra, que pode ser escrito simplesmente como uma combinação linear dos autoestados da amostra, ψ_V^S , e da ponta, ψ_μ^T .^{30,35,36}

$$\Psi = \psi_V^S e^{-iE_V^S t/\hbar} + \sum_{\mu=1}^{\infty} c_\mu(t) \psi_\mu^T e^{-iE_\mu^T t/\hbar}, \quad (3.19)$$

em que $c_\mu(t)$ foi inserido devido a dependência temporal de $U_T(t)$. Assumindo que $c_\mu(-\infty) = 0$ e que as funções de onda ψ_μ^T e ψ_V^S são ortogonais; inserindo a expressão 3.19 em 3.17, obtemos:

$$i\hbar \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{dc_\mu(t)}{dt} \psi_\mu^T e^{-iE_\mu^T t/\hbar} = U_T \psi_V^S e^{-i(E_V^S + i\eta)t/\hbar} + U_S \sum_{\lambda=1}^{\infty} c_\lambda(t) \psi_\lambda^T e^{-iE_\lambda^T t/\hbar}. \quad (3.20)$$

Desprezando o segundo termo do lado direito da equação por ser uma quantidade infinitesimal, ficamos com:

$$i\hbar \frac{dc_\mu(t)}{dt} = \int_{z>z_1} \psi_\nu^S U_T \psi_\mu^{T*} e^{-i(E_\nu^S - E_\mu^T + i\eta)t/\hbar} d^3\mathbf{r}. \quad (3.21)$$

Note que a integral é definida apenas para $z > z_1$, região em que $U_T \neq 0$. É conveniente definirmos o elemento de matriz de tunelamento $M_{\nu\mu}$ como:

$$M_{\nu\mu} \equiv \int_{z>z_1} \psi_\nu^S U_T \psi_\mu^{T*} d^3\mathbf{r}. \quad (3.22)$$

Dessa forma, o coeficiente $c_\mu(t)$ será:

$$c_\mu(t) = M_{\nu\mu} \frac{e^{-i(E_\nu^S - E_\mu^T + i\eta)t/\hbar}}{(E_\nu^S - E_\mu^T + i\eta)}. \quad (3.23)$$

3.4 ESPECTROSCOPIA DE TUNELAMENTO

Uma vez determinado Ψ podemos calcular agora a probabilidade $P_{\nu\mu}$ de transferência de elétrons, entre os estados ocupados da amostra e os estados desocupados da ponta, no tempo. O termo $|c_\mu(t)|^2$, que descreve a probabilidade de um elétron inicialmente descrito por ψ_ν^S em $t = -\infty$ ocupe o estado ψ_μ^T no tempo t é dado por:³⁶

$$|c_\mu(t)|^2 = |M_{\nu\mu}|^2 \frac{e^{2\eta t/\hbar}}{(E_\nu^S - E_\mu^T)^2 + \eta^2}. \quad (3.24)$$

Assim, a probabilidade de tunelamento por unidade de tempo, dada por $P_{\nu\mu}(t) = \frac{d|c_\mu(t)|^2}{dt}$, será simplesmente:³⁶

$$P_{\nu\mu}(t) = \frac{2\eta |M_{\nu\mu}|^2}{\hbar} \frac{e^{2\eta t/\hbar}}{(E_\nu^S - E_\mu^T)^2 + \eta^2}. \quad (3.25)$$

Tomando o limite de $\eta \rightarrow 0$ e lembrando que $\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\eta}{x^2 + \eta^2}$, temos:

$$P_{\nu\mu}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_\nu^S - E_\mu^T) \quad (3.26)$$

Note que o termo $\delta(E_\nu^S - E_\mu^T)$ garante a condição de tunelamento elástico (o caso inelástico não será tratado aqui). Até agora consideramos o tunelamento envolvendo apenas um único elétron sendo transferido do estado ocupado ν para o estado desocupado μ . Para estender esse raciocínio precisamos incluir na formulação o espectro de estados da ponta e da amostra; para isso vamos realizar uma soma sobre ν e μ para cada estado de spin. Incorporaremos ainda a distribuição de Fermi, $f(E - E_F) = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]\}^{-1}$, à formulação, descrevendo os estados ocupados por $f(E - E_F)$ e os desocupados por $1 - f(E - E_F)$. Assim, para uma diferença de potencial aplicada, V , podemos escrever a corrente de tunelamento ($I \propto eP_{\nu\mu}$) da amostra para a ponta como $I_{S \rightarrow T}$, e da ponta para a amostra como $I_{T \rightarrow S}$. Dessa forma:^{30,36}

$$I_{S \rightarrow T} = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\nu\mu} f(E_\nu^S - E_F^S) [1 - f(E_\mu^T - E_F^T)] |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_\mu^T - E_\nu^S - eV), \quad (3.27)$$

$$I_{T \rightarrow S} = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\nu\mu} f(E_\mu^T - E_F^T) [1 - f(E_\nu^S - E_F^S)] |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_\mu^T - E_\nu^S - eV). \quad (3.28)$$

A diferença entre as duas correntes nos fornece a corrente de tunelamento total, dada por:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\nu\mu} [f(E_\nu^S - E_F^S) - f(E_\mu^T - E_F^T)] |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_\mu^T - E_\nu^S - eV) \quad (3.29)$$

A soma sobre os estados discretos pode ser substituída por uma integral sobre energias. Utilizando a densidade de estados eletrônicos, N , definida como o número de estados por unidade de área, podemos escrever:^{30,36}

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F^S - eV + \varepsilon) - f(E_F^T + \varepsilon)] N_T(E_F^T + \varepsilon) N_S(E_F^S - eV + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon, \quad (3.30)$$

em que N_T e N_S são as densidades de estados da ponta e da amostra, respectivamente.

Se $k_B T$ for menor que a resolução em energia do sistema podemos aproximar a distribuição de Fermi para os elétrons por uma função degrau, dessa forma, a expressão da corrente de tunelamento, 3.30, se torna:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} N_T(E_F^T + \varepsilon) N_S(E_F^S - eV + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon. \quad (3.31)$$

Desconsiderando grandes variações do elemento de matriz, M , no intervalo de interesse, a corrente de tunelamento será simplesmente:

$$I \propto \int_0^{eV} N_T(E_F^T + \varepsilon) N_S(E_F^S - eV + \varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.32)$$

uma convolução entre as densidades de estado da ponta e da amostra.

Podemos entender todos esses conceitos de forma qualitativa da seguinte forma: ao aproximarmos a ponta e a amostra e aplicarmos uma diferença de potencial entre esses dois materiais, uma tensão negativa, por exemplo, a tendência dos elétrons será tunelar dos estados ocupados da amostra para os estados desocupados da ponta. Note que, conforme esquematizado em 3.6 a densidade de estados da amostra, diferentemente da ponta, que com boa aproximação pode ser considerada constante, é estruturada, possuindo valores maiores ou menores dependendo da energia, o que significa essencialmente que há um maior número de elétrons para tunelar dependendo da diferença de potencial aplicada, de forma que a corrente de tunelamento será maior.

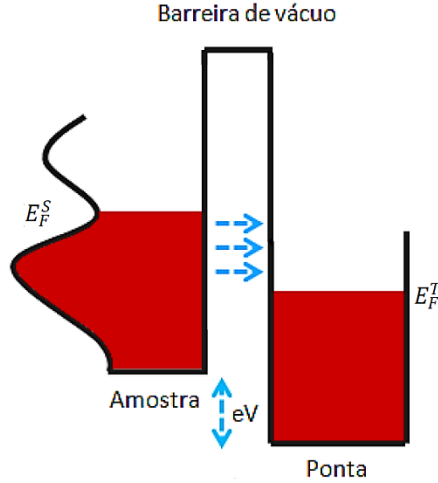


Figura 3.6 - Esquema para a representação do tunelamento entre a ponta e amostra. Ao se aplicar uma tensão, V , negativa na amostra os elétrons tunelarão dos estados ocupados da amostra para os estados desocupados da ponta.

A técnica de espectroscopia de tunelamento consiste basicamente em medir a corrente de tunelamento num determinado ponto da amostra em função da tensão aplicada. Dessa forma:

$$I \propto \int_0^{eV} LDOS_{tip}(E_F^T + \varepsilon) LDOS_{sample}(E_F^S - eV + \varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.33)$$

em que $LDOS_{sample}$ (LDOS, do inglês *local density of states*) é a densidade de estados local da amostra e $LDOS_{tip}$ a densidade de estados local da ponta.

A derivada da corrente de tunelamento em relação a tensão será:³⁰

$$\frac{dI}{dV} \propto LDOS_{tip}(E_F^T + eV) LDOS_{sample}(E_F^S). \quad (3.34)$$

Dessa expressão vemos que para uma tensão negativa na amostra, com os elétrons tunelando dos estados ocupados da amostra para os desocupados da ponta, a derivada da corrente de tunelamento é proporcional à densidade de estados local da ponta na energia $E_F^T + eV$ e à densidade de estados da amostra no nível de Fermi E_F^S . Dessa forma, para inferir a densidade de estados da amostra devemos garantir que a densidade de estados da ponta seja homogênea. Para o caso de uma tensão positiva, no entanto, a derivada da corrente de tunelamento será:

$$\frac{dI}{dV} \propto LDOS_{tip}(E_F^T) LDOS_{sample}(E_F^S + eV). \quad (3.35)$$

de forma que estaremos sondando os estados desocupados da amostra.

Assim, os espectros de tunelamento dI/dV ou STS nos fornecem essencialmente informações a respeito da densidade de estados local da amostra e nos permitem, portanto, estudar as propriedades eletrônicas do sistema de interesse.

3.4.1 ASSIMETRIA NO ESPECTRO STS

Se consideramos agora a dependência da corrente com o elemento de matriz de tunelamento, $M_{\nu\mu}$, negligenciada anteriormente, veremos o surgimento de uma assimetria natural no espectro de STS. Inserindo a equação 3.14 na expressão de $M_{\nu\mu}$, 3.22, ficamos com:

$$M_{\nu\mu} = \int \psi_\nu^S \left(E_\mu^T + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_\mu^{T*} d^3\mathbf{r}, \quad (3.36)$$

$$M_{\nu\mu} = \int \left(\psi_\mu^{T*} E_\nu^S \psi_\nu^S + \psi_\nu^S \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_\mu^{T*}}{\partial z^2} \right) d^3\mathbf{r}, \quad (3.37)$$

em que usamos a condição de tunelamento elástico $E_\mu^T = E_\nu^S$. Levando 3.16 na expressão anterior e atentando para o fato de que a integral está sendo avaliada na região em que $z > z_1$, temos que:

$$M_{\nu\mu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \left(\psi_\mu^{T*} \frac{\partial^2 \psi_\nu^S}{\partial z^2} - \psi_\nu^S \frac{\partial^2 \psi_\mu^{T*}}{\partial z^2} \right) d^3\mathbf{r}. \quad (3.38)$$

Usando a seguinte identidade matemática:

$$\psi_\mu^{T*} \frac{\partial^2 \psi_\nu^S}{\partial z^2} - \psi_\nu^S \frac{\partial^2 \psi_\mu^{T*}}{\partial z^2} \equiv \frac{\partial}{\partial z} \left[\psi_\mu^{T*} \frac{\partial \psi_\nu^S}{\partial z} - \psi_\nu^S \frac{\partial \psi_\mu^{T*}}{\partial z} \right], \quad (3.39)$$

podemos realizar a integração em z de forma que:

$$M_{\nu\mu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{z=z_1} \left[\psi_\nu^S \frac{\partial \psi_\mu^{T*}}{\partial z} - \psi_\mu^{T*} \frac{\partial \psi_\nu^S}{\partial z} \right] dx dy. \quad (3.40)$$

Assim, vemos que $M_{\nu\mu}$ é uma integral de superfície que depende das funções de onda tanto da amostra quanto da ponta avaliadas em $z = z_1$.

Na região da barreira de potencial essas funções de onda serão:

$$\psi_\nu^S(z) = \psi_\nu^S(0) e^{-\kappa_\nu z} \text{ com } \kappa_\nu = \frac{\sqrt{2m|E_\nu^S|}}{\hbar}, \quad (3.41)$$

$$\psi_\mu^T(z) = \psi_\mu^T(s) e^{-\kappa_\mu(z-s)} \text{ com } \kappa_\nu = \kappa_\mu = k. \quad (3.42)$$

Inserindo essas duas relações em 3.40:

$$M_{\nu\mu} = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \int_{z=z_0} 2\kappa_\mu \psi_\nu^S(0) \psi_\mu^T(s) dx dy \right] e^{-ks}. \quad (3.43)$$

Ora, de acordo com a figura 3.7 podemos reescrever k para um estado de energia E como:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m(\phi - \varepsilon)}}{\hbar}, \quad (3.44)$$

em que ϕ é uma função trabalho média. Expandindo a expressão anterior, obtemos:

$$k = k_0 \left(1 - \frac{\varepsilon}{2\phi}\right), \quad (3.45)$$

com $k_0 = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$. Dessa forma, vemos que a dependência do elemento de matriz de tunelamento com a energia será do tipo:

$$M(\varepsilon) = M(0)e^{\frac{k_0\varepsilon s}{2\phi}}. \quad (3.46)$$

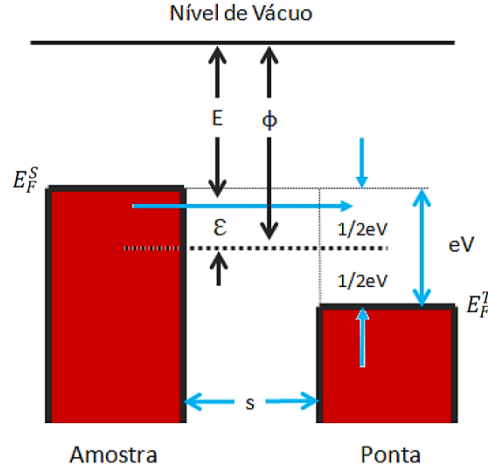


Figura 3.7 - Representação simétrica do tunelamento entre a ponta e amostra.

Podemos reescrever a equação 3.31 de maneira simétrica, de acordo com a figura 3.7 como:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\frac{eV}{2}}^{\frac{eV}{2}} N_T \left(E_F^T + \frac{eV}{2} + \varepsilon \right) N_S \left(E_F^S - \frac{eV}{2} + \varepsilon \right) |M(\varepsilon)|^2 d\varepsilon. \quad (3.47)$$

Substituindo 3.46 na expressão anterior:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\frac{eV}{2}}^{\frac{eV}{2}} N_T \left(E_F^T + \frac{eV}{2} + \varepsilon \right) N_S \left(E_F^S - \frac{eV}{2} + \varepsilon \right) |M(0)|^2 e^{\frac{k_0\varepsilon s}{\phi}} d\varepsilon. \quad (3.48)$$

Essa relação mostra que, em princípio, a parte positiva da tensão é mais importante do que a parte negativa devido ao fator exponencial, o que resulta em uma assimetria típica nos espectros tunelamento.

3.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Mostraremos aqui alguns exemplos de resultados experimentais obtidos utilizando STM e STS para ilustrar o poder dessas duas técnicas para caracterização e correlação entre propriedades estruturais e eletrônicas de diferentes materiais.

Apresentamos primeiramente uma imagem de alta resolução de HOPG (do inglês, *highly oriented pyrolytic graphite*) ou grafite utilizado como amostra padrão para testar a qualidade das pontas de STM produzidas para que possam ser utilizadas em outras amostras. A imagem mostrada na figura 3.8 foi feita utilizando um microscópio Nanosurf em condições de temperatura e pressão ambiente e nos permite identificar o acoplamento Bernal típico desse material, que resulta em um padrão triangular característico. Temos ainda uma curva $I(V)$ obtida diretamente do microscópio para esse material e o espectro STS (a derivada da curva $I(V)$), proporcional à densidade de estados eletrônicos, muito similar a outros trabalhos reportados na literatura.³⁷

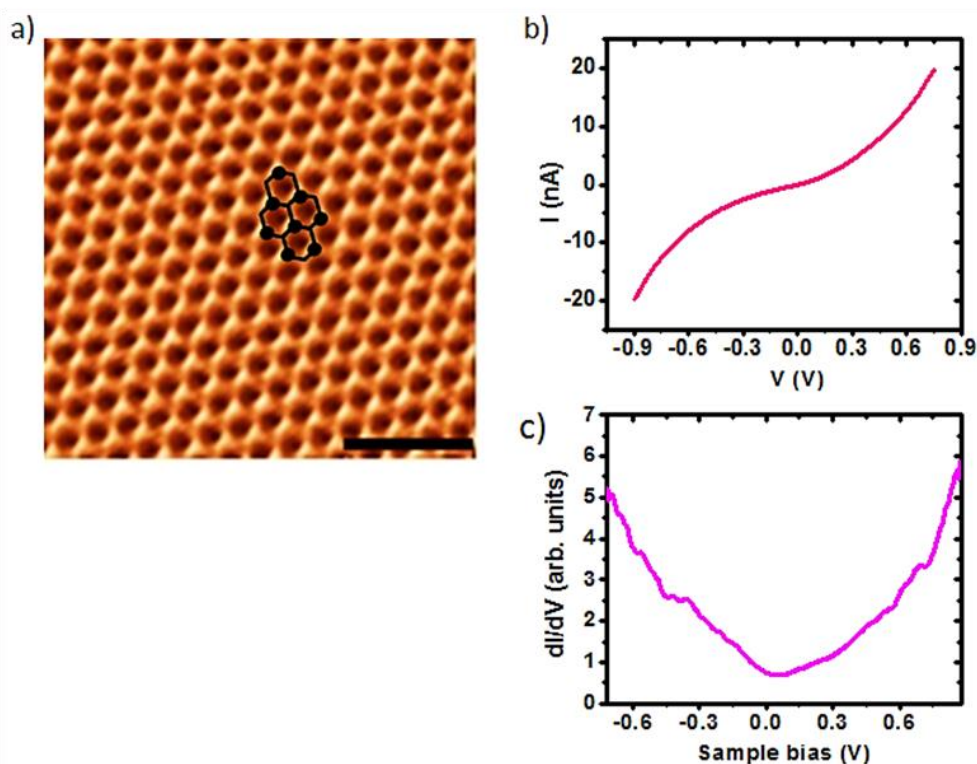


Figura 3.8 - a) Imagem de STM de alta resolução de uma amostra de grafite. A barra de escala é 1nm. (1.0 nA; 39.7 mV). b) Curva $I(V)$ para esse material. c) Espectro dI/dV do grafite.

Temos a seguir imagens estruturais de diferentes regiões de uma amostra de bicamada de grafeno sobre SiC medida em colaboração com o Prof. Dr. Myriano Oliveira Jr. e o mestrando Igor Antoniazzi do laboratório de nanomateriais da UFMG. De maneira simplificada a produção dessa amostra foi feita através da sublimação de um substrato de SiC(0001) seguida por um processo de intercalação de hidrogênio (H). Basicamente, a sublimação do substrato de SiC resulta na formação de uma monocamada de grafeno sobre uma camada de átomos de carbono com hibridização sp^3 , chamada de *buffer layer*, que está, portanto, conectada ao substrato. No processo de intercalação, posterior, átomos de hidrogênio são difundidos sob a *buffer layer*,

desacoplando-a do substrato ao mesmo tempo em que a convertem em uma monocamada de grafeno, transformando, assim, o sistema em uma bicamada de grafeno.³⁸

Na figura 3.9 podemos identificar diferentes regiões dessa amostra. Em 3.9a observamos uma região bastante plana com a presença de um nanoburaco triangular no canto inferior direito. Já em 3.9b e 3.9c podemos visualizar uma série de degraus conhecidos como *step-bunching* oriundos do processo de crescimento. Finalmente, na figura 3.9d, de alta resolução, podemos visualizar o padrão típico de empilhamento Bernal que caracteriza a bicamada de grafeno.

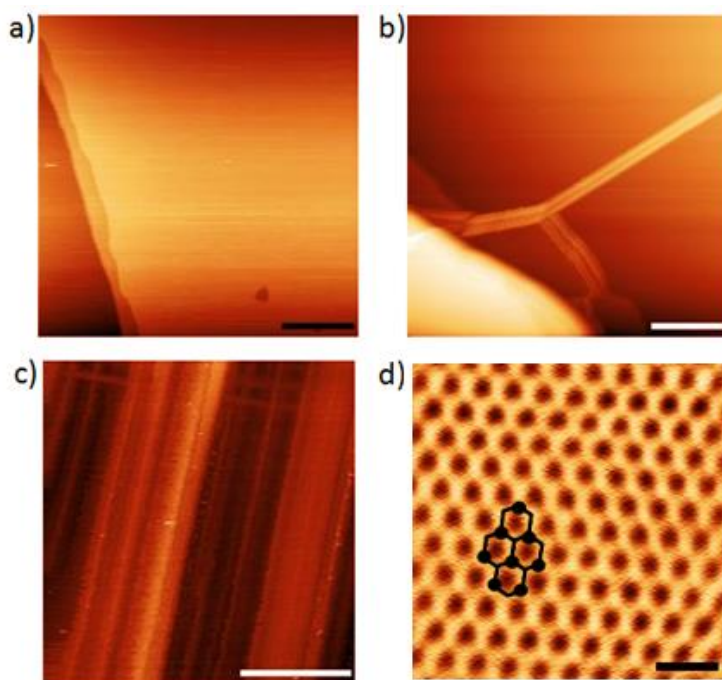


Figura 3.9 - Imagens topográficas de STM de uma amostra de bicamada de grafeno sobre SiC mostrando diferentes regiões estruturais do material. As barras de escala são de: a) 50 nm, b) 100 nm, c) 20 nm e d) 0.5 nm. (500 pA; 1.0 V).

3.6 REVISÃO EXPERIMENTAL DA LITERATURA: GRAFENO

A título de exemplificar e ilustrar diversos dos conceitos apresentados, faremos aqui uma revisão experimental em que serão apresentados resultados da literatura relevantes para uma melhor compreensão das propriedades do grafeno sobre substratos diversos e que contextualizam a inserção deste trabalho dentro desse cenário.

Diversos grupos têm estudado as propriedades do grafeno interagindo com diferentes substratos. Conforme previamente mencionado na introdução desta dissertação, utilizando as técnicas de STM e STS Li *et al.*¹⁴ mediram a densidade de estados eletrônicos através de um espectro dI/dV de uma folha de grafeno desacoplada de um substrato de grafite. O resultado desse desacoplamento foi a observação de um espectro linear para baixas energias como esperado para esse material.

Essa folha de grafeno foi observada perto de um defeito do substrato. Uma análise preliminar dos perfis de altura ao longo das direções $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$ indicados na figura 3.10 mostram uma altura maior que 0.34 nm em $\alpha\alpha$, típica entre planos de grafeno que compõe o grafite, o que indica que nessa região a folha de grafeno está desacoplada do substrato. As respectivas imagens de alta resolução nas duas regiões A e B corroboram essa análise, uma vez que mostram um padrão hexagonal típico de grafeno em A e um padrão triangular característico de empilhamento Bernal do grafite em B. O espectro STS realizado na região A, de grafeno desacoplado, mostra um comportamento linear da densidade de estados para baixas energias conforme esperado.

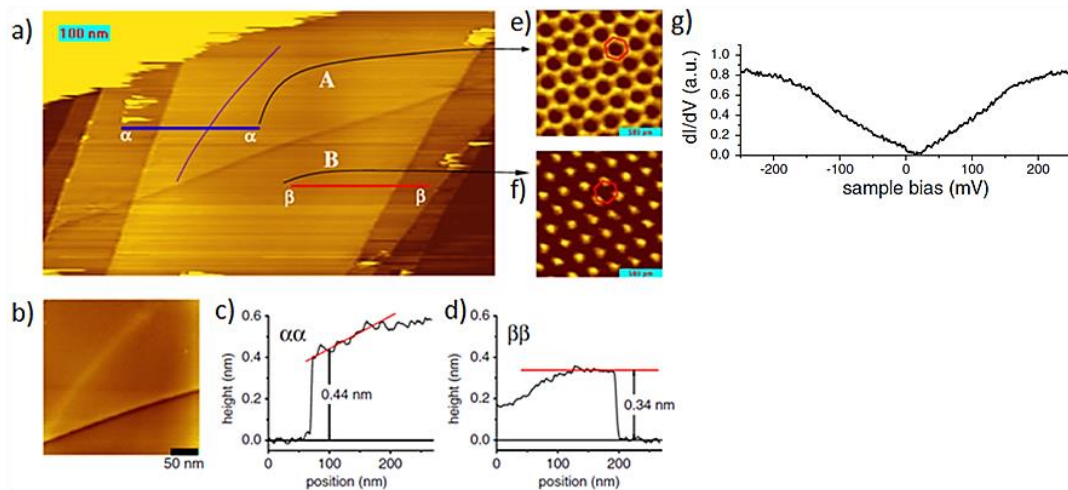


Figura 3.10 - a) Imagem de topografia de STM de uma folha de grafeno desacoplada de um substrato de grafite. b) Imagem de maior resolução evidenciando o defeito responsável por esse desacoplamento. c) Perfil de linha ao longo de $\alpha\alpha$ mostrando uma altura de 0.44 nm maior do que a altura típica entre os planos de carbono que compõe o grafite indicada em d) que exibe o perfil ao longo de $\beta\beta$. e) Imagem de alta resolução da região A mostrando o padrão hexagonal característico do grafeno. f) Imagem de alta resolução mostrando padrão triangular típico de acoplamento Bernal do grafite. g) Espectro dI/dV da região A em que observamos um comportamento linear da densidade de estados para baixas energias. Figura adaptada de [14].

Ainda nessa mesma amostra foi aplicado um campo magnético perpendicular à superfície do material e foram medidos espectros STS em A para diferentes valores de campo aplicado. Nesses espectros foram observados picos associados a níveis de Landau. Uma vez indexados esses picos observou-se uma relação linear entre energia e \sqrt{nB} ; o que constitui uma boa verificação experimental associada ao comportamento desse material na presença de campos.

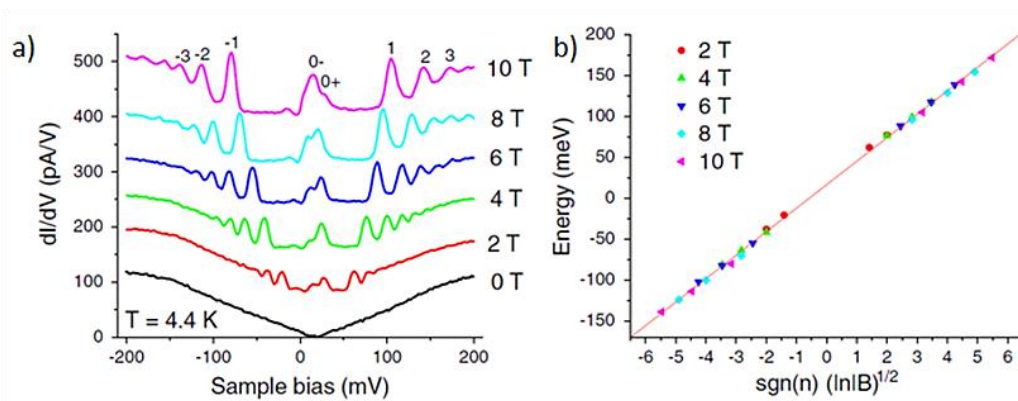


Figura 3.11 - Espectros dI/dV do grafeno desacoplado do substrato de grafite para diferentes valores de campo magnético. b) Relação entre os picos indexados em a) e sua energia. Figura retirada de [14].

Apesar da observação experimental do cone de Dirac, a densidade de estados eletrônicos do grafeno pode mudar dependendo de sua interação com o substrato adjacente. Brar *et al.*,¹⁶ por exemplo, observaram um *gap* de aproximadamente 100 meV no espectro dI/dV de mono e bicamadas de grafeno sobre SiC, sem no entanto, trazerem uma explicação profunda para o fenômeno (vide figura 3.12).

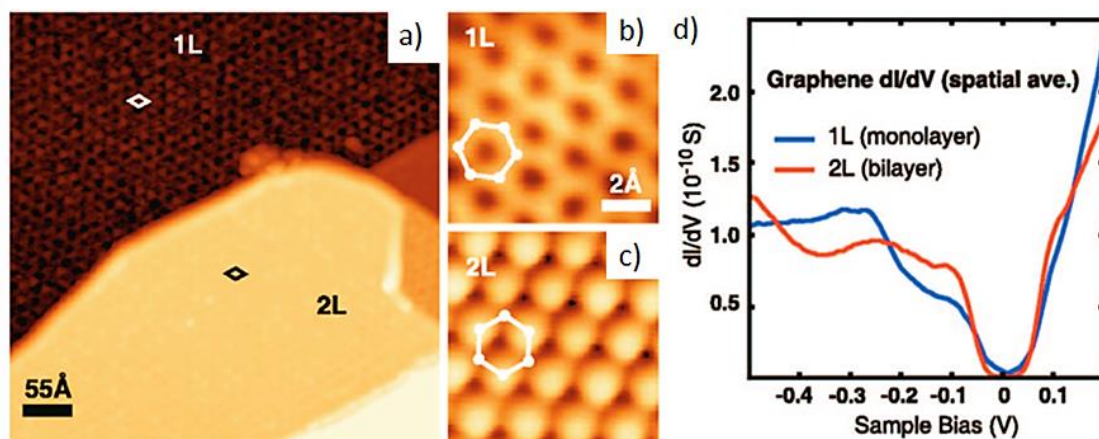


Figura 3.12 - Imagem de STM de mono e bicamada de grafeno em SiC. Imagem de alta resolução mostrando o padrão hexagonal da monocamada em b) e da bicamada em c). Espectro dI/dV para mono e bicamada de grafeno. Figura retirada de [16].

Sutter *et al.*¹⁵ estudaram a estrutura atômica e eletrônica de mono e bicamadas de grafeno sobre Ru(0001) também utilizando as técnicas de STM e STS (vide figura 3.13). Através de uma análise do perfil de linha eles observaram uma altura de 3.2 Å para a bicamada de grafeno, valor esse muito próximo da distância entre os átomos de carbono no grafite (3.35 Å). Isso sugere que a camada superior da bicamada não é muito perturbada pelo substrato, tendo, dessa forma, um comportamento que mais se assemelha ao de uma folha de grafeno. Os respectivos espectros dI/dV tanto para uma monocamada quanto para uma bicamada de grafeno sobre Ru claramente mostraram uma modulação. Para o caso da monocamada essa modulação foi atribuída a uma forte interação grafeno-Ru. Por outro lado, ao contrário do comportamento linear da densidade de estados do grafeno livre, o que se observou para a bicamada foi uma estrutura tipo *gap*. Esse resultado levou os autores a sugerirem que esse

comportamento estivesse associado à excitação de um fônon por tunelamento inelástico, seguindo interpretações similares da literatura.²⁰

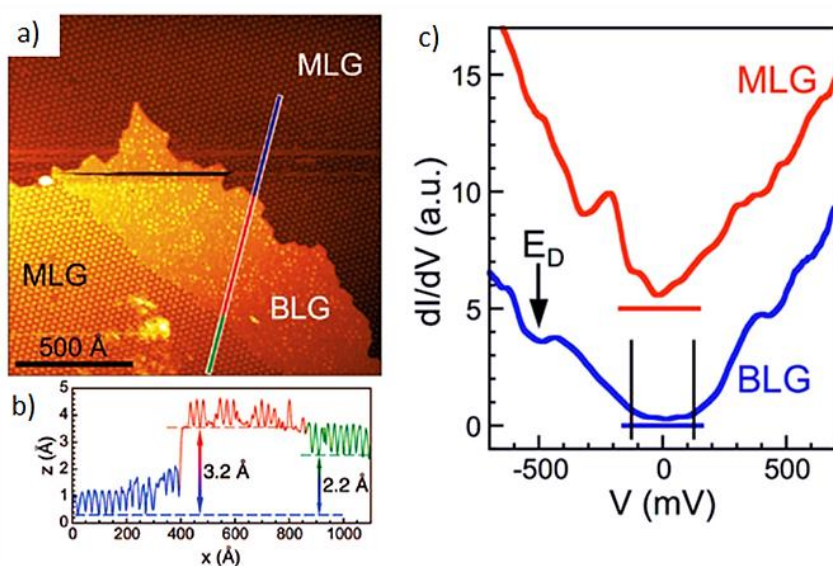


Figura 3.13 - a) Imagem de STM de monocamadas (MLG) e bicamadas (BLG) de grafeno sobre Ru. b) Perfil de altura ao longo da linha mostrada em a). c) Espectros dI/dV para a mono e bicamada de grafeno em Ru. Figura retirada de [15].

Finalmente, também foi observado o aparecimento de canais condutores em nanobolhas de grafeno sobre Pt. Esses canais foram modelados através do conceito de pseudocampo magnético, o exemplo típico dos conceitos apresentados na seção 2.4 do capítulo anterior, já que aqui as nanobolhas de grafeno, existentes pela diferença de coeficientes de expansão térmica dos dois materiais, representam um caso explícito de deformação. Claramente vemos no espectro de densidade de estados o aparecimento de picos nas estruturas dessas nanobolhas que não são observadas nas regiões em que o grafeno está atômica e plano¹⁷ (vide figura 3.14).

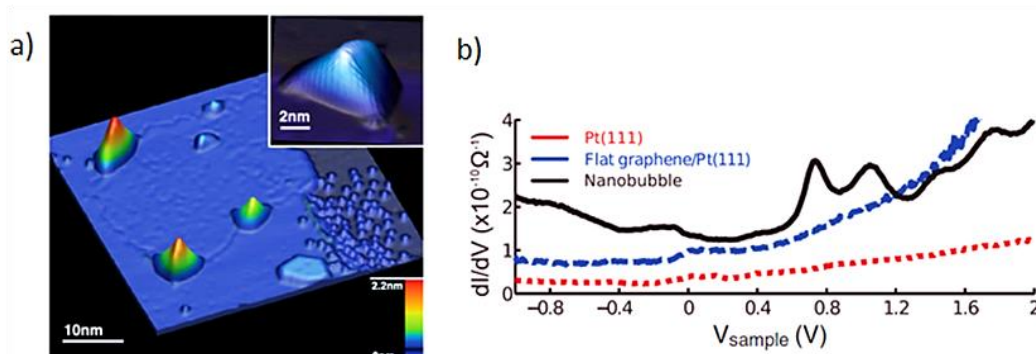


Figura 3.14 - a) Imagem de STM mostrando nanobolhas de grafeno em Pt. b) Espectros dI/dV para a Pt(111), regiões de grafeno sobre Pt atômica e plano e na estrutura das nanobolhas. Figura retirada de [17].

Diversos STS foram feitos em diferentes regiões da nanobolha conforme mostrado na figura 3.15. Uma vez indexados os picos na densidade de estados, verificou-se uma dependência da energia com \sqrt{n} , conforme discutido na seção 2.4. Como dito anteriormente um fenômeno como esse pode ser atribuído a um pseudocampo magnético, já que a forma dos Hamiltonianos desses dois problemas é similar, o que é confirmado na prática pelos dois exemplos mostrados

aqui em que foram observados níveis de Landau tanto pela aplicação direta de um campo magnético quanto pela deformação do grafeno.

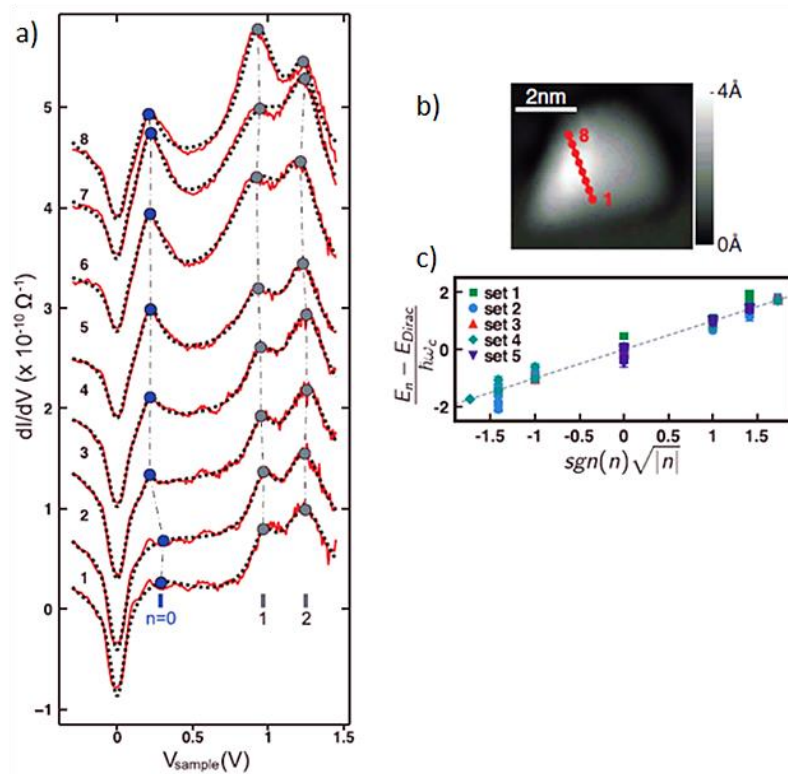


Figura 3.15 - a) Espectros dI/dV realizados em diferentes pontos da nanobolha - indicados em b). c) Relação entre os picos indexados em a) e a energia. Figura retirada de [17].

Como um último exemplo apresentamos um resultado relacionado a grafeno sobre substratos de Cu. Jeon *et al.*¹⁹ estudaram grafeno sobre Cu(111) crescido através de um processo de CVD à baixa temperatura (650 °C). Nesse processo, após o aquecimento o substrato é limpo através da utilização de plasma de hidrogênio, e em seguida gases de C_2H_2 e argônio (Ar) fluem sobre o sistema numa potência de plasma de 100 W, o que ajuda na dissociação das cadeias de C_2H_2 e permite a formação do grafeno numa temperatura mais baixa que a temperatura de sublimação do cobre, fazendo com que o acoplamento do grafeno ao substrato não seja tão alto quanto em um processo CVD típico.¹⁹

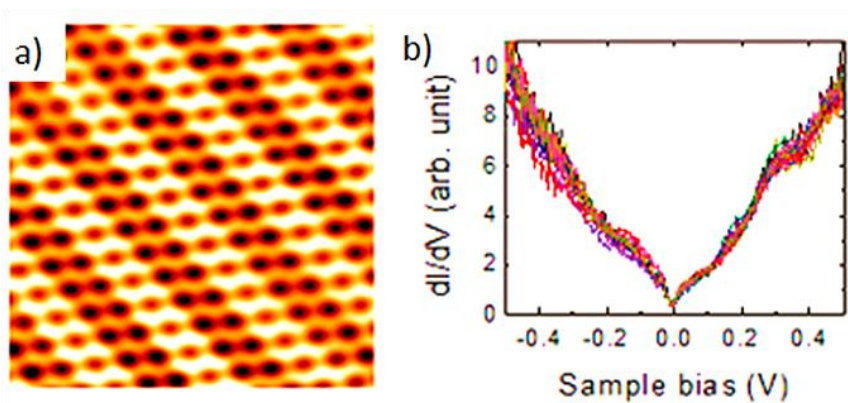


Figura 3.16 - a) Imagem de STM de 3 nm x 3 nm mostrando um Moiré linear e em b) um espectro dI/dV com pequenos desvios do formato linear esperado para o grafeno. Figura retirada de [19].

Essa amostra foi posteriormente caracterizada usando STM, o que permitiu a observação de um padrão de Moiré linear nessa amostra, cujo respectivo espectro dI/dV também mostrava um comportamento aproximadamente linear, exceto por pequenos desvios para algumas energias (vide figura 3.16). Esse resultado é completamente diferente do espectro que foi obtido por Gao *et al.*¹⁸ para grafeno sobre Cu(111) crescido por um processo CVD à alta temperatura, os quais observaram um espectro do grafeno extremamente similar ao espectro do cobre puro (vide figura 3.17).

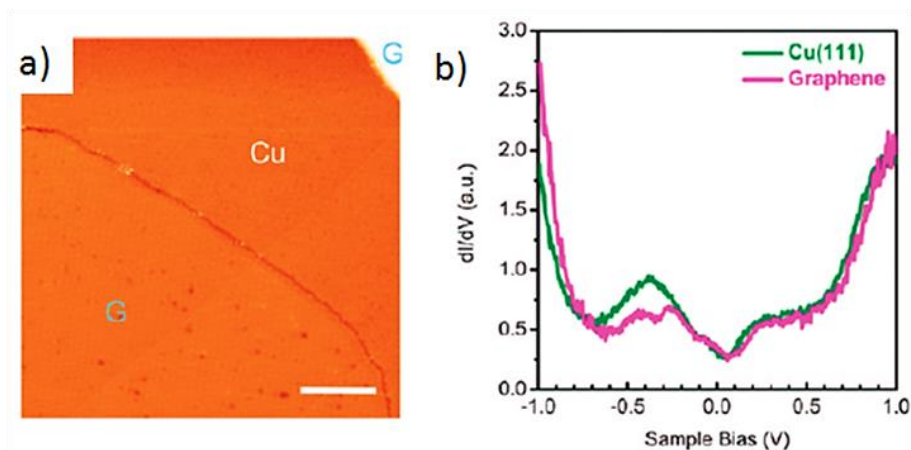


Figura 3.17 - a) Imagem de STM de grafeno sobre Cu(111). A barra de escala é de 20 nm. b) Espectro dI/dV das regiões de grafeno e cobre. O espectro mostra um comportamento eletrônico muito similar para essas duas regiões. Figura retirada de [18].

No sentido de compreender as diferenças fenomenológicas entre seu trabalho e o de Gao *et al.*¹⁸, Jeon *et al.*¹⁹ realizaram um tratamento térmico em sua amostra através de seu aquecimento a uma temperatura de 500 K por 24 horas. Esse procedimento resultou numa mudança tanto do padrão de Moiré observado quanto do espectro como podemos observar na figura 3.18, abaixo:

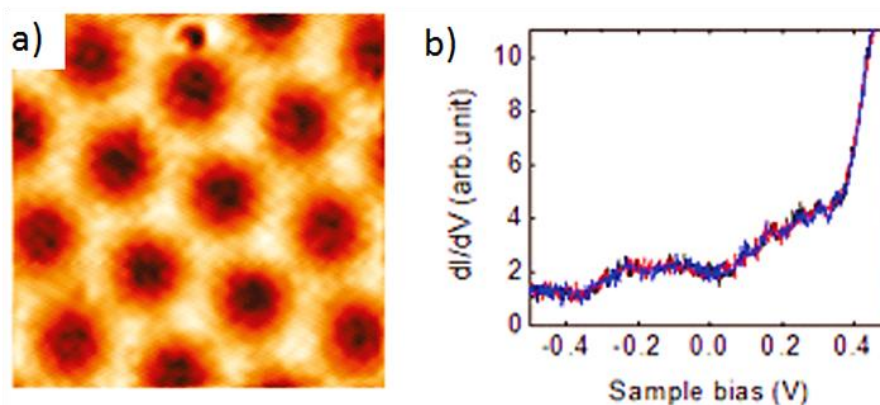


Figura 3.18 - a) Imagem de STM de 17 nm x 17 nm mostrando um padrão de Moiré hexagonal e b) seu respectivo espectro dI/dV . Figura retirada de [19].

As diferenças entre os espectros observadas foram atribuídas por eles a densidade de estados projetados e a extensão espacial das funções de onda do grafeno e do cobre. No primeiro caso mostrado a densidade de estados projetados do grafeno é maior do que do cobre, fazendo com que sua estrutura típica seja pouco afetada pelo substrato. No segundo caso, o

contrário ocorre como consequência do tratamento térmico realizado, explicando assim as diferenças nos espectros observados.¹⁹

Neste trabalho estudamos grafeno CVD sobre cobre policristalino e correlacionamos as mudanças observadas na densidade de estados eletrônicos à observação de diferentes padrões de Moiré, mostrando a relevância da periodicidade na interação para o comportamento eletrônico do grafeno. Atribuímos essas alterações a pequenos deslocamentos das posições dos átomos de carbono no grafeno causados pelo substrato de Cu e criamos um modelo aplicado através de cálculos de DFT que reproduz nossos resultados. Esse modelo foi corroborado por experimentos de difração de raios X por incidência rasante que confirmam nossas hipóteses e nos permitem uma melhor compreensão das alterações das propriedades do grafeno sobre substratos diversos.

CAPÍTULO 4

DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR INCIDÊNCIA RASANTE

A técnica de difração de raios X por incidência rasante (GID, do inglês *grazing incidence diffraction*) é extremamente útil para o estudo de superfícies e camadas devido ao seu baixo grau de penetração nos materiais. Aqui, o feixe de raios X incide sobre a amostra num ângulo rasante, no regime de reflexão externa total, de forma a penetrar no material apenas como uma onda evanescente,³⁹ o que torna essa técnica extremamente interessante para o estudo da amostra de grafeno sobre cobre, investigada neste trabalho.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E A CONDIÇÃO DE LAUE

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 0.1 nm e sua descoberta em 1895 por Wilhelm Röntgen tornou possível o estudo da estrutura da matéria principalmente através de experimentos de difração.

Considere uma rede bidimensional composta por dois átomos quaisquer conforme indicado na figura 4.1a. Para o sistema mostrado podemos definir a célula unitária (retângulo pontilhado), definida pelos vetores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 ; os vetores $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$, que localizam as células unitárias em relação a um sistema de coordenadas; e o vetor \mathbf{r}_j que localiza os átomos dentro da célula unitária, o que nos permite especificar completamente a rede do material.

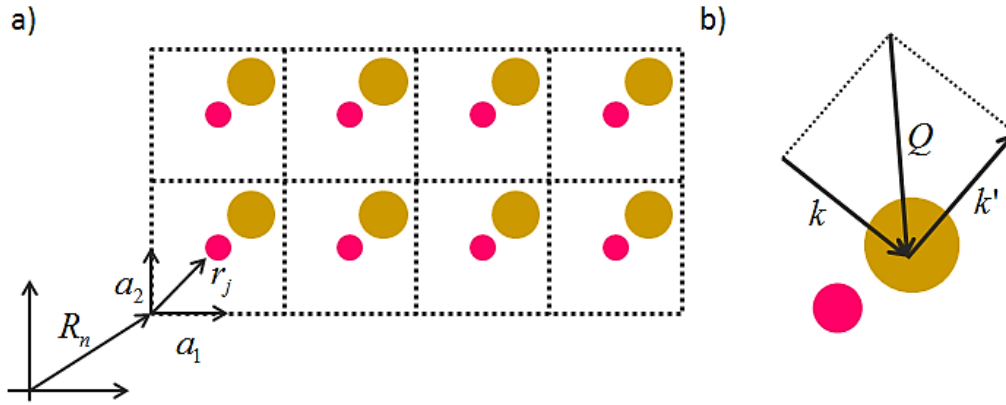


Figura 4.1 – a) Representação de uma rede bidimensional genérica. b) Esquema mostrando os vetores onda k e k' dos raios X e o vetor transferência de momento Q .

Considerando um feixe de raios X com vetor de onda k incidindo sobre a amostra e sendo espalhando com vetor de onda k' , a amplitude de espalhamento do cristal será:³⁹

$$A(\mathbf{Q}) = \sum_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \sum_n e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (4.1)$$

em que $f_j(\mathbf{Q})$ é o fator de forma atômico que depende dos átomos que compõe a rede e \mathbf{Q} é o vetor transferência de momento, ou seja, $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, que para o caso elástico vale $Q = 2k \sin(\theta) = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$, em que θ é o ângulo de incidência. Dessa forma, o primeiro termo representa o fator de estrutura da célula unitária e o segundo a soma sobre as posições das células unitárias de toda a rede.

A intensidade espalhada pelo material só será significativa, produzindo um sinal intenso nos difratogramas, se a condição de Laue for satisfeita:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{G} \quad (4.2)$$

em que $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ e representa a rede recíproca. Essa expressão é equivalente a conhecida lei de Bragg $2d \sin(\theta) = m\lambda$, em que d é a distancia entre os planos atômicos e λ o comprimento de onda da radiação.

4.2 DIFRAÇÃO POR INCIDÊNCIA RASANTE

Os raios X, como ondas eletromagnéticas, também estão sujeitos a fenômenos de refletividade como refração e reflexão. Para essa faixa do espectro, diferentemente do que acontece para a luz visível, o índice de refração n varia muito pouco de uma unidade e por isso pode ser convenientemente definido como:³⁹

$$n = 1 - \delta + i\beta, \quad (4.3)$$

em que δ é da ordem de 10^{-5} para diversos materiais e β é o termo associado a absorção. A lei de Snell para um feixe de raios X vindo do vácuo e incidindo sobre um material de índice de

refração n , num ângulo de incidência α , com a interface do material, e sendo refratado em α' , é:

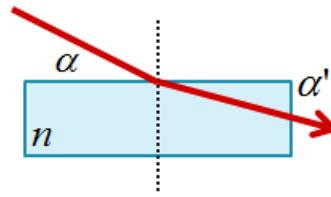


Figura 4.2 - Refração de um feixe de raios X num material de índice de refração n .

$$\cos(\alpha) = n \cos(\alpha'). \quad (4.4)$$

Inserindo 4.3 em 4.4, obtemos:

$$\cos(\alpha) = (1 - \delta) \cos(\alpha'), \quad (4.5)$$

em que desconsideramos fenômenos de absorção fazendo $\beta = 0$. Considerando o regime de reflexão externa total e a expansão do cosseno em torno do ângulo crítico, α_c , até segunda ordem, pode-se mostrar que:³⁹

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta}, \quad (4.6)$$

que é da ordem de miliradianos. Concluímos assim que para ângulos de incidência rasantes, isto é, $\alpha < \alpha_c$, estaremos em condição de reflexão externa total. Observe a figura 4.3, abaixo:

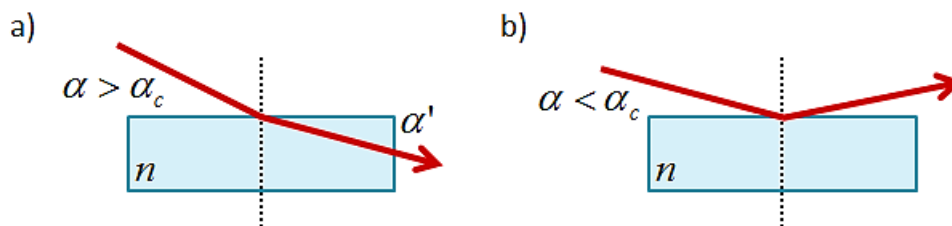


Figura 4.3 - a) Refração e b) reflexão externa total para um feixe de raios X.

Isso significa dizer que nesse regime o feixe de raios X penetrará na amostra apenas como uma onda evanescente que se propaga paralelamente a interface da amostra e cuja amplitude decai rapidamente dentro do material, de forma que sua penetração será da ordem de apenas alguns nanômetros.³⁹

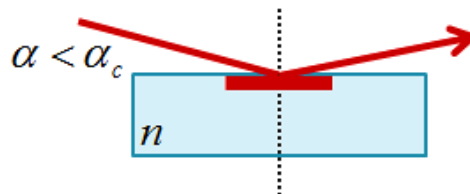


Figura 4.4 - Para ângulos de incidência abaixo do ângulo crítico o feixe de raios X penetra na amostra apenas como uma onda evanescente.

Essa propriedade faz com que os raios X, através de um experimento de difração por incidência rasante, GID, possam ser utilizados para o estudo de superfícies e interfaces de

diferentes materiais. A geometria típica de um experimento GID, de maneira simplificada, está esquematizada na figura 4.5, abaixo:

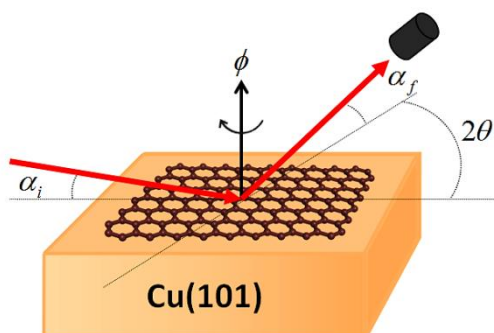


Figura 4.5 - Geometria do experimento de difração de raios X por incidência rasante em um síncrotron: a amostra pode ser rodada em torno da superfície normal e o detector girado no plano paralelo à amostra.

Conforme ilustrado anteriormente o feixe de raios X incide sobre a amostra num ângulo rasante, tipicamente $\alpha_i = 0.3^\circ$, no regime de reflexão externa total, e depois de espalhado pela superfície do material num ângulo 2θ , os fótons de raios X são coletados pelo detector também num ângulo rasante, $\alpha_f = 0.3^\circ$. Uma vez satisfeitas as condições de Bragg sabemos que a amplitude de espalhamento será maior, assim, para observar os chamados picos de Bragg é necessário girar a amostra em relação à sua superfície normal, através do ângulo azimutal ϕ , e também o detector, fazendo dessa forma uma varredura que chamamos de $\theta - 2\theta$.

A seguir temos uma foto do difratômetro de raios X, utilizado nas medidas desta dissertação, da linha XDS (do inglês, *X-ray diffraction and spectroscopy*) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado na cidade de Campinas, SP.



Figura 4.6 - Difratômetro de raios X da linha XDS do LNLS utilizado para realização do experimento GID.

4.3 DIFRAÇÃO DE ESTRUTURAS SUPERPERIÓDICAS

Dentro da enorme classe de materiais cristalinos existem alguns que não são perfeitamente periódicos, no sentido de que seu parâmetro de rede apresenta pequenas variações em torno de um valor médio. Nessas estruturas, chamadas de superperiódicas, a posição dos átomos na rede é modulada por um comprimento de onda (λ_m) que é múltiplo do parâmetro de rede a do material.³⁹ Esses conceitos estão ilustrados na figura 4.7, abaixo:

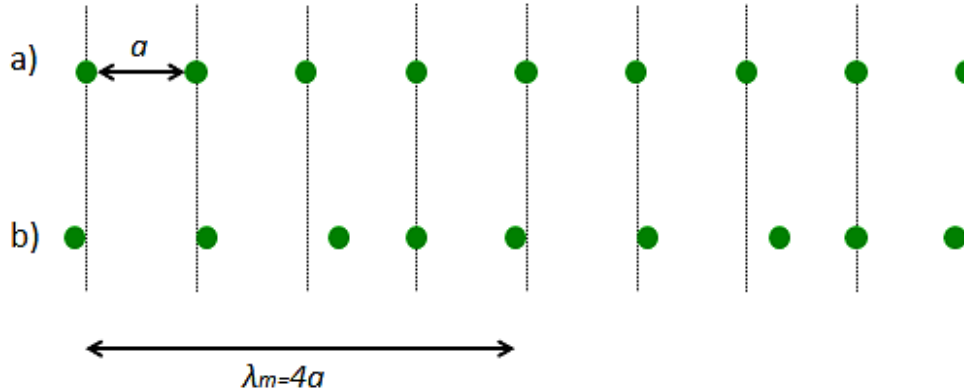


Figura 4.7 - a) Representação de uma rede unidimensional de parâmetro de rede a e de b) uma estrutura superperiódica.

Para analisar o impacto dessas modulações da rede nos difratogramas de raios X, começamos escrevendo a posição dos átomos x_n , ligeiramente deslocados de suas posições de equilíbrio, como:³⁹

$$x_n = an + u\cos(qan), \quad (4.7)$$

em que u é a amplitude dos deslocamentos da posição de equilíbrio dos átomos, n é um inteiro positivo e $q = 2\pi/\lambda_m$ é o vetor de onda da modulação. Para uma rede unidimensional de N átomos a amplitude de espalhamento A , dada por 4.1, será simplesmente:

$$A(Q) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{iQx_n}. \quad (4.8)$$

Substituindo 4.7 em 4.8 e considerando os deslocamentos u pequenos, pode-se mostrar que:

$$A(Q) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{iQan} + i\left(\frac{Qu}{2}\right) \sum_{n=0}^{N-1} [e^{i(Q+q)an} + e^{i(Q-q)an}]. \quad (4.9)$$

No caso de N grande, podemos mostrar com alguma manipulação algébrica que a intensidade espalhada, $I(Q) = A(Q)^*A(Q)$, será:

$$I(Q) = N\left(\frac{2\pi}{a}\right) \sum_h \delta(Q - G_h) + N\left(\frac{Qu}{2}\right)^2 \left(\frac{2\pi}{a}\right) \sum_h [\delta(Q + q - G_h) + \delta(Q - q - G_h)]. \quad (4.10)$$

Ora, como mencionado anteriormente mesmo para estruturas superperiódicas como estamos considerando aqui ainda é possível definir um parâmetro de rede médio que resulta

em um pico de Bragg para $Q = G$. A consequência da modulação na estrutura aparece, como podemos ver, na forma de picos adicionais, conhecidos como picos satélite ou de correlação, que surgem em $Q = G \pm q$. Como se pode observar no difratograma abaixo existem ainda outros picos adicionais para $Q = G \pm 2q$ e etc que não aparecem na expressão 4.10, o que acontece apenas pois truncamos a expansão da exponencial após o segundo termo.

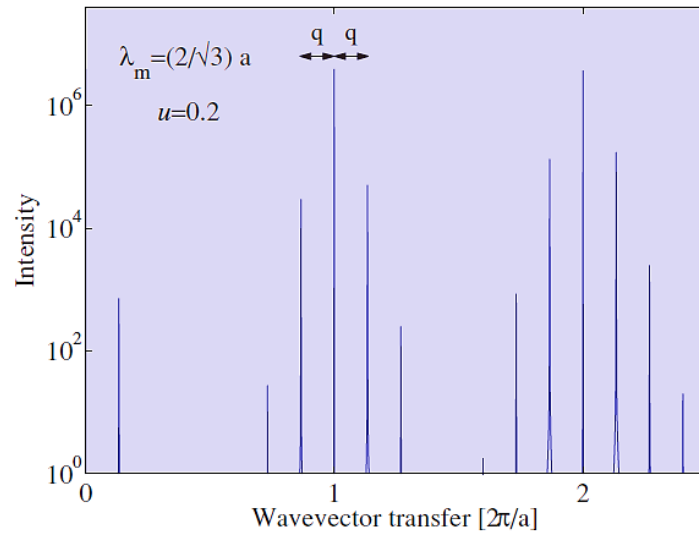


Figura 4.8 - Intensidade de espalhamento calculada para uma cadeia de $N = 2000$ átomos, com suas posições dadas por 4.7, utilizando $\lambda_m = (2/\sqrt{3})a$ e $u = 0.2$. Figura retirada de [39].

Através de um difratograma como esse é possível inferir, por exemplo, se a rede do material apresenta algum tipo de modulação λ_m e também determinar seu valor através das distâncias entre o pico de Bragg e os picos de correlação. Como ficará claro no capítulo 6, de resultados e discussões, esse tipo de informação será de extrema importância para corroborar nossos resultados de STM/STS e o modelo fenomenológico proposto para explicar as alterações das propriedades eletrônicas do grafeno sobre cobre observadas.

CAPÍTULO 5

CRESCIMENTO DE GRAFENO SOBRE COBRE POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE VAPOR E CARACTERIZAÇÃO

A utilização do grafeno em dispositivos nanoeletrônicos passa não apenas pelo estudo e compreensão de suas propriedades mecânicas e elétricas, mas também pela capacidade de produzi-lo em boa qualidade e em grandes áreas. Nesse sentido as diversas técnicas de crescimento de grafeno têm evoluído em relação à esfoliação de substratos de grafite. Em particular, o crescimento de grafeno por deposição química na fase vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*) sobre substratos de cobre tem se mostrado extremamente interessante para esse propósito, uma vez que o grafeno crescido é predominantemente monocamada e apresenta boa qualidade para um baixo custo de produção em relação a outras técnicas de crescimento. Além disso, outra vantagem desse método é a possibilidade de transferência do grafeno do cobre para outros substratos^{40,41} o que é de grande utilidade dependendo do tipo de aplicação que deseja se dar a esse material.

Dessa forma, os estudos sobre essa técnica de crescimento mostram-se de extrema importância para a compreensão da dinâmica envolvida nesse processo, que consequentemente tem uma enorme influência sobre o produto final do crescimento e suas propriedades.

5.1 ASPECTOS GERAIS

O crescimento de grafeno sobre substratos de cobre por CVD à alta temperatura e baixa pressão é um processo que pode ser descrito de maneira simplificada da seguinte forma, veja a figura 5.1: um substrato metálico, nesse caso Cu, é inserido numa câmara de vácuo e exposto, em geral, a hidrocarbonetos, chamados aqui de precursores, que serão utilizados como fonte de carbono (C) na síntese de grafeno. Uma vez aquecido o substrato essas cadeias carbônicas serão adsorvidas na superfície metálica que atuará como um catalisador na reação de quebra das ligações químicas C-H, que naturalmente exigiriam uma grande quantidade de energia. Os átomos de carbono se reorganizarão na superfície do substrato formando, nesse caso, uma

monocamada de grafeno, inicialmente como pontos de nucleação isolados, e a medida que esses crescerem um filme completo.⁴²

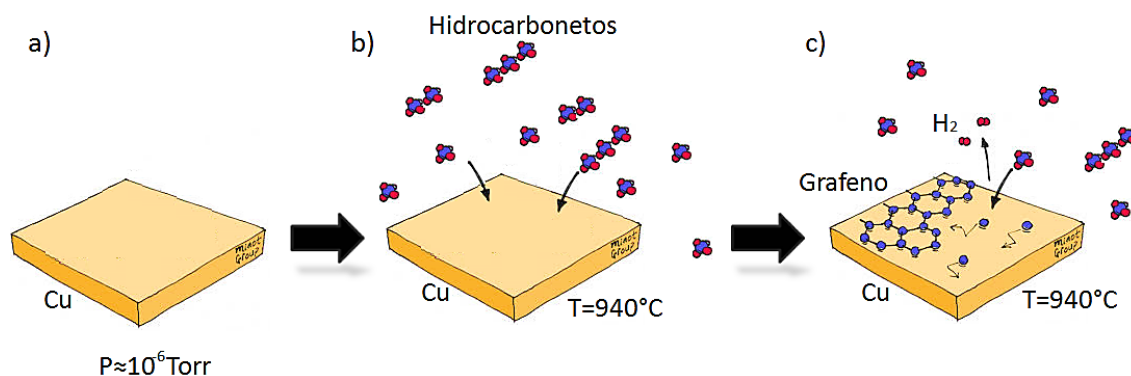


Figura 5.1 - Esquema das etapas do processo de crescimento de grafeno sobre cobre por CVD. a) Substrato de Cu em ambiente de baixa pressão. b) O substrato de Cu é aquecido e exposto a hidrocarbonetos que serão adsorvidos na superfície metálica. c) O substrato de Cu catalisa a quebra dos hidrocarbonetos e os átomos de C se reorganizam na superfície formando o grafeno. Os átomos de H formam moléculas de H_2 que são eliminadas. Figura adaptada de [43].

Obviamente o processo é muito mais complexo do que discutido aqui, mas as etapas descritas anteriormente servem como base inicial para a familiarização com essa técnica de crescimento. Como já mencionado previamente há diversos fatores que podem influenciar nas propriedades do grafeno obtido através dessa síntese, sendo alguns deles: temperatura, pressão, orientação cristalográfica do substrato, tipo e concentração dos precursores, dentre outros. Discutiremos a seguir a influência de alguns desses fatores na dinâmica dessa síntese.

5.2 DINÂMICA DO PROCESSO DE CRESCIMENTO CVD

O processo de crescimento CVD não é estático, mas engloba uma série de processos dinâmicos que envolvem não só os átomos de carbono, mas também os átomos de cobre do substrato. Esses processos, por sua vez, estão diretamente relacionados ao ambiente de crescimento, podendo ser mais ou menos intensificados de acordo, principalmente, com as condições de temperatura e pressão.

Num ambiente de baixa pressão e altas temperaturas o processo CVD de crescimento é altamente influenciado pela sublimação dos átomos de Cu da superfície e sua autodifusão, o que, como mostraremos a seguir, faz com que os domínios de grafeno reflitam a simetria do substrato subjacente, dentre outros efeitos. Em geral, antes de ser iniciado o processo de crescimento o substrato de Cu é submetido a um tratamento térmico conhecido como *annealing*. Esse tratamento tem por objetivo essencial eliminar a camada de óxido superficial do substrato e melhorar a rugosidade e qualidade da superfície policristalina. Em seguida, o substrato é exposto a um ambiente de hidrocarbonetos, que podem variar entre cadeias mais curtas e mais longas, e é aquecido a uma alta temperatura. À medida que os hidrocarbonetos são adsorvidos na superfície metálica os pontos de nucleação de grafeno se formam e crescem inicialmente numa taxa constante, o que faz com que apresentem um formato aproximadamente arredondado durante o início de seu crescimento. Essa etapa do processo

prossegue até que seu tamanho máximo seja atingido, o que é determinado pelo comprimento de difusão dos átomos de C, que depende do grau de sublimação do substrato e da superfície de difusão anisotrópica resultante da orientação dos grãos de cobre que, conseqüentemente, determinará o formato final das ilhas de grafeno. O processo de sublimação dos átomos de Cu ocorre como resultado das condições de temperatura e pressão e faz com que a superfície seja alterada durante o crescimento do grafeno. Como consequência dessa sublimação ocorre uma diminuição da região de átomos de Cu em torno dos pontos de nucleação do grafeno^{12,42,44} (vide figura 5.2).

A partir desse ponto o crescimento prosseguirá através da captura de átomos de C na camada de difusão do cobre ou pelo contínuo processo de adsorção de espécies. Ora, os átomos de C adsorvidos num degrau inferior terão de vencer uma barreira de potencial para se fixarem ao grafeno já formado, o que acontecerá com uma probabilidade baixa. Como a temperatura desse processo é elevada os átomos de Cu irão sofrer, além da sublimação já mencionada, um processo de autodifusão ao longo da superfície, podendo assim, estender as regiões de domínio de grafeno. O formato desses terraços de Cu vai definir, portanto, as direções em que os átomos de C se anexarão às bordas do grafeno. O crescimento é, dessa forma, resultado essencial da dinâmica dos átomos de C e Cu na superfície.⁴⁴

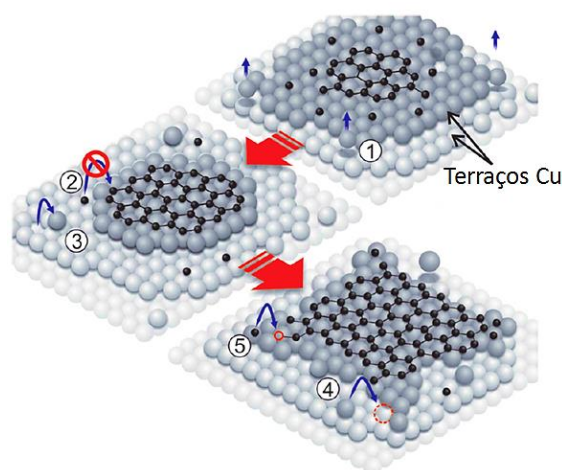


Figura 5.2 - Esquema mostrando a sublimação e difusão dos átomos de Cu e a organização dos átomos de C durante o processo de crescimento de grafeno sobre Cu por um processo CVD à alta temperatura e baixa pressão. 1) Sublimação dos átomos de Cu. 2) Baixa probabilidade de anexação de átomos de C provenientes de degraus inferiores. 3) Autodifusão dos átomos de Cu. 4) Átomos de Cu podem estender domínios de grafeno. 5) O formato dos terraços define as direções mais prováveis de anexação de átomos de C. Figura retirada de [44].

À medida que essas ilhas crescem umas passam a exercer influência sobre as outras no sentido de que a taxa de crescimento nas bordas próximas às ilhas vizinhas começa a diminuir em relação às bordas mais distantes. A observação direta de Wang *et al.*¹² do crescimento das ilhas de grafeno mostrou ainda que essas atuam como uma barreira contra a sublimação dos átomos de cobre. A consequência final desse processo é um acúmulo de átomos de Cu sob as regiões recobertas pelas ilhas de grafeno numa forma similar a montes. Esse efeito cria, portanto, uma diferença de rugosidade clara entre regiões de grafeno e Cu⁴² como pode ser visto na figura 5.3.

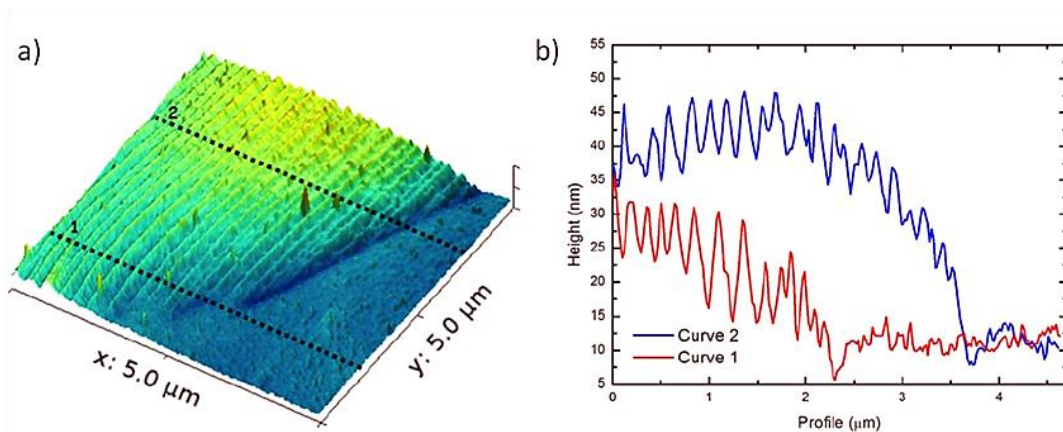


Figura 5.3 - a) Imagem de microscopia de força atômica mostrando a diferença de rugosidade entre as regiões de grafeno e cobre. b) Perfil de altura das linhas indicadas em a). Figura retirada de [42].

O formato final dessas ilhas de grafeno refletirá, devido a toda a dinâmica descrita anteriormente, a simetria da orientação cristalográfica do substrato. Por exemplo, a face do Cu(111) tem simetria hexagonal que será também observada nas ilhas de grafeno crescidas sobre esse substrato, através de seu formato em flor com seis lobos. Similarmente ilhas com quatro lobos com simetrias quadrada e retangular podem ser associadas às faces do Cu(001) e Cu(101),^{42,44} respectivamente. Veja a figura 5.4 abaixo:

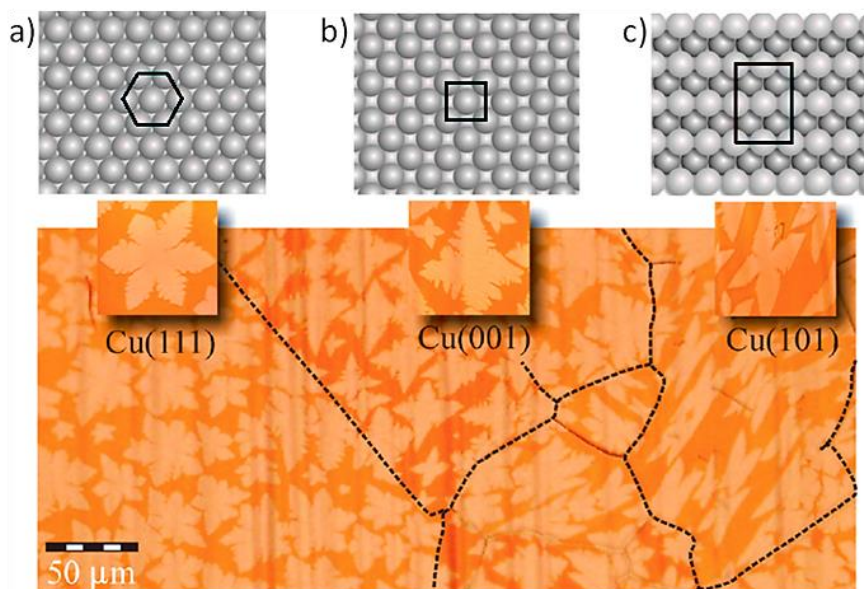


Figura 5.4 - Simetrias das faces do Cu e imagens de microscopia óptica de grafeno sobre cobre. As regiões de grafeno aparecem em laranja mais claro. a) Face do Cu(111), b) Cu(001) e c) Cu(101). Figura retirada de [42,44].

Foi observado ainda pelo estudo de Wang *et al.*¹² que a superfície do cobre coberta por grafeno apresenta um tipo de recristalização diferente das demais regiões durante o resfriamento do sistema após o crescimento. Esse tipo de reconstrução está de acordo com as observações de Tian *et al.*,¹³ segundo as quais o grafeno induz reconstruções na superfície do cobre.

Diante de todas essas considerações podemos compreender a influencia da temperatura no formato das ilhas de grafeno da seguinte forma: para temperaturas de

crescimento mais baixas a taxa de sublimação e autodifusão dos átomos de Cu é menor do que para temperaturas mais altas, assim as ilhas de grafeno não terão sua forma influenciada pela simetria do substrato, tendo, portanto, uma orientação arbitrária. Podemos comprovar isso nas imagens de microscopia óptica apresentadas na figura 5.5 em que podemos ver que a dependência do formato das ilhas com o substrato aumenta à medida que a temperatura aumenta. Além disso, temos o aparecimento de mais dendritos nas ilhas, caracterizando a potencialização desse fenômeno.⁴⁴

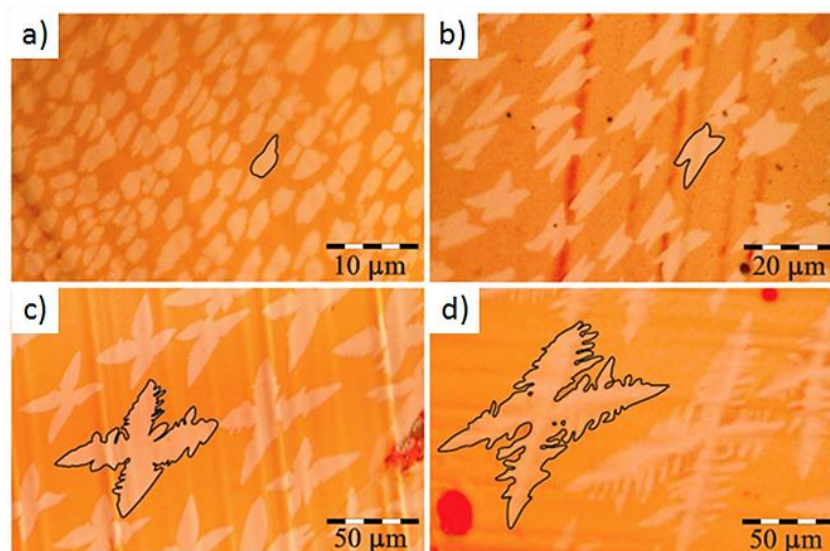


Figura 5.5 - Imagens de microscopia óptica de grafeno sobre Cu(101) para diferentes temperaturas de crescimento. As temperaturas são: a) 920 °C, b) 940 °C, c) 960 °C e d) 980 °C. Figura retirada de [44].

De forma similar a pressão, que tem relação com toda a dinâmica atômica discutida, também tem um papel importante na morfologia final das ilhas. Para crescimentos realizados à pressões mais altas esses fenômenos são bem menos intensos, de forma que, também nesse caso, a forma dos domínios é arbitrária em relação ao substrato.

Por fim, faz-se necessário uma última colocação a respeito dos processos discutidos aqui e que como veremos no próximo capítulo tem papel fundamental na correlação entre propriedades estruturais e eletrônicas para esse material: devido a toda a dinâmica de superfície discutida anteriormente o grafeno resultante pode apresentar-se desacoplado do *bulk*, de forma que, sob essas condições de crescimento é possível observar simultaneamente folhas de grafeno que apresentem um acoplamento diferente nos vários grãos do substrato.¹² Como ficará claro a frente esse grau de acoplamento grafeno-substrato é essencial para as propriedades do material, sendo crucial para determinação de seu comportamento eletrônico.

5.3 CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO

A síntese do grafeno estudado neste trabalho foi feita em colaboração pelo Dr. Thiago Cunha e pelo Prof. Dr. André Ferlauto do laboratório de nanomateriais da UFMG. Utilizou-se para isso uma folha de cobre policristalino de 25 μm de espessura que foi inserida num ambiente

de vácuo com pressão de base em torno de 10^{-6} Torr e posicionada sobre um aquecedor de grafite. Diferentemente dos processos de crescimento convencionais nenhum *annealing* foi realizado para remover a camada de óxido existente na superfície do substrato, pois de acordo com Magnuson *et al.*⁴⁵ o óxido de cobre age como um autolimpante no processo uma vez que os átomos de oxigênio reagem com o hidrogênio e outros átomos das cadeias carbônicas usadas como precursores formando água e/ou outros compostos voláteis, dependendo do precursor utilizado, deixando a superfície do substrato limpa para a posterior formação do grafeno.⁴²

A amostra de cobre foi então aquecida a uma temperatura de aproximadamente 940 °C e exposta a um vapor de óleo parafínico utilizado como precursor na formação do grafeno. Esse é um composto derivado do petróleo e apresenta uma fórmula do tipo C_nH_{2n+2} , variando de C_{20} até C_{50} , e foi usado em detrimento dos precursores típicos, etileno e metanol, devido a uma contaminação da câmara por vapor de óleo da bomba que por fim se mostrou apropriada para o crescimento desse material.⁴²

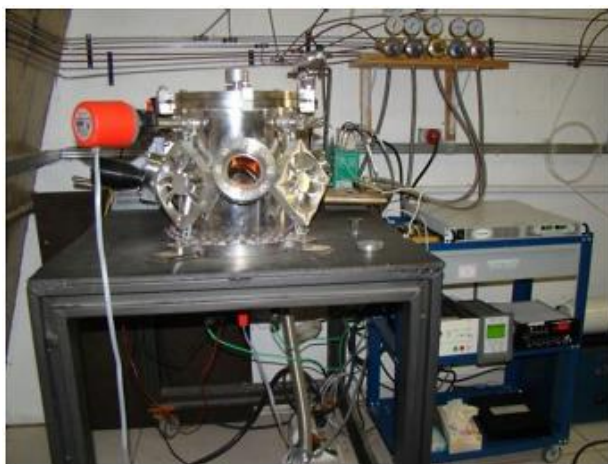


Figura 5.6 - Sistema utilizado para crescimento CVD. Figura retirada de [42].

Diante desse cenário a superfície de Cu atuará, conforme já discutido, como um catalisador no processo de quebra dos hidrocarbonetos e os átomos de carbono vão se reorganizar na superfície do cobre como uma monocamada. Como nosso interesse estava concentrado nas ilhas de grafeno, interrompeu-se o crescimento antes da formação de um filme completo.

Para analisar o produto final resultante desse processo primeiramente analisamos a amostra utilizando microscopia óptica. Para isso parte dela teve de ser oxidada através de um rápido aquecimento em ar para a geração de contraste óptico entre o grafeno e o cobre. A imagem de microscopia óptica mostrada na figura 5.7a mostra diferentes grãos do substrato de cobre policristalino contendo diferentes domínios de grafeno com tamanho médio de 15 μm a 20 μm em laranja mais claro, além de traços do polimento da folha de cobre que são vistos como estrias verticais na imagem. Dessas imagens é possível visualizar os diferentes formatos das ilhas de grafeno que estão evidenciados nas figuras subsequentes 5.7b-e. Na figura 5.7b os domínios de grafeno apresentam simetria retangular e estão perfeitamente alinhados na superfície do Cu(101). Um exame cuidadoso, realizado com base na análise das imagens de microscopia óptica, fundamentada em ilhas de grafeno com formato bem definido, revelou que a nossa amostra é predominantemente formada por essa orientação cristalográfica. Também podemos

observar nas figuras 5.7c e d domínios com simetrias quadrada e hexagonal, respectivamente, mas essas aparecem com menos frequência, especialmente as quadradas. No entanto, a maior parte de nossa amostra apresenta domínios não tão bem definidos, o que pode ser visto em 5.7e. Essa morfologia estranha pode estar associada a algum tipo de defeito estrutural do substrato, ou mesmo a formação incompleta de algum domínio bem definido.

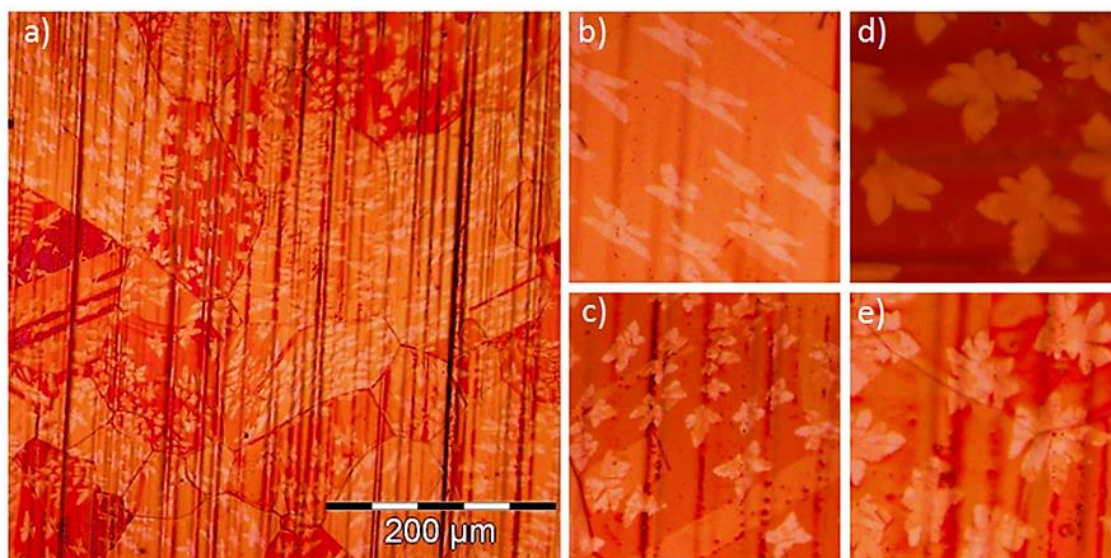


Figura 5.7 - Imagens de microscopia óptica. a) Imagem de microscopia óptica mostrando vários grãos do cobre policristalino e os domínios de grafeno em laranja mais claro. Domínios de grafeno com simetria b) retangular (típicos de substrato de Cu(101)), c) quadrada Cu(001) e d) hexagonal Cu(111). e) Ilhas de grafeno de formato indefinido cruzando as fronteiras de grão.

Uma análise por microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*) possibilitou uma melhor visualização e caracterização dos domínios de grafeno. Através das imagens de AFM fomos capazes de identificar dois tipos principais de regiões. A primeira, indicada na figura 5.8, apresenta um domínio de grafeno com simetria retangular, típica de Cu(101). Uma amplificação desse domínio revela uma região com terraços com aproximadamente 100 nm de tamanho. Um perfil de linha longitudinal feito em um desses terraços mostra uma variação de altura de 1 nm, caracterizando assim uma região de superfícies atômica e planas separadas por degraus de aproximadamente 5 nm.

A segunda região, mostrada na figura 5.9, não apresenta um formato tão bem definido, mas possivelmente, por simetria, está associada a face Cu(111). A amplificação dessa região mostra uma superfície corrugada como podemos ver em 5.9b e c, formada por uma série de listras separadas por degraus de 30 nm, mostrando que essa região não é tão plana quanto a superfície do Cu(101). O perfil da linha vermelha indicado na figura 5.9c nos mostra a presença de terraços separados por degraus de 5 nm como apresentado na figura 5.9d.

Além disso, essas imagens nos permitem visualizar com um bom nível de detalhamento as diferenças estruturais nas regiões recobertas e não recobertas por grafeno, constituindo assim mais uma corroboração experimental da fenomenologia discutida na seção 5.2.

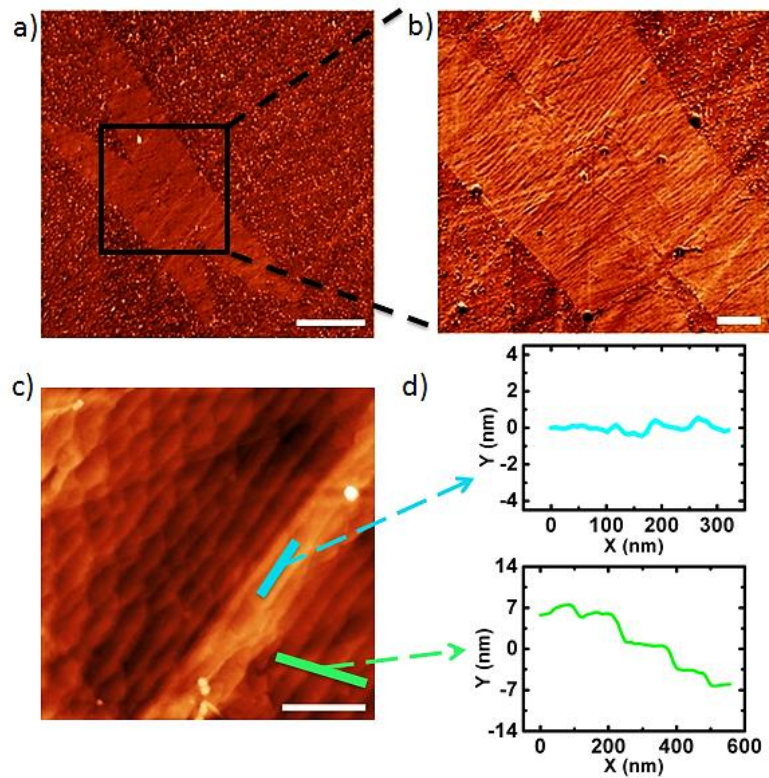


Figura 5.8 - Imagens de AFM. a) Domínio de grafeno com simetria retangular. b,c) Amplificações correspondentes da região destacada em a) mostrando terraços planos. d) Perfis das linhas azul e verde indicados em c). Imagens de contraste de fase: a) e b). Imagem de topografia: c). As barras de escala são: a) 4 μm , b) 2.5 μm e c) 0.5 μm .

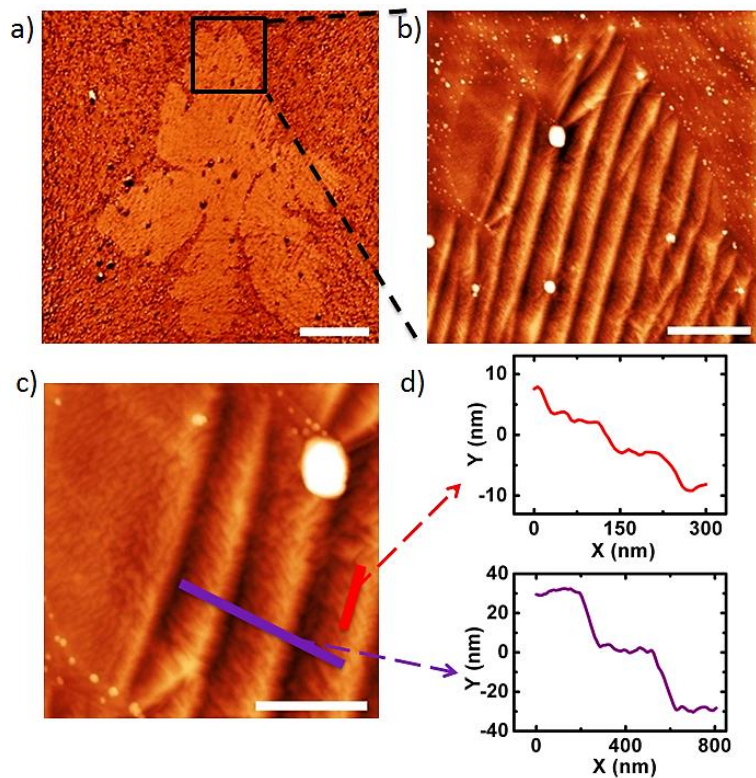


Figura 5.9 - Imagens de AFM. a) Domínio de grafeno não bem definido. b,c) Amplificações da região destacada em a) mostrando uma superfície corrugada. d) Perfis das linhas vermelha e roxa mostradas em c). Imagem de contraste de fase: a). Imagens de topografia: b) e c). As barras de escala são: a) 4 μm , b) 1 μm e c) 0.5 μm . As partículas de formato esférico que aparecem nas figuras 5.8 e 5.9 são contaminantes de SiO_2 .

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS: STM E STS

Utilizando o microscópio de STM em ar (Nanosurf) em condições de temperatura e pressão ambiente foi possível identificar diferentes tipos de regiões estruturais na amostra de grafeno sobre cobre policristalino. Algumas dessas não se apresentavam tão bem estruturadas, mas exibiam uma morfologia de aspecto amorfo, outras por outro lado apresentavam terraços planos muito bem definidos e organizados. Como trabalhamos aqui com um filme de grafeno incompleto, ilhas da ordem de 20 μm , a consequência estatística direta desse fato foi que o tipo de superfície mais observado foi atribuído ao substrato de cobre. Como pode ser visto na figura 6.1, abaixo, essas regiões apresentam um aspecto indefinido e bastante rugoso, e não foi possível obter imagens de alta resolução em nenhum domínio com essas características.

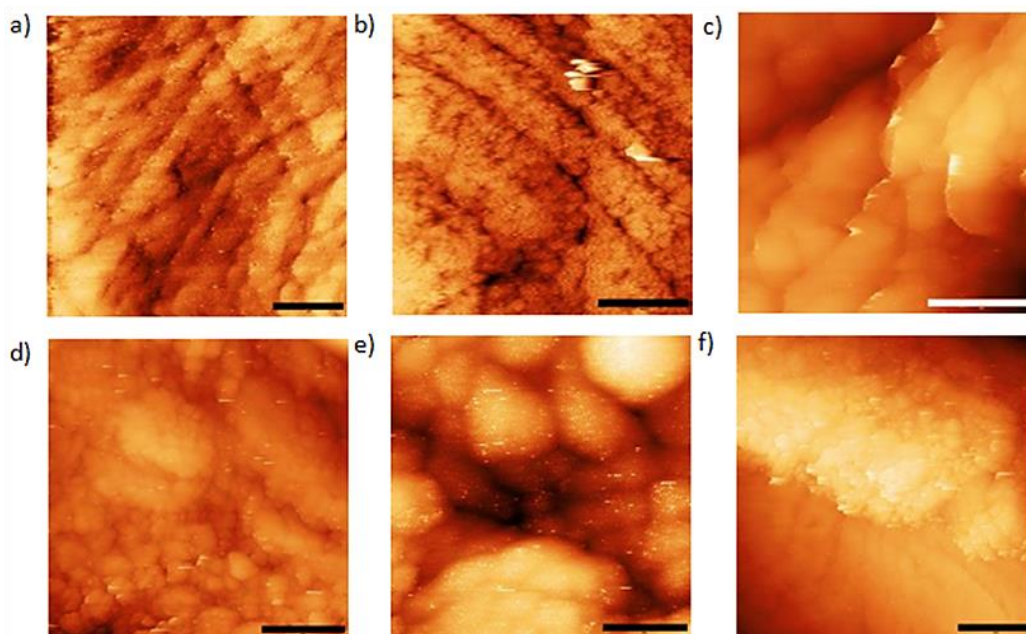


Figura 6.1 - Diferentes regiões de cobre não recoberto por grafeno. As barras de escala são: a) 50 nm, b) 40 nm, c) 20 nm, d) 40 nm, e) 10 nm e f) 50 nm. (1.0 nA; 39.7 mV).

De forma diametralmente oposta também pudemos observar regiões bem estruturadas que podem ser vistas nas figuras 6.2 e 6.3 à frente. Nessas figuras cada uma das sequências a, b

e etc correspondem a diferentes pontos da amostra estudada. Em todas as regiões identificadas nessas figuras foi possível constatar a presença de grafeno através das imagens de alta resolução correspondentes. Como é possível visualizar nessas imagens, existe uma enorme diferença morfológica entre as regiões não recobertas e recobertas por grafeno, possuindo estas uma estrutura muito mais bem definida com degraus e terraços atômicamente planos. Essas diferenças estruturais corroboram as discussões apresentadas no capítulo 5 em que dissertamos a respeito das reconstruções sofridas pelo sistema grafeno/cobre durante as várias etapas do crescimento CVD, diferentes das alterações sofridas apenas pelo cobre durante o processo.

As diversas regiões apresentadas nas figuras 6.2 e 6.3 naturalmente também apresentam variações entre si que estão associadas às faces do cobre policristalino em que se apresentam, estando, portanto, sujeitas a diferentes tipos de modificações durante o crescimento. Existem regiões (figuras 6.2b-e e 6.3.a-c) em que podemos observar terraços planos bem definidos, que variam em tamanho e forma, mas se assemelham bastante aos terraços identificados nas imagens de AFM (vide figura 5.8). Outro tipo de região observada, identificada na figura 6.2a, apresenta uma corrugação na forma de linhas, um tipo de reconstrução muito similar a observada por Tian *et al.*,¹³ apesar das diferentes periodicidades. Nessa região, possivelmente devido a essa corrugação, foi possível observar na imagem de alta resolução padrões hexagonais típicos de grafeno sem padrão de Moiré, nome dado aos padrões de imagem obtidos através da superposição de duas estruturas periódicas, grafeno e cobre nesse caso. A ausência de Moiré é resultado de um baixo grau de acoplamento entre o grafeno e o substrato nessa região causado por essa modulação. Também observamos grafeno sem Moiré em 6.2d-e, ou seja, regiões de terraços, o que não nos permite associar a presença ou não de padrões de Moiré a um tipo estrutural específico, sendo muito mais o resultado da interação grafeno-substrato oriunda das configurações de energia desse sistema durante o processo de crescimento. Na figura 6.3d, observamos a presença de um grafeno aparentemente desacoplado do cobre. Nas respectivas imagens de alta resolução para essa região observamos um grafeno bem estruturado e bem definido, também sem Moiré.

Diferentemente, nas figuras 6.2b-c e 6.3a-c observamos diferentes padrões de Moiré com diferentes periodicidades e simetrias, alguns mais bem definidos e evidentes, outros muito mais suaves.

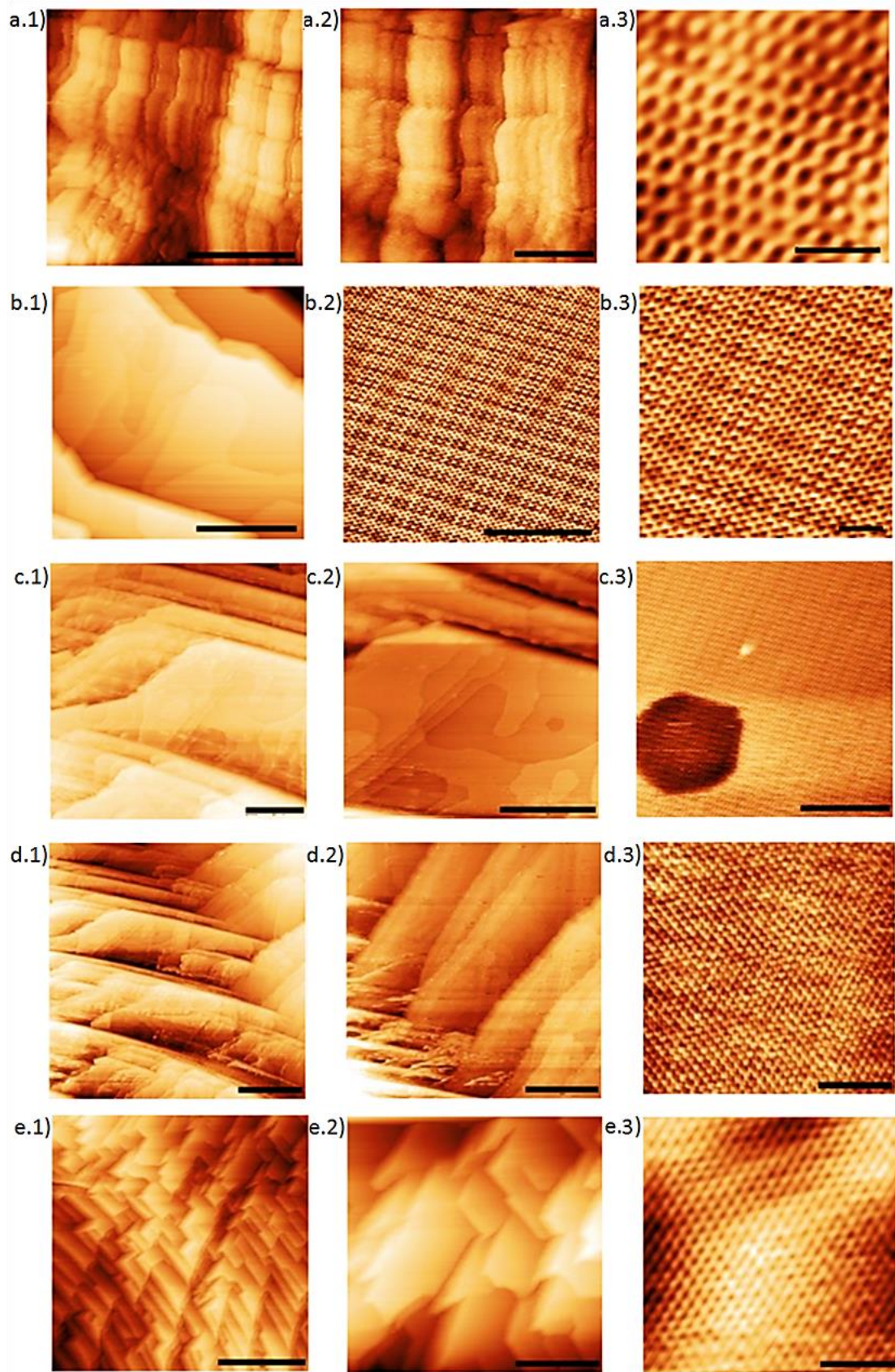


Figura 6.2 - Imagens de STM de grafeno sobre cobre mostrando os diferentes aspectos estruturais da amostra. As barras de escala são: a.1) 100 nm, a.2) 50 nm, a.3) 0.7 nm, b.1) 50 nm, b.2) 5 nm, b.3) 1 nm, c.1) 50 nm, c.2) 50 nm, c.3) 10 nm, d.1) 100 nm, d.2) 100 nm, d.3) 2 nm, e.1) 100 nm, e.2) 50 nm e e.3) 1.5 nm. Cada sequência a), b) e etc corresponde a mesma região da amostra. (0.5 nA - 4.5 nA; 39.7 mV).

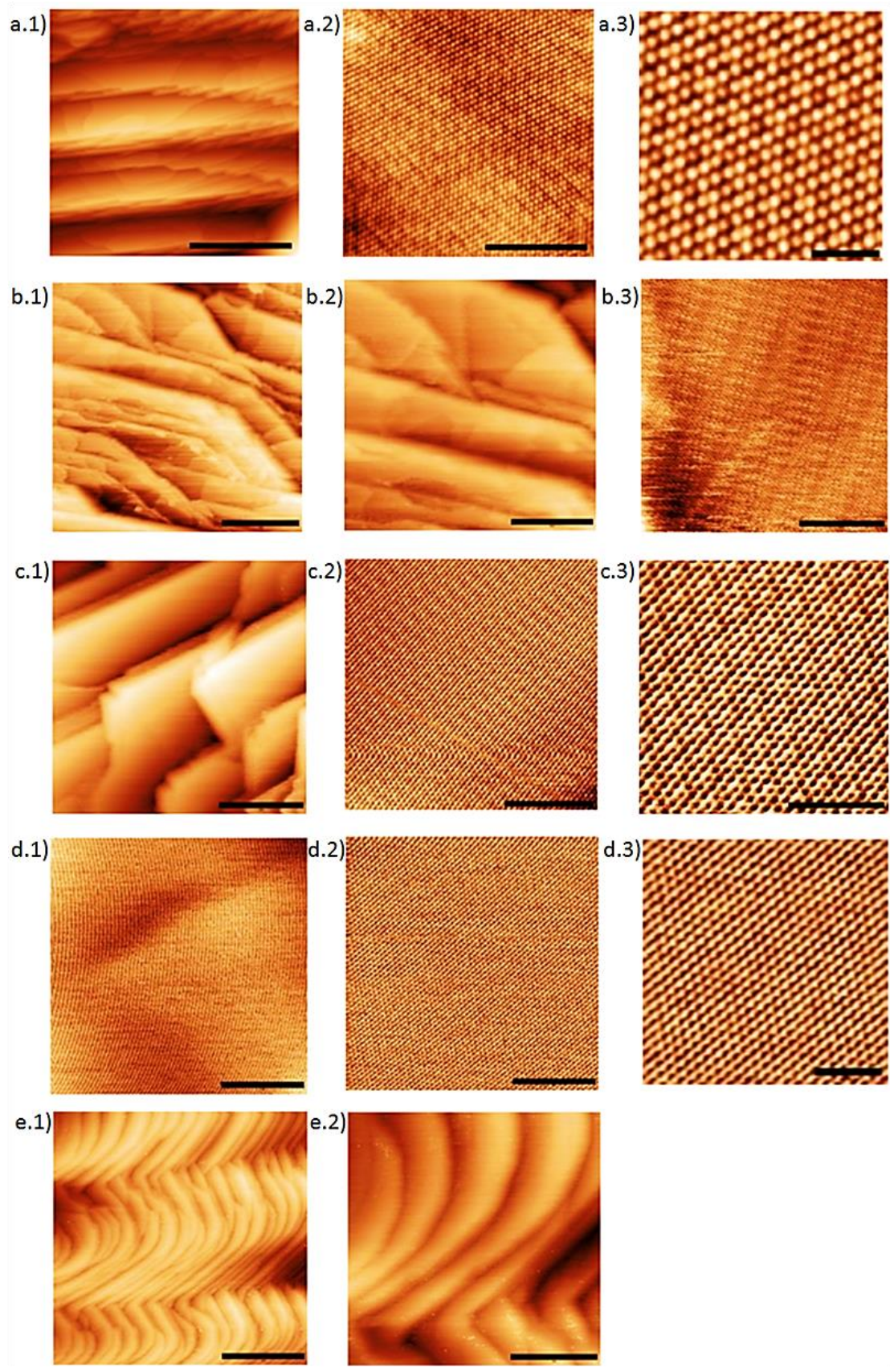


Figura 6.3 - Imagens de STM de grafeno sobre cobre mostrando os diferentes aspectos estruturais da amostra. As barras de escala são: a.1) 100 nm, a.2) 4 nm, a.3) 1 nm, b.1) 50 nm, b.2) 30 nm, b.3) 5 nm, c.1) 30 nm, c.2) 4 nm, c.3) 2 nm, d.1) 15 nm, d.2) 4 nm, d.3) 1.5 nm, e.1) 100 nm e e.2) 40 nm. Cada sequência a), b) e etc corresponde a mesma região da amostra. (1.5 nA - 3.5 nA; 39.7 mV - 54.3 mV).

Foi feita também uma análise espectroscópica de algumas dessas regiões no sentido de estabelecer uma conexão entre as propriedades estruturais e eletrônicas desse sistema. Primeiramente, apresentamos quatro espectros STS da região mostrada figura 6.3d em que observamos um grafeno aparentemente desacoplado do substrato e, como pode ser visto na imagem de alta resolução dessa região, sem nenhum padrão de Moiré. Os espectros medidos nessa região são mostrados na figura 6.4. Como podemos verificar esses espectros são similares em forma, mas não idênticos. Assim, é importante determinar aquelas estruturas que apresentam um bom grau de reprodutibilidade no sentido de obter o espectro que melhor caracteriza a densidade de estados para essa região. Essa análise foi feita a partir da identificação das estruturas que apareciam nos espectros seja como picos ou 'ombros', o que nos permitiu classificar as estruturas como reprodutíveis ou não dependendo de sua identificação e grau de repetição nos espectros. Dessa forma, a única estrutura classificada como reprodutível está indicada pela seta verde nos espectros dI/dV da figura 6.4 e está localizada aproximadamente em $V = -0.38$ V. Já os picos indicados pelas setas vermelhas não se repetem com boa frequência e, portanto, podem ser considerados como um efeito de medida que pode estar associado, por exemplo, à ponta de STM, nesse caso uma ponta de platina e irídio (Pt-Ir). Uma explicação plausível para isso é que pontas que proveem resolução atômica são, em geral, bem estruturadas em termos de densidade de estados, o que não é algo desejável para espectroscopia de tunelamento.³⁰

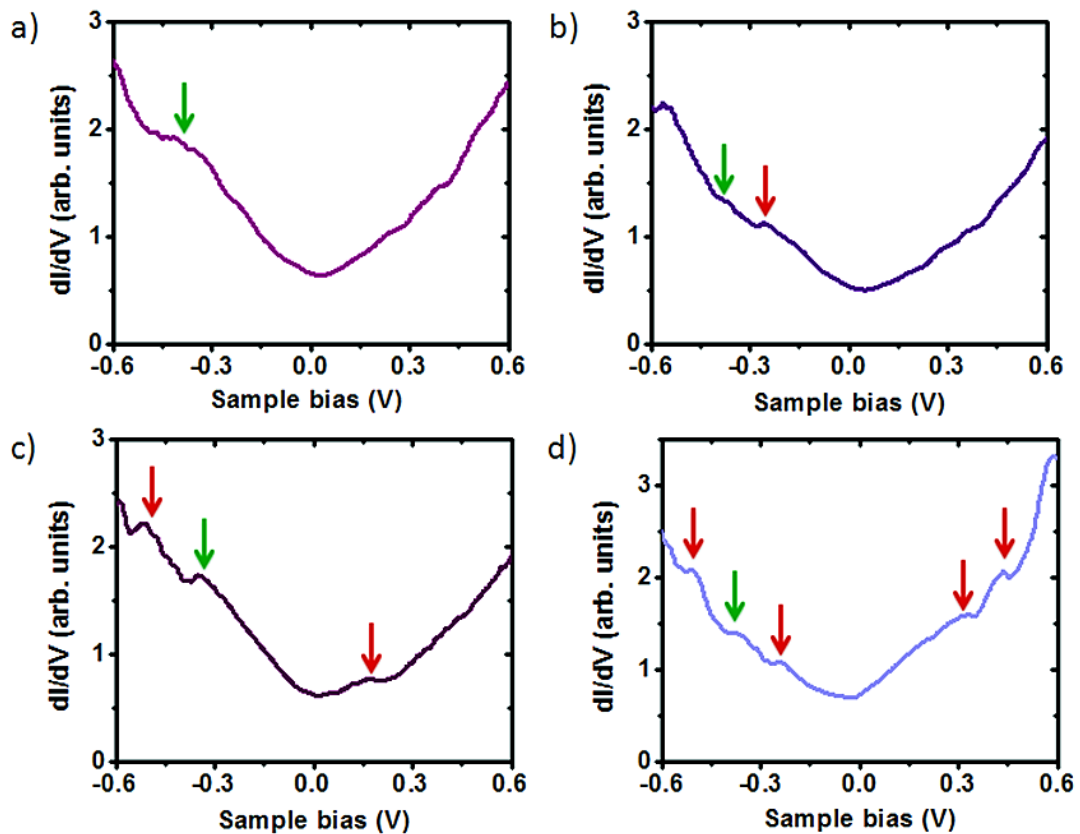


Figura 6.4 - Quatro espectros STS associados à região mostrada na figura 6.3d. As setas em vermelho indicam estruturas não reprodutíveis e as em verde as reprodutíveis.

Diante dessas colocações, vemos que o STS que melhor representa essa região é o espectro apresentado na figura 6.4a. Fora essa estrutura em $V = -0.38$ V observamos um

espectro dI/dV , proporcional à densidade de estados eletrônicos, com um comportamento aproximadamente linear como esperado para o grafeno perfeito. É importante ressaltar, no entanto, que a técnica de STS nos fornece, na verdade, uma convolução entre as densidades de estados da ponta e da amostra, uma das razões pelas quais um espectro em forma de V perfeito não é observado. Além disso, como será discutido melhor à frente, existem efeitos de temperatura e do substrato de cobre no espectro anterior que contribuem para que isso ocorra.

De maneira muito similar também observamos um espectro com formato aproximadamente linear (vide figura 6.5) para a região mostrada na figura 6.2a. A semelhança nas propriedades eletrônicas dessa região não é surpreendente quando observamos que, assim como a região apresentada previamente, não constatamos a presença de um padrão de Moiré aqui. Essas regiões são, portanto, constituídas de grafeno sem nenhum tipo de deformação, homogênea ou periódica, imposta pelo substrato.

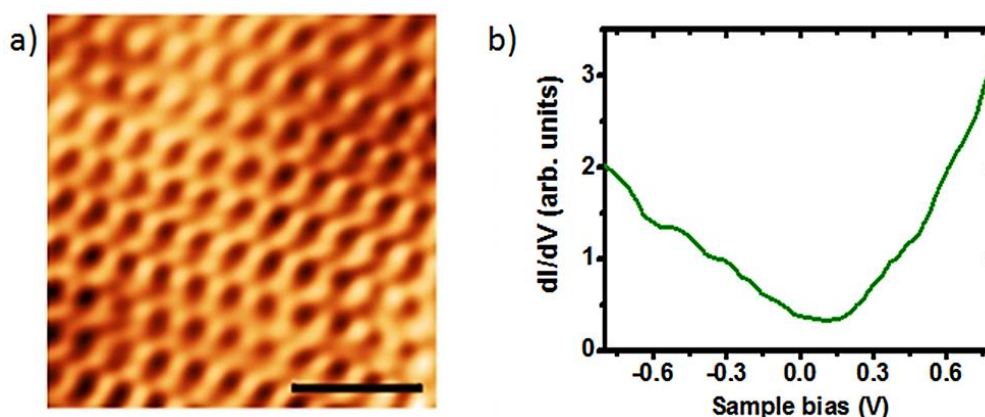


Figura 6.5 - a) Imagem de STM de alta resolução da região mostrada na figura 6.2a. A barra de escala é 0.7 nm. (3.7 nA; 54.3 mV). b) Espectro STS da região mostrada em a).

Alterações significativas começam a ser perceptíveis nos espectros para regiões em que é possível visualizar padrões de Moiré. Na figura 6.6 é possível observar a presença de um padrão de Moiré, no entanto, sua forma e periodicidade são difíceis de mensurar. A transformada de Fourier (FFT, do inglês *fast Fourier transform*) inserida nessa figura mostra que, embora uma simetria bem definida não seja observada, picos de superestrutura podem ser observados perto da região central, o que indica um arranjo periódico da rede. A consequência direta desse descasamento epitaxial, entre as redes do grafeno e do cobre, é observada como uma completa alteração no espectro dI/dV acompanhada pelo aparecimento de picos na densidade de estados identificados pelas setas na figura 6.6b.

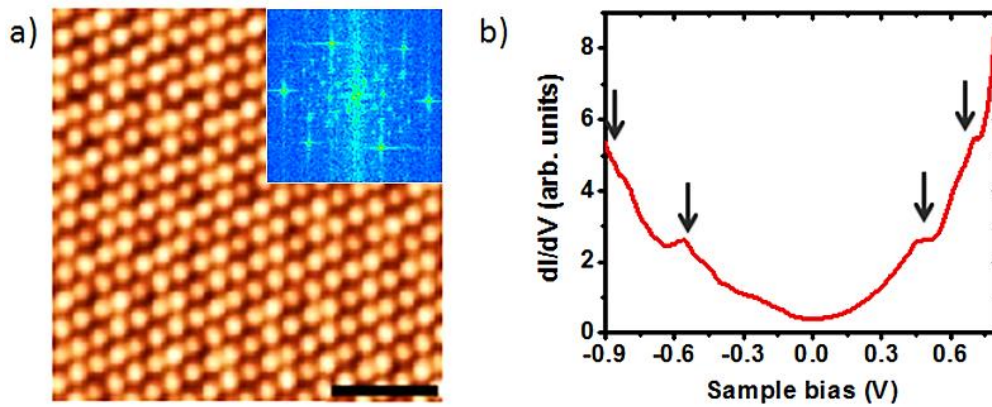


Figura 6.6 - a) Imagem de STM de alta resolução da região mostrada na figura 6.3a. A imagem inserida no canto superior direito apresenta a FFT da respectiva imagem de STM. A barra de escala é 1 nm. (3.5 nA; 54.3 mV). b) Espectro STS da região mostrada em a).

Os picos sinalizados não são pronunciados, mas ainda assim constituem uma alteração significativa nas propriedades eletrônicas do grafeno, mostrando que uma leve perturbação causada pelo substrato é suficiente para destruir a linearidade da relação entre densidade de estados e energia que reflete o cone de Dirac.

Por outro lado, identificamos para a região mostrada na figura 6.2b um padrão de Moiré muito mais bem definido e com uma periodicidade aproximadamente retangular. A transformada de Fourier corrobora esse resultado, uma vez que picos dispostos numa simetria também aproximadamente retangular podem ser observados (veja as linhas pontilhadas em vermelho na figura 6.7). Devido à simetria do padrão de Moiré atribuímos essa superfície à face do Cu(101). Assim como anteriormente, obtivemos um espectro STS completamente diferente, sem a linearidade característica do grafeno, mas novamente com uma série de picos para diferentes energias. Esses picos, indicados por setas no espectro, parecem ter relação com um maior grau de interação entre o cobre e o grafeno, que se reflete no padrão observado.

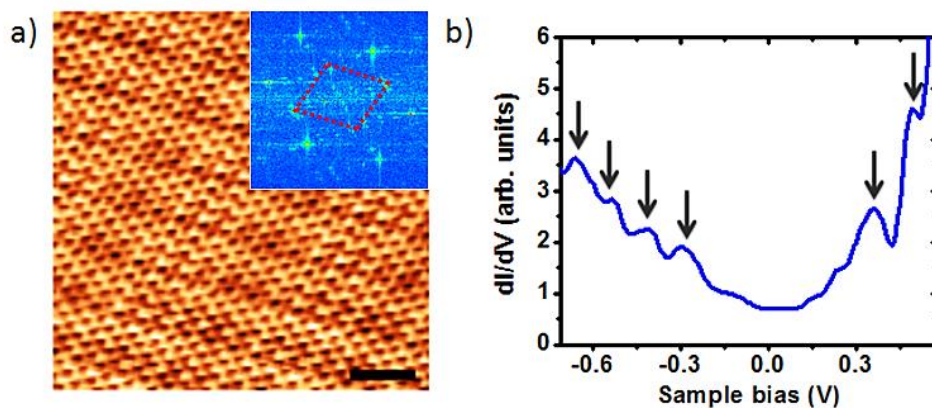


Figura 6.7 - a) Imagem de STM de alta resolução da região mostrada na figura 6.2b. A imagem inserida no canto superior direito apresenta a FFT da respectiva imagem de STM. A barra de escala é 1 nm. (3.5 nA; 39.7 mV). b) Espectro STS da região mostrada em a).

Para a região mostrada na figura 6.2c também é possível observar um padrão de Moiré com simetria retangular muito parecido com o anterior. Não surpreendentemente seu espectro dI/dV também apresenta uma série de estruturas na densidade de estados (vide figura 6.8).

Apesar das posições desses picos em energia não serem exatamente as mesmas das do espectro anterior, a proximidade é significativa, o que nos mostra que essas duas regiões apresentam uma estrutura eletrônica bastante semelhante.

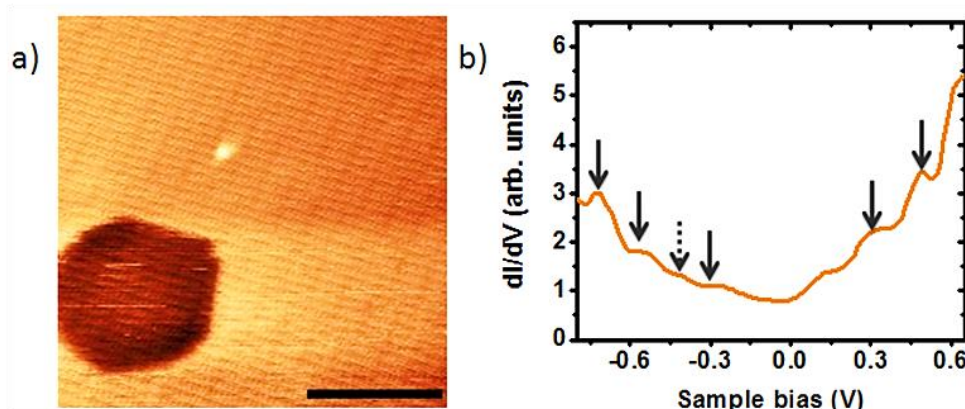


Figura 6.8 - a) Imagem de STM de alta resolução da região mostrada na figura 6.2c. A barra de escala é 10 nm. (3.5 nA; 39.7 mV). b) Espectro STS da região mostrada em a).

Esse conjunto de resultados nos permite chegar a algumas conclusões simples, mas de extrema importância. Em primeiro lugar, verificamos que a estrutura eletrônica do grafeno, em particular sua densidade de estados e conseqüentemente sua estrutura de bandas, é extremamente sensível a perturbações causadas pelo substrato, sejam elas na forma de acoplamento ou padrões de Moiré. Observamos isso através da clara distinção entre os espectros STS de regiões que não apresentavam padrões de Moiré e regiões que apresentam. As diferenças mais evidentes entre esses dois tipos de espectro surgem, como verificamos, na forma de picos nos espectros dI/dV para diferentes energias. Em segundo lugar, observamos que as alterações nas propriedades eletrônicas do grafeno dependem do padrão de Moiré observado e seu grau de definição, que está associado em como as redes do grafeno e do cobre estão posicionadas uma em relação à outra, o que se reflete na alteração das posições dos picos nos espectros. Podemos associar esse fenômeno a um maior grau de perturbação exercido pelo substrato de cobre sobre o grafeno. Podemos resumir esses resultados de forma sucinta numa única imagem (vide figura 6.9).

Na figura 6.9a apresentamos uma imagem de alta resolução da região de grafeno parcialmente desacoplado e seu espectro de dI/dV proporcional à densidade de estados. Juntamente com o espectro podemos visualizar uma estimativa do cone de Dirac (tangente à curva para tensões baixas) para $T = 0$ K (linha sólida azul) deslocada de $\delta E_F = 32$ meV, o que sugere um *shift* na energia de Fermi e indica uma pequena transferência de carga negativa do substrato para o grafeno. Além disso, a linha tracejada no espectro representa uma densidade de estados não nula em relação à linha de Dirac. Esse aumento na densidade de estados, indicado pela constante DOS_s (do inglês *density of states of the sample*), representa a influência da densidade de estados do substrato de cobre. Ainda nessa mesma curva está embutido um alargamento natural de aproximadamente $4K_B T \sim 100$ meV, conseqüência da temperatura na qual o experimento foi realizado (300 K), que é mais importante perto do ponto de Dirac no limite de -50 meV à 50 meV.³⁰ No entanto, esse efeito não parece muito significativo mesmo à temperatura ambiente.

Como podemos ver, nossos dados experimentais (curva roxa) exibem um comportamento aproximadamente linear no limite de -150 mV a 300 mV, mostrando que uma quantidade de efeitos tem que ser considerados mesmo para o caso em que não há nenhuma interação periódica entre o grafeno e o substrato. A densidade de estados da ponta de STM e do substrato de cobre também levam a um aumento da curva dI/dV que é visto particularmente para -0.38 mV que também foi observado por Gao *et al.*¹⁸ Também podemos verificar, em comparação com a linha tracejada no espectro, uma variação superlinear da curva dI/dV para módulos de tensão acima de 300 mV. Embora essa região de grafeno não esteja tensionada o efeito da densidade de estados do substrato de cobre é claramente mais visível.

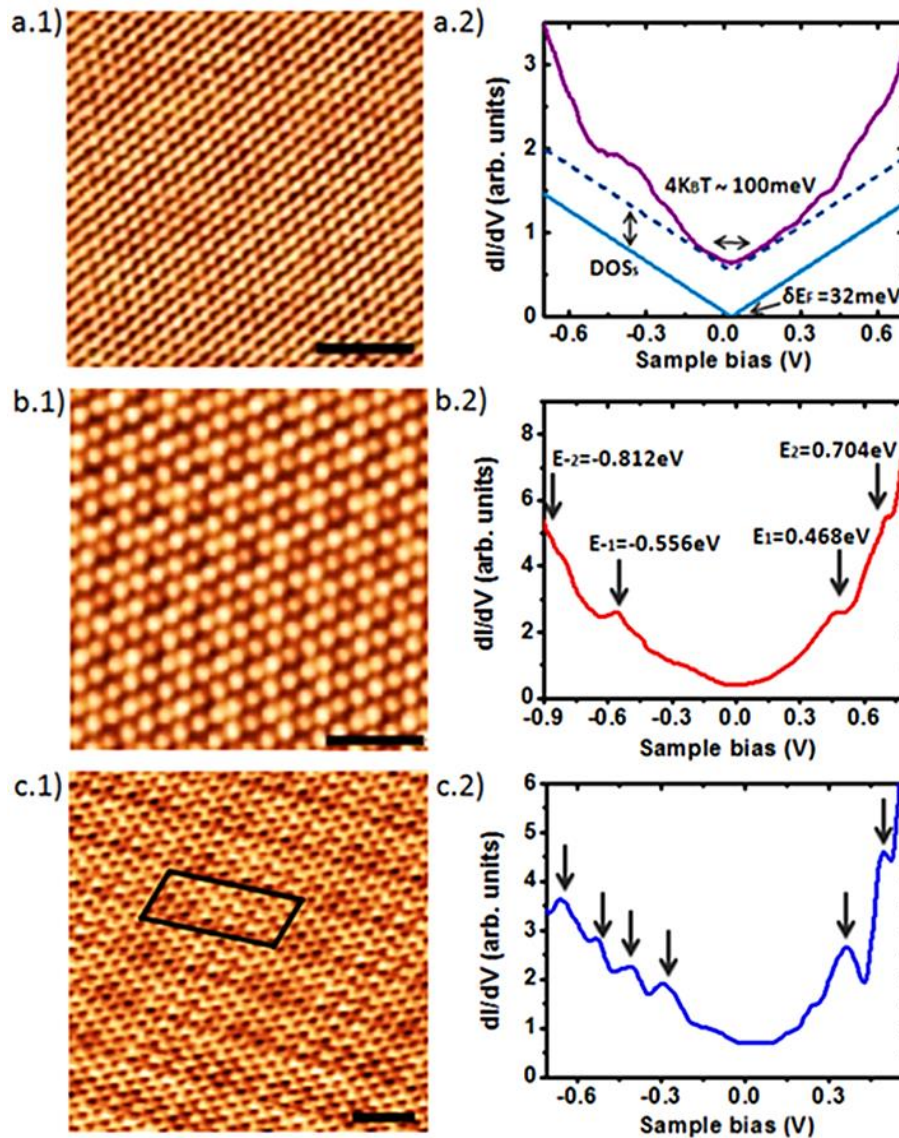


Figura 6.9 - Imagens de STM de diferentes regiões da amostra de grafeno sobre cobre e seus respectivos espectros STS. O retângulo em c.1) evidencia a periodicidade e simetria do padrão de Moiré observado. As barras de escala são: a.1) 1.5 nm (3.0 nA; 39.7 mV), b.1) 1 nm (3.5 nA; 54.3 mV) e c.1) 1 nm (3.5 nA; 39.7 mV).

Como já discutido previamente mudanças significativas se tornam perceptíveis para as regiões em que podemos visualizar padrões de Moiré. Na figura 6.9b, em que observamos um padrão de Moiré suave e aproximadamente hexagonal vemos uma completa mudança no espectro dI/dV acompanhada pelo aparecimento de uma série de picos. Fomos capazes de

identificar picos para as energias de: $E_{-2} = -0.81$ eV, $E_{-1} = -0.56$ eV, $E_1 = 0.47$ eV e $E_2 = 0.70$ eV. Uma vez atribuídos índices a cada um desses picos verificamos que eles seguem uma relação proporcional à \sqrt{n} como mostrado na figura 6.10.

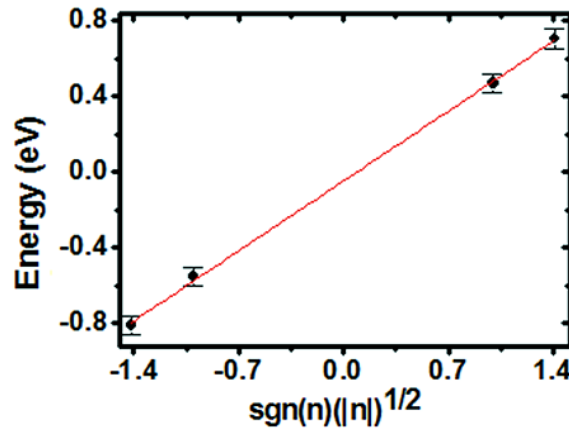


Figura 6.10 - Relação entre energia dos picos observados em 6.9b e \sqrt{n} , em que n é o índice do pico.

Ora, vimos no capítulo 2, usando teoria de perturbação, que quando o grafeno é submetido a uma perturbação suave e homogênea a consequência direta desse efeito é a alteração de sua estrutura eletrônica através do surgimento de picos na densidade de estados proporcionais à \sqrt{n} , exatamente o que estamos observando aqui.²⁶⁻²⁸ Para esse caso específico podemos concluir, dessa forma, que o substrato de cobre está atuando como uma perturbação homogênea para esse sistema através de um padrão de Moiré aproximadamente hexagonal. Um resultado similar foi observado por Levy *et al.*¹⁷ através do estudo de nanobolhas de grafeno sobre Pt(111). Esse grupo observou o aparecimento de picos na densidade de estados dessas nanobolhas, que também respeitam uma relação linear entre E_n e \sqrt{n} . O modelamento estrutural das nanobolhas confirmou que, de fato, a introdução de deformações homogêneas na rede do grafeno, que como vimos na seção 2.4 pode ser associada ao efeito de um pseudocampo magnético, produz esse tipo de fenômeno.

O ajuste da regressão linear para os nossos dados experimentais nos dá a reta $E_n = -0.049 + 0.58 \text{sgn}(n) \sqrt{n}$ que nos informa a existência de um *shift* na energia de Fermi ($\delta E_F = -49$ meV), que nos mostra que a transferência de carga entre o substrato e o grafeno pode depender da relação epitaxial entre eles.

Finalmente, para o terceiro espectro mostrado na figura 6.9c percebemos que a relação linear entre energia e \sqrt{n} não é mais perfeitamente obedecida, mas pelo contrário, a posição dos picos muda (vide figura 6.11). Para esse caso, portanto, podemos inferir que o grau de perturbação sofrido pelo sistema aqui é muito maior, o que resulta de um Moiré mais evidente e conseqüentemente de uma maior interação grafeno-cobre.

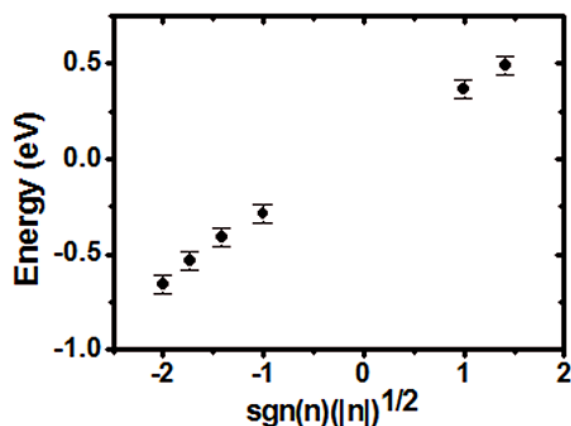


Figura 6.11 - Relação entre energia dos picos observados em 6.9c e \sqrt{n} , em que n é o índice do pico.

6.2 MODELAGEM DAS SUPERESTRUTURAS DE GRAFENO VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A combinação entre padrão de Moiré e o aparecimento de picos na densidade de estados sugere uma correlação entre propriedades estruturais e eletrônicas que pode ser modelada utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*). Para explicar nossos resultados, especialmente no caso do padrão de Moiré retangular, em que uma simples deformação homogênea não é capaz de explicar plenamente nossas observações experimentais; baseados nas diversas reconstruções sofridas pela superfície de cobre, que ocorrem durante o crescimento do grafeno CVD, criamos um modelo que se ajusta às medidas realizadas. Essas reconstruções nos permitem inferir que a consequência direta do rearranjo dos átomos de Cu, processo esse discutido no capítulo 5, é a criação um campo de deformação periódico que age nos átomos de carbono. Como resultado as ligações químicas entre esses átomos serão distorcidas de acordo com o arranjo subjacente do substrato. Para simular esse fenômeno propusemos um modelo em que pequenos descolamentos aleatórios tridimensionais de amplitude máxima definida, Δ , foram aplicados às posições de equilíbrio dos átomos de carbono em supercélulas de grafeno. Para implementar essa ideia e verificar se esse modelo se adequava às nossas observações experimentais utilizamos DFT em colaboração com os professores: Dr. Mário Mazzoni (UFMG) e Dr. Matheus Matos (UFOP).

A teoria do funcional da densidade é um método computacional baseado na mecânica quântica que através de primeiros princípios usa a densidade eletrônica como variável elementar para o cálculo de propriedades eletrônicas e resolução de problemas físicos através de um princípio variacional de minimização da energia.⁴⁶⁻⁴⁸

O objetivo desse modelo foi compreender os fenômenos mais importantes observados pela combinação das técnicas de microscopia e espectroscopia de tunelamento. Dessa forma, valores aproximados de dimensões de supercélulas, que não são totalmente compatíveis com os valores das periodicidades dos padrões de Moiré obtidos pelas medidas de microscopia, foram utilizados. Isso, no entanto, não modifica as conclusões resultantes dos cálculos realizados.

De início criamos uma supercélula hexagonal de grafeno perfeita e calculamos sua estrutura de bandas e seu diagrama de densidade de estados, o que resultou nas relações já conhecidas para esse material. Posteriormente, variamos as posições de cada um dos átomos de carbono aleatoriamente dentro de uma esfera em torno de sua posição de equilíbrio para um raio máximo de $\Delta = 0.10 \text{ \AA}$ (essas distorções das ligações C-C podem ser visualizadas através da escala de cores junto à supercélula da figura 6.12a que mostra como as distâncias interatômicas variam ao longo da estrutura) e calculamos sua estrutura de bandas e seu diagrama de densidade de estados, os quais foram comparados com a estrutura do grafeno perfeito. Isso nos permitiu inferir as semelhanças e as diferenças entre os dois sistemas. Os resultados obtidos estão mostrados abaixo:

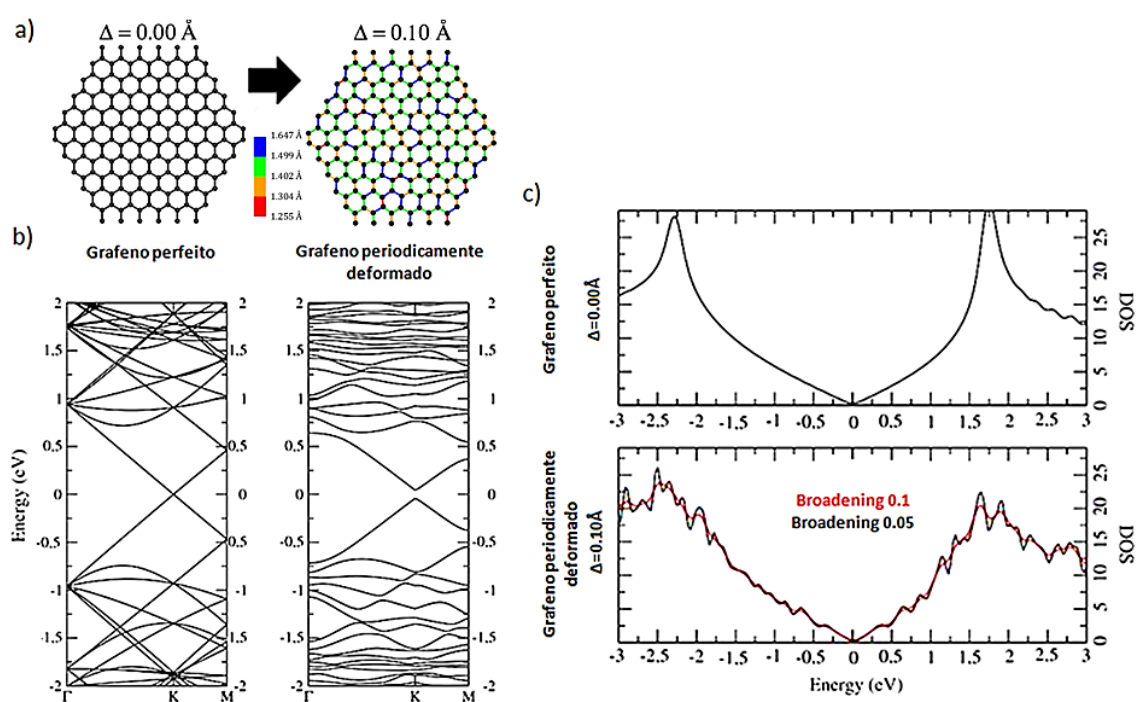


Figura 6.12 - Geometria das supercélulas hexagonais de grafeno perfeito e deformado com $\Delta = 0.10 \text{ \AA}$. O comprimento das ligações está indicado pela escala de cores. b) Diagrama de bandas e c) densidade de estados eletrônicos em função da energia para o grafeno perfeito e periodicamente deformado. O termo broadening se refere ao efeito de alargamento devido à temperatura de 0.05 eV e 0.1 eV. Os modelos estruturais das supercélulas de grafeno foram gerados utilizando o *Visual Molecular Dynamics (VMD 1.9.2)*⁴⁹ com o *plugin TopoTools*.⁵⁰

Vemos através da figura anterior que o resultado da deformação periódica aplicada à supercélula de grafeno é a abertura de pequenos *gaps*, não apenas no ponto *K* de alta simetria, em que se localiza o cone de Dirac, mas também nos pontos Γ e *M*. A consequência imediata dessas aberturas é o aparecimento de picos no diagrama de densidade de estados. Isso ocorre, pois conforme já discutido no capítulo 2 a densidade de estados é obtida através da integração da relação de dispersão e é inversamente proporcional à sua derivada, o que faz que para cada ponto de derivada nula no diagrama de bandas corresponda a um pico na densidade de estados.

Uma vez verificado que nosso modelo é capaz de reproduzir qualitativamente bem nossos resultados experimentais partimos para uma investigação mais profunda a respeito de como esse modelo é afetado por parâmetros como: ordem de magnitude dos deslocamentos aleatórios Δ e tamanho da supercélula, que simula o efeito de padrões de Moiré de diferentes periodicidades.

Na figura 6.13 mostramos como a estrutura de bandas e os diagramas de densidade de estados mudam com a variação dos deslocamentos aleatórios máximos. Podemos perceber que à medida que Δ aumenta *gaps* se abrem nos pontos K , M e Γ . Essas aberturas se refletem, como já discutimos, no aparecimento de picos na densidade de estados. Vemos ainda que o aumento das deformações nas supercélulas de grafeno gera maiores distorções na estrutura de bandas desse material. As quebras de simetria oriundas desse processo modificam, dessa forma, as propriedades eletrônicas do grafeno. Vemos ainda que um deslocamento máximo de $\Delta = 0.05 \text{ \AA}$ nas posições dos átomos de carbono, o que corresponde a uma deformação de 3.52%, um valor razoável, já é suficiente para o aparecimento de uma série de picos. Isso mostra que para deformações dessa ordem de magnitude esse tipo de efeito já começa a ter uma relevância significativa. Podemos verificar ainda que a estrutura de bandas única do grafeno é extremamente sensível aos mais leves tipos de perturbação, podendo ser facilmente alterada por uma simples interação desse material com substratos; o que pode levar, inclusive, a abertura de um *gap* no ponto K , região do cone de Dirac, dependendo do grau de perturbação exercido pelo substrato.

Analisamos também o efeito de diferentes tamanhos de supercélula na estrutura do grafeno periodicamente deformado. Na figura 6.14 temos a representação geométrica de três supercélulas hexagonais de diferentes periodicidades: $a = 23.76 \text{ \AA}$, $a = 28.14 \text{ \AA}$ e $a = 45.18 \text{ \AA}$. Para cada uma dessas supercélulas calculamos sua relação de dispersão através de seu diagrama de bandas e seu diagrama de densidade de estados para $\Delta = 0.00 \text{ \AA}$, que corresponde ao grafeno perfeito e para uma deformação máxima de $\Delta = 0.10 \text{ \AA}$, fixada. Vemos que supercélulas de tamanhos diferentes geram diferentes potenciais perturbativos que se refletem na alteração das posições em energia dos picos na densidade de estados. Isso nos mostra essencialmente que padrões de Moiré de diferentes periodicidades geram diferentes picos, o que mostra que a periodicidade é um fator importante a ser levado em conta nas propriedades eletrônicas. Em particular, percebemos que à medida que a supercélula se torna maior os picos tendem a aparecer mais perto da energia de Fermi. Isso nada mais é do que uma consequência imediata desses potenciais perturbativos associados ao que chamamos de *zone folding*. Lembramos que estruturas de maior periodicidade tem uma zona de Brillouin menor (a zona de Brillouin é definida como $2\pi/a$, em que a é a periodicidade do sistema); como consequência os pontos de rebatimento no esquema de bandas reduzido, que temos utilizado aqui, ocorrerão para diferentes valores de energia, o que se reflete na mudança da posição dos picos nos diagramas de densidade de estados.

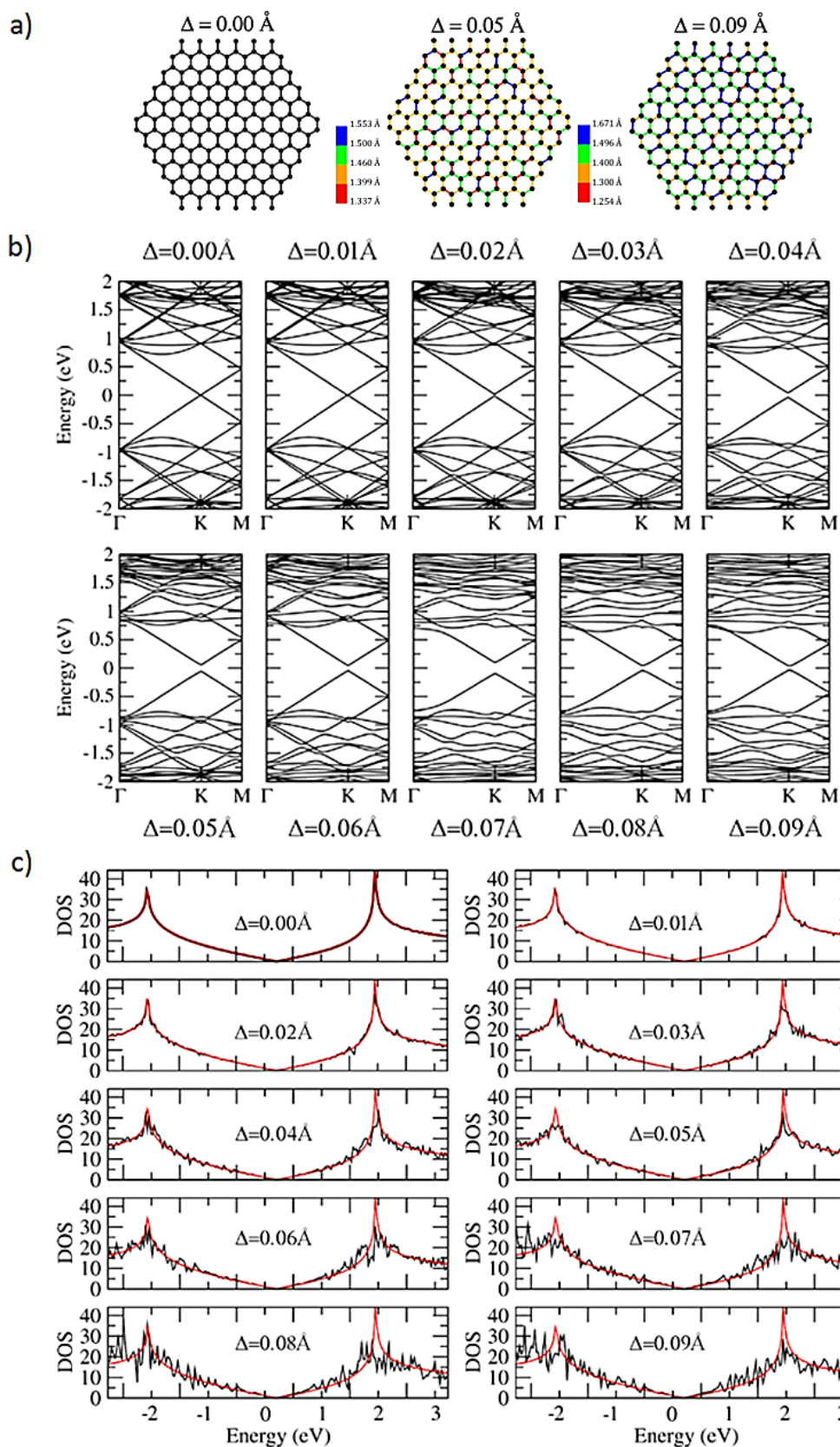


Figura 6.13 - a) Geometria da supercélula hexagonal para o grafeno perfeito ($\Delta = 0.00 \text{ \AA}$) e para o grafeno com deslocamentos aleatórios máximos de $\Delta = 0.05 \text{ \AA}$ e $\Delta = 0.09 \text{ \AA}$. O comprimento das ligações está indicado pela escala de cores. b) Diagramas de banda do grafeno para diferentes deslocamentos aleatórios Δ . c) Diagramas de densidade de estados (DOS) calculados para o grafeno perfeito (vermelho) e para o grafeno desordenado para diferentes valores de Δ (preto).

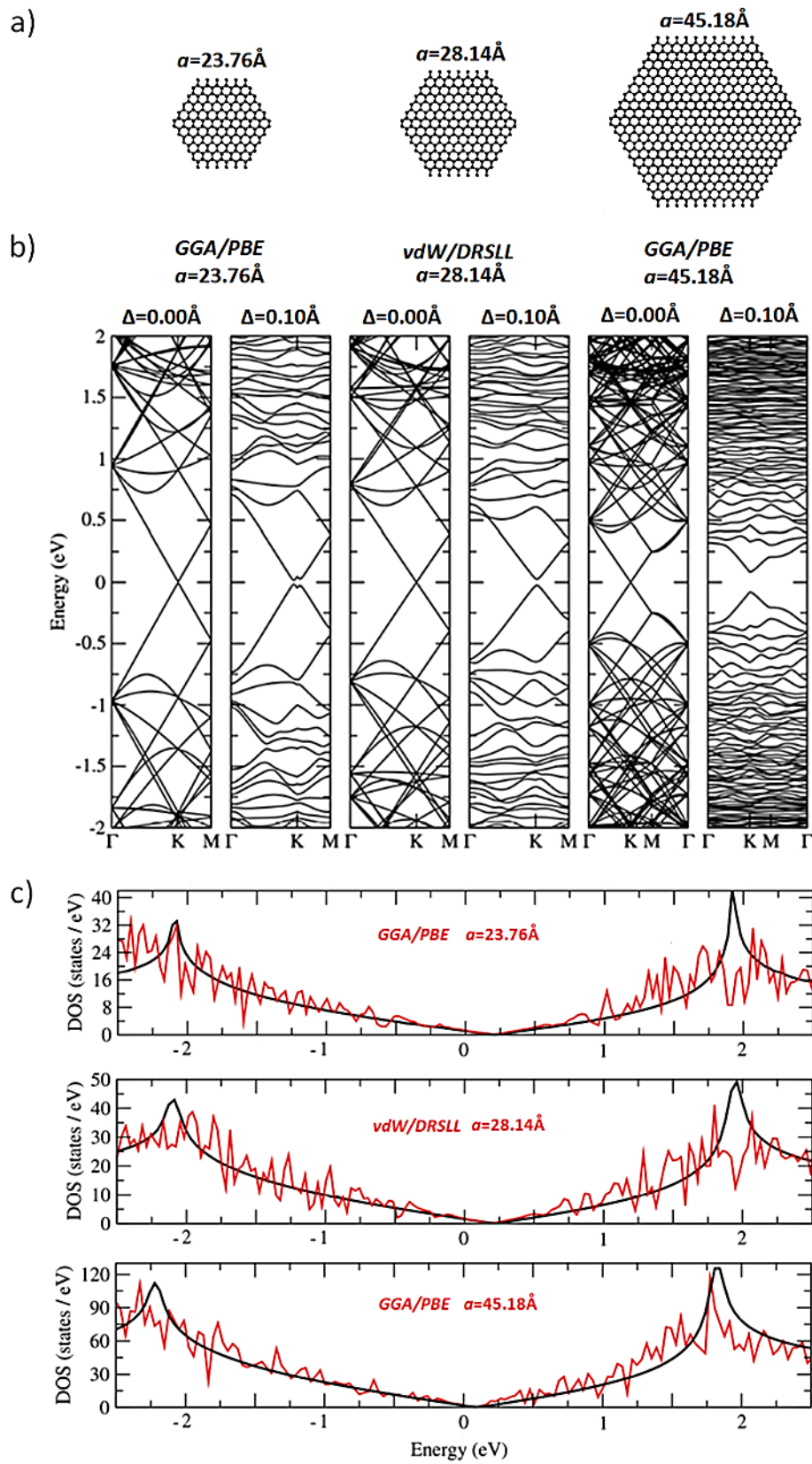


Figura 6.14 - a) Geometria das supercélulas hexagonais para o grafeno com parâmetros de rede de: $a = 23.76\text{ Å}$, $a = 28.14\text{ Å}$ e $a = 45.18\text{ Å}$. b) Diagramas de bandas para o grafeno perfeito e para o grafeno desordenado com deslocamentos aleatórios de $\Delta = 0.10\text{ Å}$. c) Diagramas de densidade de estados (DOS) calculados para o grafeno perfeito (preto) e para o grafeno desordenado com $\Delta = 0.10\text{ Å}$ (vermelho).

Como está indicado na figura anterior, os cálculos para a supercélula de $a = 28.14 \text{ \AA}$ foram feitas usando o funcional vdW/DRSLL, diferentemente dos demais casos em utilizou-se o funcional GGA/PBE, no entanto, nenhuma diferença apreciável foi constatada entre a utilização desses dois funcionais por uma análise posterior.

Implementamos exatamente essa mesma ideia para modelar de maneira mais realística nosso padrão de Moiré retangular. Para isso construímos supercélulas de grafeno retangular, que refletem a simetria do padrão observado, e variamos as distâncias interatômicas entre os átomos de carbono da mesma forma que fizemos para os modelos apresentados anteriormente. A figura 6.15 mostra de maneira esquemática as estruturas sobrepostas do substrato de Cu(101) e do grafeno (vista em perspectiva e superior). É importante enfatizar que o substrato de cobre não foi explicitamente levado em conta nos cálculos de DFT, mas implicitamente, uma vez que estamos considerando que a rede do cobre é a responsável pelas distorções nas ligações químicas entre os átomos de carbono na forma periódica que segue o padrão de Moiré.

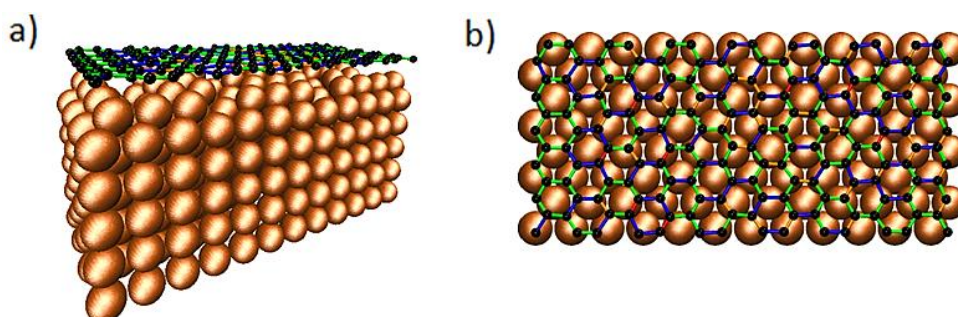


Figura 6.15 - a) Esquema do sistema de grafeno/Cu(101) vista em perspectiva e b) vista superior. A supercélula de grafeno mostrada apresenta $\Delta = 0.10 \text{ \AA}$ e as distorções nas posições dos átomos de carbono seguem a mesma escala de cores mostrada na figura 6.12.

Calculamos os diagramas de densidade de estados para quatro supercélulas retangulares com $\Delta = 0.00 \text{ \AA}$, 0.01 \AA , 0.05 \AA e 0.10 \AA conforme mostrado na figura 6.16. No cálculo mostrado, além das deformações periódicas mencionadas previamente, incluímos uma deformação bidimensional às supercélulas de grafeno de 4.35% na direção *armchair* e -0.60% na direção *zigzag* a fim de tornar essas estruturas comensuráveis ao substrato de cobre. Desses resultados observamos que uma deformação bidimensional simples como essa não gera picos na densidade de estados, mas apenas desloca suavemente as posições das singularidades de van Hove. Verificamos, uma vez mais, o aparecimento de picos na densidade de estados similares aos nossos resultados experimentais, o que nos mostra a funcionalidade do modelo proposto a despeito da forma do padrão de Moiré.

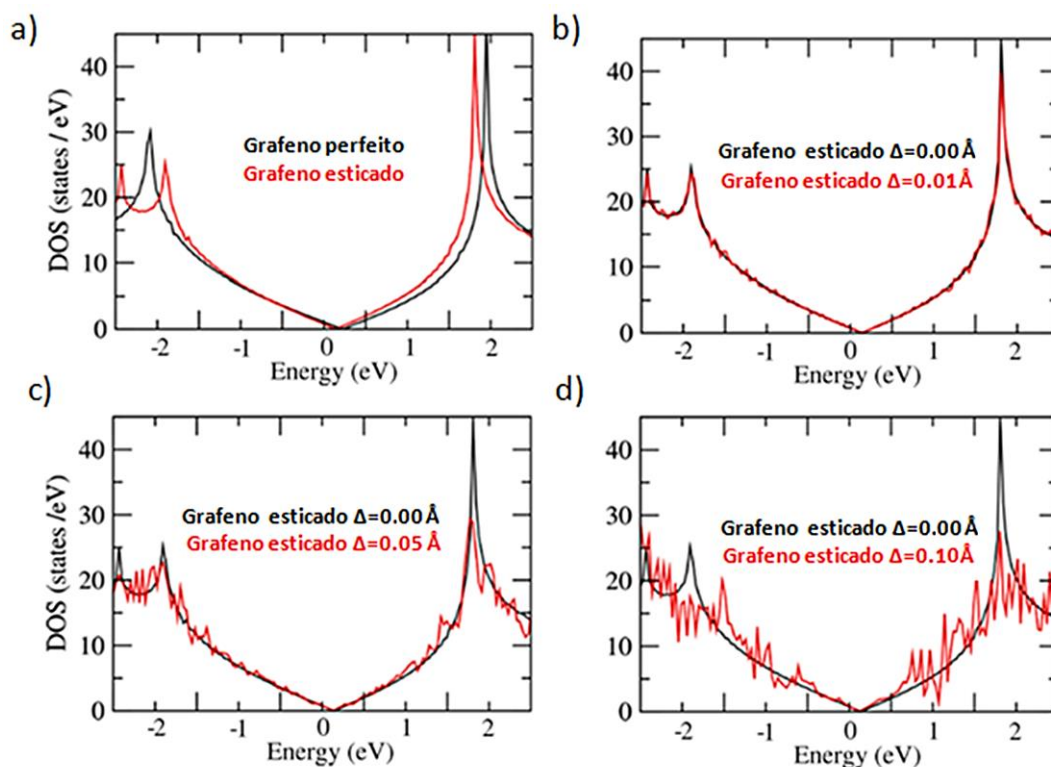


Figura 6.16 - a) Densidade de estados da supercélula de grafeno perfeito (preto) e da supercélula de grafeno esticado com $\Delta = 0.00 \text{ \AA}$ (vermelho). Densidade de estados para o grafeno esticado com $\Delta = 0.00 \text{ \AA}$ (preto) e para o grafeno esticado com deslocamento aleatórios de b) $\Delta = 0.01 \text{ \AA}$ c) $\Delta = 0.05 \text{ \AA}$ e d) $\Delta = 0.10 \text{ \AA}$ (vermelho).

Verificamos, dessa forma, que o modelo fenomenológico implementado aqui com DFT se adequa qualitativamente bem aos nossos resultados experimentais, se tornando mais evidente com o aumento das distorções estruturais nas supercélulas de grafeno. Isso fica claro também nas imagens de microscopia de tunelamento em que observamos que padrões de Moiré mais fortes e bem definidos, associados a um maior grau de acoplamento grafeno-substrato eram acompanhados de mudanças estruturais mais significativas nas propriedades eletrônicas do grafeno nessas regiões, o que se deu através do aparecimento de picos na densidade de estados. De maneira oposta, para as regiões de grafeno perfeito sem Moiré, e portanto, com um menor acoplamento ao substrato o espectro observado apresentava um comportamento aproximadamente linear, já que nesses casos a influência do cobre sobre o grafeno era comparativamente menor.

6.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS: GID

Os resultados de STM obtidos nos levam a concluir que a superfície do Cu(101) afeta fortemente as propriedades eletrônicas do grafeno. No sentido de determinar a relação epitaxial entre a camada de grafeno e o substrato realizamos experimentos de GID na superfície de nossa amostra. Anteriormente, no entanto, fizemos uma simulação no MATLAB em que essencialmente repetimos o modelo do Moiré retangular implementado por DFT, utilizando a estrutura do grafeno periodicamente desordenado para determinar seu padrão de difração. Dessa forma, construímos uma supercélula de grafeno retangular com dimensões de $14.91 \text{ \AA} \times$

30.10 Å e a esticamos 4.35% na direção *armchair* e -0.60% na direção *zigzag* como descrito previamente. Uma vez construída a supercélula esticada, deslocamos a posição dos átomos de carbono aleatoriamente para um deslocamento máximo de $\Delta = 0.10$ Å e então somamos várias dessas supercélulas criando uma superestrutura. Em seguida, a partir da matriz de posições dos átomos, utilizamos a expressão 4.8 e $I(Q) = A(Q)^*A(Q)$ para calcular o difratograma dessa estrutura. A simulação realizada está apresentada na figura 6.17, a frente, e como discutido no capítulo 4 constatamos a presença de picos de correlação (indicados pelas setas verdes) em torno do pico mais intenso associado à estrutura do grafeno conforme previsto pela teoria. A distância entre o primeiro pico de correlação e o pico de Bragg do grafeno é dada por:

$$\Delta q = \frac{2\pi}{\lambda_m}, \quad (6.1)$$

em λ_m que é a modulação da rede. Para essa simulação o valor obtido para essa modulação foi de $\lambda_m = 29.16$ Å, ou seja, aproximadamente o tamanho do Moiré simulado na direção x . Vale mencionar ainda que as oscilações observadas nessa simulação entre os picos de correlação são apenas resultado de uma distribuição de tamanhos homogênea entre todos os domínios de Moiré utilizados na simulação, num caso real isso não acontece, o que faz com que essas oscilações desapareçam numa medida experimental típica. Notamos ainda que os picos de correlação para menores valores de q são ligeiramente mais intensos, o que é consequência da supercélula estar esticada.

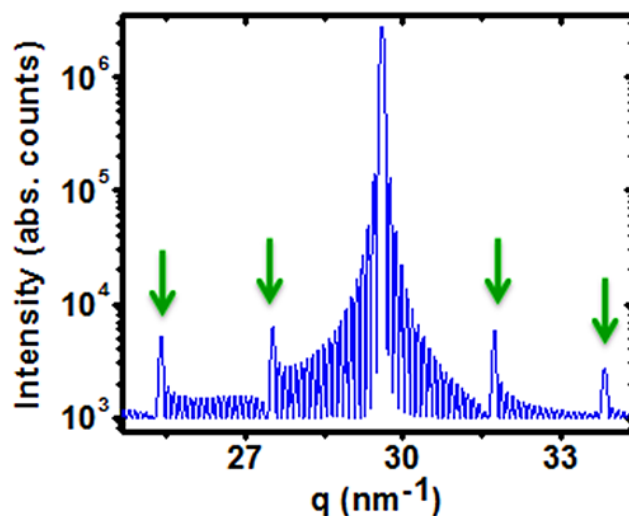


Figura 6.17 - Simulação em MATLAB do difratograma de uma estrutura de grafeno (14.91 Å x 30.10 Å) periodicamente desordenado ($\Delta = 0.10$ Å). As setas verdes indicam os picos de correlação da superestrutura.

Uma vez simulado nosso modelo proposto podemos compara-lo diretamente ao difratograma experimental medido através de um experimento de GID realizado na linha XDS do LNLS. Essa linha de luz libera 10^{14} fótons/segundo na amostra com uma energia de 8.0 KeV (comprimento de onda de 1.54 Å) e uma resolução de energia de $\Delta E/E = 10^{-4}$. Conforme já mencionado anteriormente no capítulo 4 o feixe de raios X incide sobre a amostra de grafeno sobre cobre num ângulo rasante, $\alpha_i = 0.3^\circ$ (vide figura 4.5 para observar a geometria típica da técnica), e depois de espalhado pelo material num ângulo 2θ , os fótons de raio X são coletados pelo detector Pilatus 300K também num ângulo rasante $\alpha_f = 0.3^\circ$. Como o plano de

espalhamento é paralelo à superfície da amostra apenas os planos de redes bidimensionais do grafeno e do cobre, perpendiculares à sua superfície, contribuirão para o espalhamento. Para encontrar os domínios de Cu(101), o tamanho do feixe de raios X foi escolhido como aproximadamente $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (definido por fendas), isto é, menor que o tamanho típico dos grãos de cobre. A amostra foi alinhada fixando o detector em $q = 4\pi/\lambda \sin(2\theta/2) = 48 \text{ nm}^{-1}$, isto é, a posição do pico Cu(-202) e maximizando a intensidade difratada, função tanto do ângulo azimutal, ϕ , quanto da posição horizontal da amostra.

Uma vez maximizado o pico, a varredura de raios X seguindo a linha radial $\phi = 2\theta/2$ do pico do grafeno ao pico do cobre Cu(-202) foi realizada. No difratograma mostrado na figura 6.18 podemos visualizar os picos de Bragg referentes ao Cu(-202) e Cu(200) e do grafeno - Gr(100). Além desses, estão indicados pelas setas verdes dois picos de correlação que correspondem a uma periodicidade de 0.8 nm, exatamente a mesma periodicidade observada para o padrão de Moiré retangular observado através das imagens de STM. Conforme previsto em nossa simulação os picos de correlação para q menores em relação ao pico de Bragg do Cu(-202) são ligeiramente mais intensos que os de maior q . No entanto, diferentemente do simulado anteriormente, os picos de correlação observados aqui estão associados ao pico de Bragg do Cu(-202) e não ao pico do grafeno. Isso nos mostra que a rede do cobre é que possui essa modulação. Contudo, é razoável supor que o grafeno sobre essa região também apresentará a mesma modulação que o substrato. A não observação dos picos de correlação em relação ao pico de Bragg do grafeno está associada à baixa relação sinal-ruído. Além disso, devemos nos lembrar que assim como o substrato de cobre exerce uma influência sobre os átomos de carbono do grafeno, alterando ligeiramente suas posições de equilíbrio, o processo inverso também acontece, o que explica nossas observações.

Como pudemos observar as linhas do padrão de Moiré retangular na figura 6.9c na direção de periodicidade de 0.83 nm são bem definidas ao passo que na direção 2.03 nm nem tanto, o que indica que o Moiré não é tão bem localizado nessa direção. Isso mostra que há uma distribuição de tamanhos nessa direção que está associada a grande deformação da rede na direção *armchair* (que exige alto custo energético). O resultado disso é a não observação de nenhum pico de correlação no difratograma de raios X associado a essa periodicidade.

Além disso, outra informação de interesse que pode ser obtida do difratograma é o tamanho dos domínios de Moiré, o qual é dado através da largura a meia altura do pico de Bragg do grafeno. Para esse caso específico obtivemos um domínio de 30 nm.

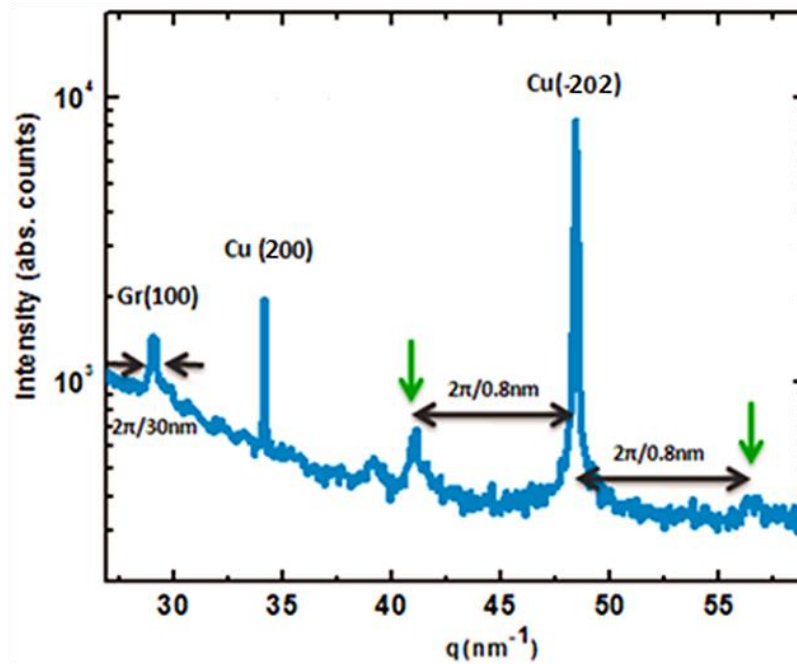


Figura 6.18 - Difratograma experimental da amostra de grafeno/Cu medido através de um experimento GID realizado na linha XDS do LNLs. As setas verdes indicam os picos de correlação correspondentes a uma modulação de $\lambda_m = 0.8$ nm.

Ainda do difratograma mostrado na figura 6.18, ao observar os picos referentes ao Cu(-202) e ao grafeno - Gr(100), podemos concluir que existe um alinhamento do grafeno com a direção do Cu(101), que tem simetria retangular, perpendicular a face Cu(-202). Ora, podemos entender isso analisando o esquema mostrado na figura 6.19: como representado nesse esquema o cobre apresenta uma estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede de 3.597 Å, dessa forma, a face do Cu(101) terá simetria retangular, o que significa dizer que as direções (010) e (-101) são perpendiculares aos lados desse retângulo (vide 6.19b). De forma equivalente, também podemos definir dois vetores perpendiculares entre si para a rede do grafeno: (010), paralelo a direção *zigzag* e (100), paralelo a direção *armchair*.

Na técnica de GID utilizada para obtenção dos difratogramas mostrados aqui o feixe de raios X incide sobre a mostra num ângulo rasante o que faz com que os picos de Bragg acessíveis por essa técnica sejam picos de superfície. Assim, ao observar os picos Gr(100) e Cu(-202) no mesmo difratograma constatamos que as redes do grafeno e do cobre estão perfeitamente alinhadas.

Dessa forma, verificamos que a observação do pico de superfície Cu(-202), associado a face do Cu(101), que tem simetria retangular, e dos picos de correlação corroboraram nossas observações por microscopia de tunelamento associada ao Moiré retangular e também nosso modelo proposto para explicar nossas observações nos espectros de STS.

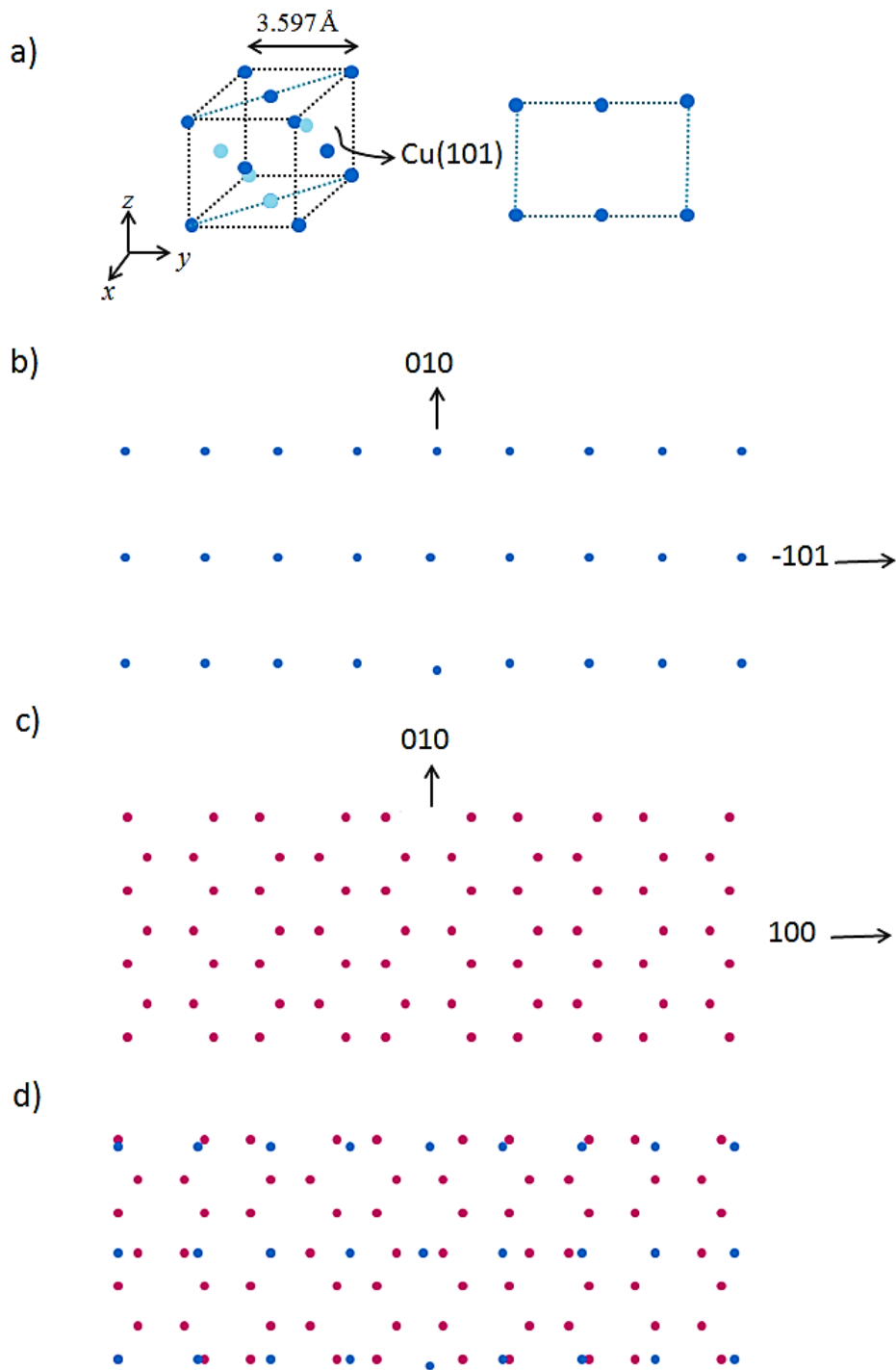


Figura 6.19 - a) Estrutura cúbica de face centrada do Cu e representação do Cu(101). b) Representação da face do Cu (101) e indicação das direções perpendiculares (010) e (-101). c) Representação da rede do grafeno e indicação das direções (010) e (100). d) Superposição das redes do grafeno (rosa) e do Cu(101) (azul).

Na figura 6.20 podemos ver um difratograma de uma região da amostra composta predominantemente de cobre, pois observamos apenas o pico de Bragg do Cu(-202). Para essa região sem grafeno não observamos nenhum outro pico adicional, o que nos mostra que os picos de correlação sinalizados anteriormente são de fato picos de correlação.

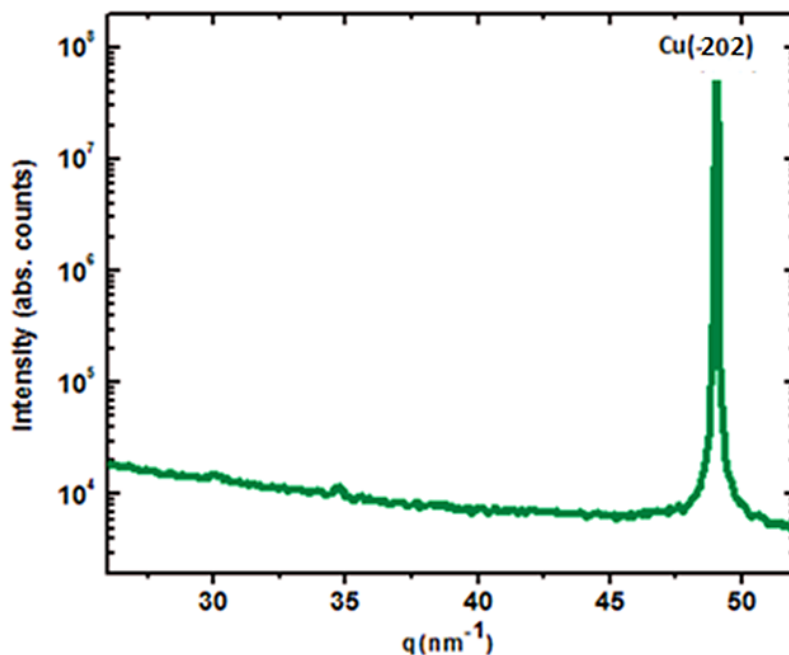


Figura 6.20 - Difratoograma experimental da amostra de grafeno/Cu medido numa região predominantemente de cobre.

Finalmente, podemos ainda comparar diretamente os picos de Bragg do Cu(-202) das regiões com e sem grafeno conforme mostrado na figura 6.21, abaixo. As diferenças nas posições dos dois picos de cobre estão associadas a certa deformação do sistema induzida pela presença de grafeno. Através da diferença q entre esses dois picos foi possível inferir uma deformação do substrato de cobre de aproximadamente 1%, o que é mais uma evidencia que aponta para a coerência do nosso modelo estrutural proposto.

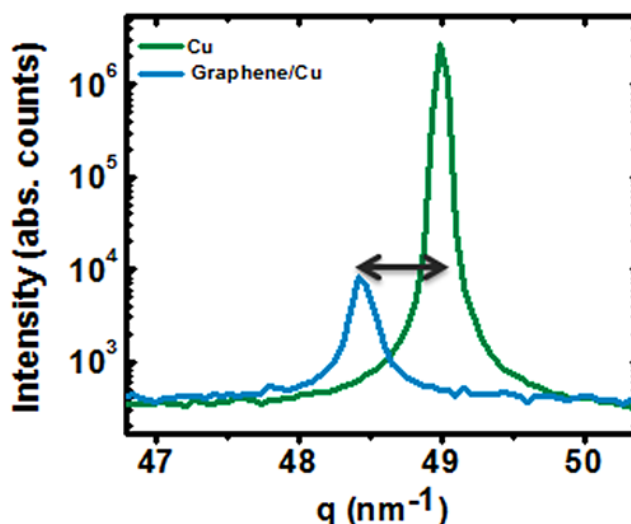


Figura 6.21 - Comparação dos picos de difração do Cu(-202) em diferentes regiões da amostra, uma delas de grafeno/Cu (azul) e a outra de Cu apenas (verde).

CAPÍTULO 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho investigamos as propriedades eletrônicas do grafeno epitaxial sobre um substrato de cobre policristalino crescido por um processo CVD. Inicialmente, utilizamos microscopia óptica e AFM para caracterizar a amostra, o que nos permitiu visualizar os domínios de grafeno e obter informações a respeito de sua forma e rugosidade. Posteriormente, usando STM localizamos diferentes domínios de grafeno e observamos regiões com e sem padrão de Moiré e com diferentes graus de acoplamento. Através da análise espectroscópica dessas regiões foi possível observar o comportamento aproximadamente linear característico da densidade de estados para baixas energias em regiões sem Moiré. Por outro lado, nas regiões em que pudemos observar padrões de Moiré verificamos uma completa alteração da densidade de estados, em particular através do aparecimento de picos no espectro. Para uma das regiões observadas, em que o padrão de Moiré era mais suave e de periodicidade indefinida, vimos que os picos observados obedeciam a uma relação tal que: $E \propto \sqrt{n}$. Esse comportamento é previsto pela literatura quando consideramos o grafeno sujeito a deformações suaves e homogêneas mediante o cálculo de suas propriedades eletrônicas via teoria da perturbação. Dessa forma, concluímos, para esse caso específico, que o substrato de cobre atua sobre o grafeno como uma leve perturbação, causando uma deformação homogênea que resulta no padrão de Moiré observado.

À medida que os padrões de Moiré se tornaram mais evidentes, reflexo de uma maior interação entre o grafeno e o substrato, os espectros STS revelaram o aparecimento de diferentes picos que não obedeciam a nenhuma relação específica. No sentido de compreender a origem física do fenômeno propusemos uma explicação simples baseada nas diversas reconstruções sofridas pela superfície de cobre durante o processo de crescimento: a consequência do rearranjo dos átomos de cobre é a criação de um campo de deformações que age nos átomos de carbono distorcendo as ligações C-C. Essa ideia foi então modelada utilizando DFT através da alteração das posições dos átomos de carbono em torno do equilíbrio. Como resultado dessa desordem periódica observamos o aparecimento de picos no diagrama de densidade de estados fruto da abertura de pequenos *gaps* nos pontos de alta simetria do grafeno. Estudamos ainda como esses picos dependiam da ordem de magnitude desses deslocamentos e verificamos que um Δ da ordem de 0.05 Å já é suficiente para esse tipo de efeito, o que mostra que uma leve desordem do sistema, como essa, já é capaz de modificar de maneira significativa as propriedades do grafeno. Além disso, vimos também que o tamanho da

supercélula, ou a periodicidade do Moiré, é um fator importante que está associado às posições desses picos com a energia. Esse modelo nos permitiu também modelar o Moiré retangular observado e explicar qualitativamente bem os picos observados.

Finalmente, realizamos experimentos de GID sobre a amostra, cujos resultados corroboraram nossas hipóteses através da observação de picos de correlação no difratograma, os quais se associam a desordem periódica proposta. Dessa forma, esse experimento constituiu uma forte evidência a favor do modelo aqui proposto.

Assim, mostramos diretamente através deste trabalho que o grafeno é extremamente sensível ao substrato subjacente e que um simples padrão de Moiré pode alterar completamente suas propriedades eletrônicas. Dessa forma, a fenomenologia aqui proposta é capaz de explicar, pelo menos em parte, alguns dos resultados mostrados na revisão experimental de grafeno feita no capítulo 3, em que diversos grupos observaram modulações na estrutura eletrônica desse material, além de pequenos *gaps*. Assim, esse conhecimento é essencial para futuras aplicações, da mesma forma que o entendimento de como esses dois materiais se comportam sob condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente.

APÊNDICE

ARTIGO:

ROOM TEMPERATURE OBSERVATION OF THE CORRELATION BETWEEN ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURE OF GRAPHENE ON CU(110).



CrossMark
 click for updates

Cite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 98001

Room temperature observation of the correlation between atomic and electronic structure of graphene on Cu(110)

Thais Chagas,^a Thiago H. R. Cunha,^a Matheus J. S. Matos,^b Diogo D. dos Reis,^c Karolline A. S. Araujo,^d Angelo Malachias,^a Mario S. C. Mazzoni,^a Andre S. Ferlauto^a and Rogerio Magalhaes-Paniago^{*a}

In this work we have used atomically-resolved scanning tunneling microscopy and spectroscopy to study the interplay between the atomic and electronic structure of graphene formed on copper *via* chemical vapor deposition. Scanning tunneling microscopy directly revealed the epitaxial match between a single layer of graphene and the underlying copper substrate in different crystallographic orientations. Using scanning tunneling spectroscopy we have directly measured the electronic density of states of graphene layers near the Fermi level, observing the appearance of a series of peaks in specific cases. These features were analyzed in terms of substrate-induced perturbations in the structural and electronic properties of graphene by means of atomistic models supported by density functional theory calculations.

Received 19th May 2016
 Accepted 4th October 2016

DOI: 10.1039/c6ra13058e

www.rsc.org/advances

Introduction

The extensive research focused on graphene in the last years has revealed several intriguing properties that confer enormous potential for application and a continuous source of new physical phenomena.^{1–3} There is special interest in the study of its electronic properties for future applications in nano-electronics as a result of the unique aspects that characterize its band structure. In particular, the behavior of graphene at room temperature and in contact with different materials is of great importance, should one incorporate it into an electronic device.

Although the first synthesis of graphene started from graphite exfoliation,⁴ epitaxial graphene has been obtained by SiC substrate sublimation⁵ and chemical vapor deposition (CVD) performed on different catalytic metal⁶ surfaces such as Ni⁷ and Cu.⁸ CVD growth of graphene on copper substrates is one of the most studied systems, since this method can provide isolated monolayers or a complete film of high quality, depending on the time of growth and carbon precursor supersaturation, making this a quite robust growth technique.⁸ The island shape depends on the environment where the growth is

performed, making substrate orientation, temperature and hydrocarbon pressure very important factors.

For a better understanding of the phenomena involved in CVD growth, several studies have already been carried out using different experimental methods.^{9–12} Wofford *et al.*⁹ observed the formation of polycrystalline islands at temperatures below 790 °C due to heterogeneous nucleation at surface imperfections, while above this temperature well-ordered graphene is formed. Murdock *et al.*¹⁰ identified single-layer graphene domains aligned with zigzag edges parallel to the <101> direction on Cu(111) and Cu(101) under low-pressure growth conditions, while under atmospheric pressure conditions hexagonal domains are formed. Meca *et al.*¹¹ showed that anisotropic diffusion leads to diverse island shapes with small features such as dendrites, squares, stars, hexagons, butterflies and lobes. Finally, Wang *et al.*¹² recently observed a strong dependence of surface dynamics such as sublimation and surface premelting on grain orientation, while island nucleation drastically decreases for graphene coverages above 30%. It was also shown that graphene domains are formed on copper plateaus surrounded by step bunches, which impose an anisotropic strain on the graphene sheets. It has also been reported in the literature that graphene induces surface reconstruction of copper.¹³ It is now recognized that structural modifications of the copper surface represent a platform for the understanding of the interplay between the electronic and structural properties of epitaxial graphene.

A number of groups have studied the electronic behavior of graphene interacting with specific substrates. Using scanning tunneling microscopy and spectroscopy (STM/STS) Li *et al.*¹⁴ measured the electronic local density of states (LDOS) through

^aDepartamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, CEP 30123-970, Brazil. E-mail: rogerio@fisica.ufmg.br

^bDepartamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, CEP 35400-000, Brazil

^cDepartamento de Física, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, CEP 79070-900, Brazil

^dDepartamento de Física, Instituto Federal de Minas Gerais, Ponte Nova, CEP 35430-037, Brazil

the dI/dV tunneling spectrum of decoupled graphene on a graphite substrate and observed a linear-shaped spectrum, as to be expected for this material for energies close to the Fermi level. However, this electronic density of states may change depending on the interaction between graphene and the underlying substrate, which in turn depends intrinsically on the growth process. Studies of graphene on Ru,¹⁵ SiC¹⁶ and Cu^{17,18} have shown this kind of effect. Sutter *et al.*¹⁵ observed a non-linear dI/dV spectrum for a graphene monolayer on Ru and attributed it to the strong interaction between these two materials. Brar *et al.*¹⁶ observed a gap in the dI/dV spectrum of graphene on SiC, ascribing it to a possible excitation of a phonon mode. A similar effect was reported by Zhang *et al.*¹⁹ for graphene on SiO₂ using a field effect device. Finally, strong oscillations in the LDOS were observed in graphene nanobubbles on Pt.²⁰

Jeon *et al.*¹⁸ studied graphene on Cu(111) grown by a low temperature CVD process and observed a Moiré pattern and its respective dI/dV spectrum with a nearly linear dependence with energy. However, deviations from this behavior were observed for voltages as low as 150 mV, showing that a linear response for higher voltages may be difficult to attain. In contrast, Gao *et al.*¹⁷ observed a dI/dV spectrum of graphene that was very similar to the corresponding spectrum for a bare copper substrate, which they attributed to a strong interaction of the graphene layer with the substrate. Despite all these different modifications on the electronic properties of graphene, the role of the substrate seems to be unclear in some cases.

In the present work we have studied different domains of graphene islands grown at high temperature in a low pressure CVD (LPCVD) process, prior to the formation of a complete film on a polycrystalline copper substrate. STM and STS techniques were used to correlate the atomic structure to the electronic band modification. The STM images revealed different Moiré patterns as a result of the epitaxial match between graphene and copper.

The STS spectra evidenced the change of the LDOS and the appearance of peaks at different energies. From a comparison of different regions of the substrate we found that the change of the LDOS from linear behavior depends on a number of factors:

- The electronic density of states of the STM tip.
- The local electronic density of states of the substrate.
- A homogeneous strain induced by the substrate.
- A periodic strain present due to the stacking of carbon atoms on the underlying substrate lattice.

While the first two factors are well-known, the effect of the substrate stress on graphene's electronic properties depends on the homogeneity of this interaction. A homogeneous strain induced by the substrate leads to the appearance of non-periodic peaks similar to Landau states and can be modeled as a strain-induced pseudo-magnetic field.²⁰ In our work the epitaxial match between graphene and the Cu(110) surface was carefully analyzed, with the observation of nearly rectangular domains where strong Moiré patterns and a series of periodic peaks in the tunneling spectrum take place. The STS spectra were analyzed theoretically, which allowed us to model the effect of the strain modulation responsible for the Moiré

patterns on the electronic structure. Using first-principles calculations we show that the presence of periodic peaks in the electronic density of states is a consequence of the periodic strain present in graphene and imposed by the substrate, revealed by the Moiré pattern periodicity and symmetry.

Methods

The sample was grown by resistively heating a Cu foil at 940 °C in a cold wall high vacuum chamber with a base pressure of 10⁻⁶ Torr. The carbon precursor was paraffinic oil vapor at a partial pressure of 10⁻⁴ Torr. The surface of the commercial high-purity copper foil substrates consisted of Cu grains with random crystallographic orientations.²¹⁻²³ However, the high temperatures and low pressures that are typical of our growth conditions often produce a massive rearrangement of the Cu surface. In the course of this process, Cu grains can develop a disordered surface layer due to the surface pre-melting. The occurrence of this phenomenon depends on the packing density of the Cu grain and is less expected to occur on closed-packed surfaces as (111), but may take place on open surfaces such as (110) at temperatures below the melting point.²² As a result, high index Cu grains with open geometries continually rearrange into lower energy configurations such as (111), (100) and (110), all observed in our substrates.

The copper surface catalyses the dissociation of hydrocarbons and the carbon atoms reorganize predominantly in monolayer graphene islands. The growth conditions were such that a strong dependence between the graphene domain morphology and the crystallographic orientation of the underlying copper grain was observed, which was attributed to the sublimation and self-diffusion of the copper atoms. Electron backscattered diffraction analysis²⁴ revealed the epitaxial relationship between the Cu surface orientation and the shape of the graphene domains. Four-lobed domains with square and rectangular symmetries are associated to Cu(001) and (110) surfaces, respectively. Six-lobed (referred to here as hexagonal) and star-shaped domains are found on (111) and on high index (113) surfaces. Micro-Raman spectra of as-grown domains acquired on different Cu crystallographic surfaces have shown 2D/G peak intensity ratios of ~3 and a 2D peak width of 32 cm⁻¹, as to be expected for sp² hybridized graphene.²⁴ For more details, see Cunha *et al.*²⁴

To characterize the sample, we used optical and atomic force microscopy (AFM), which provided us with information about the shape of the graphene islands, as well as their roughness, allowing a posterior correlation with the STM images and STS spectra. To analyze our sample using optical microscopy, part of it was oxidized in air for 10 seconds at 150 °C to generate optical contrast between graphene and copper. AFM images were obtained using a XE-70 SPM Park Instruments microscope using a doped silicon cantilever from nanosensors with a nominal spring constant of ~42 N m⁻¹ and a nominal resonance frequency of 75 kHz.

STM and STS experiments were performed using a Nanosurf microscope. Freshly cleaved Pt-Ir tips were used in an air environment at room temperature. Spectroscopy data were

obtained by measuring current *vs.* voltage profiles at selected regions with and without Moiré patterns and the dI/dV curves were obtained as the derivative of the current data. STS measurements were first optimized on graphite and MoS_2 to observe typical tunneling spectra of semimetal and semiconductor surfaces, respectively. Tunneling spectra of graphene domains were taken near the center of each domain to avoid the influence of edges and defects. The reproducibility of tunneling spectra was tested by comparing individual measurements at the same region as well as different regions with the same Moiré pattern. Only reproducible measurements were considered.

Our first-principle calculations were based on density functional theory^{25,26} as implemented in the SIESTA code.^{27,28} For the exchange–correlation potential, we used the generalized gradient approximation (GGA).²⁹ We employed norm-conserving Troullier–Martins³⁰ pseudopotentials in the Kleinman–Bylander³¹ factorized form, and a double- ζ basis set composed of finite-range numerical atomic pseudofunctions enhanced with polarization orbitals. A real-space grid was used with a mesh cutoff of 350 Ry.

We used two supercell types in our calculations. The first one was built with hexagonal symmetry and a lattice parameter of $a = 23.76 \text{ \AA}$. For this case, the band structures and densities of states were calculated with a k point sampling in the Brillouin zone given by a $150 \times 150 \times 1$ Monkhorst–Pack grid.³² The band structure plots are shown within the supercell Brillouin zones, which do not coincide with those derived from a graphene primitive cell. We also used a rectangular supercell, in which case the density of states calculations were performed with a $200 \times 200 \times 1$ Monkhorst–Pack grid.

Results and discussion

Optical and atomic force microscopy

The optical microscopy image in Fig. 1a shows different grains of the polycrystalline copper substrate, containing several graphene islands with an average size of $15 \mu\text{m}$ to $20 \mu\text{m}$ (in lighter orange color) and traces of polish of the copper foil. From these images, it is possible to visualize the different shapes of the islands of graphene, as highlighted in Fig. 1b–e. As shown in Fig. 1b, the graphene domains in the Cu(110) surface have rectangular symmetry and are perfectly oriented. Careful analysis revealed that our sample is predominantly composed of this crystallographic orientation.

We also observed domains with square (four-fold) and hexagonal (six-fold) symmetries, respectively, as shown in Fig. 1c and d, but these are rare, especially the square ones. We also observed that graphene domains may cross grain boundaries (Fig. 1e) forming islands of undefined shape.

An AFM analysis of our sample allowed us to characterize in greater detail the graphene domains. We were able to identify two main types of regions. The first one is indicated in Fig. 2a, where a graphene domain with rectangular symmetry, typical of graphene on Cu(110), is presented. A magnification of this domain (Fig. 2b) reveals a region with terraces approximately 100 nm in length. The profile indicated by the blue line (longitudinal) in Fig. 2b, along one of these terraces, shows

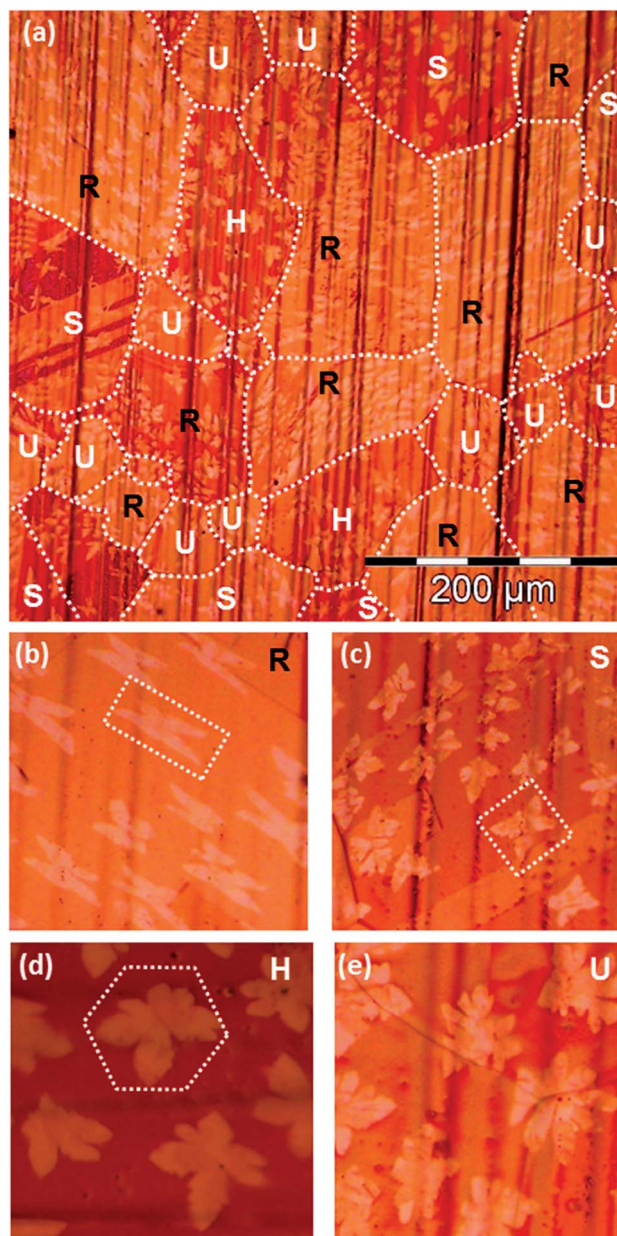


Fig. 1 (a) Optical microscopy image showing various grains of polycrystalline copper and the graphene domains in lighter orange. Graphene domains with different symmetries are delimited by dashed lines. A closer zoom of each domain type is shown in: (b) two-fold (R-rectangular), (c) four-fold (S-square) and (d) six-fold (H-hexagonal) symmetries. (e) Islands of graphene with undefined (U) shapes crossing grain boundaries.

a height variation of 1 nm (Fig. 2c, right plot), characterizing atomically flat regions separated by terrace steps of approximately 5 nm (Fig. 2c, left plot).

The second region shown in Fig. 2d shows a nearly hexagonal island, probably stemming from the Cu(111) surface. Magnification of this region reveals a corrugated surface, as depicted in Fig. 2e, formed by a series of stripes separated by terrace steps of 30 nm (see transversal profile of Fig. 2f, left panel), showing that this region is not nearly as flat as the

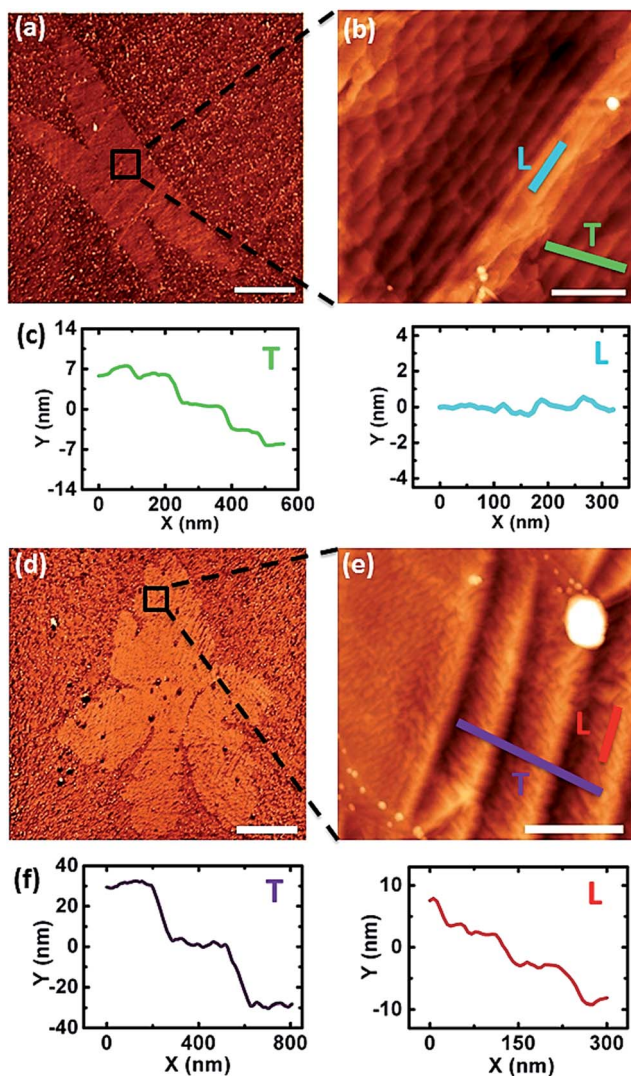


Fig. 2 AFM images of graphene domains. (a) Phase image of a graphene island with rectangular symmetry. (b) Phase magnification of the highlighted region in (a). (c) Transversal (T) and longitudinal (L) profiles along image (b). (d) Phase image of a graphene island with nearly hexagonal symmetry. (e) Topography magnification of the highlighted region in (d). (f) Transversal (T) and longitudinal (L) profiles along image (e). Scale bars are (a) 4 μm , (b) 0.5 μm , (d) 4 μm and (e) 0.5 μm . The spherically shaped particles that appear in the AFM images are SiO_2 contaminants derived from quartz pieces or from silica vacuum grease.

Cu(110) one. The profile indicated by the red (longitudinal, along the step) line in Fig. 2e shows the presence of terraces separated by steps of 5 nm as presented in Fig. 2f, right plot.

Scanning tunneling microscopy and spectroscopy

Using STM we have identified several different regions within the graphene domains, some of which can be seen in Fig. 3a–f. In Fig. 3a and b we show very flat regions with no terraces. This region possesses a smooth topography (Fig. 3a), indicating that the graphene layer only touches the substrate on a few regions and there is probably very little strain imposed by copper. The

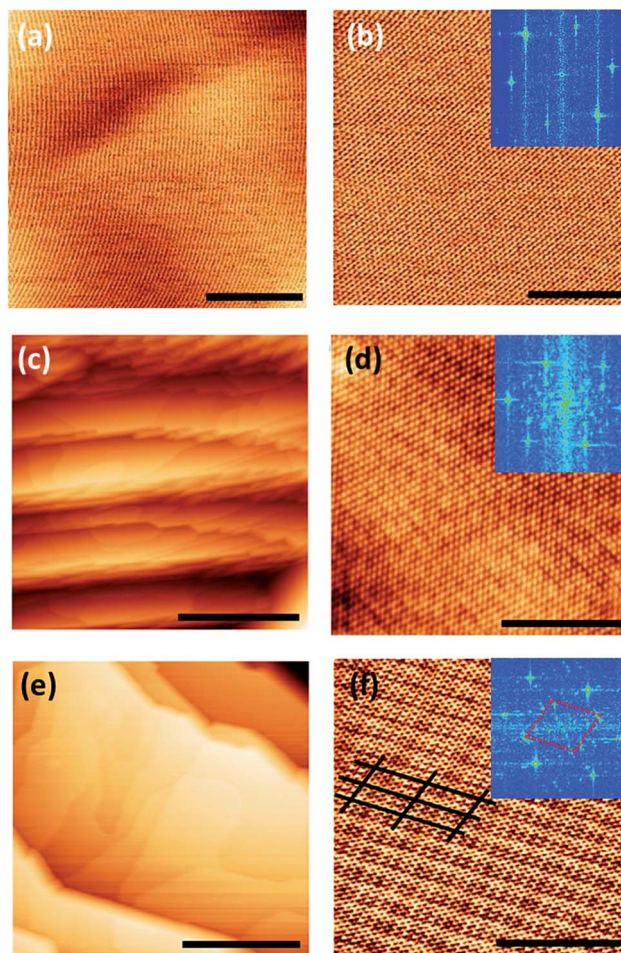


Fig. 3 Large area STM topography images showing different surfaces with graphene domains. Low and medium resolution images of (a, b) a very flat graphene area, (c, d) of an area with an approximately hexagonal Moiré patterns and (e, f) of a region with a nearly rectangular Moiré pattern. The insets in figures (b), (d) and (f) present FFTs of the corresponding images. Scale bars are (a) 15 nm, (b) 4 nm, (c) 100 nm, (d) 4 nm, (e) 50 nm and (f) 5 nm.

medium resolution image shown in Fig. 3b reveals a nearly perfect graphene sheet. The inset in this figure presents the Fourier transform (FFT) of this image as nearly perfect graphene. This region therefore is essentially composed of graphene with no homogeneous or periodic strain imposed by the substrate.

On the other hand, two other regions shown in Fig. 3c–f present plane terraces very similar to those observed by AFM images. There is a striking difference between these two areas of the sample. The low resolution image of Fig. 3c exhibits very steep terrace steps similar to those observed by AFM for the hexagonal graphene domains of Fig. 2d and e. A medium resolution image of this same region (Fig. 3d) reveals a weak Moiré pattern. The FFT inset shows that although a well-defined symmetry is not observed, superstructure peaks are found near the central spot, indicating a periodic arrangement of the lattice. Otherwise, the region shown in Fig. 3e exhibits longer terraces with very small steps as observed for the graphene

regions of Fig. 2a and b. The medium resolution image (Fig. 3f) reveals a nearly rectangular Moiré pattern (see black solid lines). The Fourier transform (inset Fig. 3f) corroborates this result. One observes inner FFT peaks with a two-fold symmetry as well (see dashed red lines). Due to the symmetry of the Moiré pattern we can ascribe this region to the Cu(110) surface.

We have also performed a spectroscopic analysis of these same regions to establish a connection between the local electronic properties and the atomic structure. In Fig. 4a and b we present a high-resolution image of the flat graphene region and its dI/dV spectrum, which is proportional to the LDOS. Together with this spectrum we can see an estimation of the Dirac cone for $T = 0$ K (solid blue line) displaced by $\delta E_F = 32$ meV, which represents a shift in the Fermi energy and indicates a small negative charge transfer from the substrate to graphene. In addition, the dashed line in the spectrum represents a non-zero density of states in comparison with the Dirac line. The solid line, representing the Dirac cone together with the substrate DOS, was drawn simply by an offset of the dashed line, which in turn was obtained from two tangent lines to the STS spectrum for very low voltages. The increase in the density of states, indicated by the constant DOS_s , represents the influence of the density of states of the copper substrate. A natural broadening is

also embedded on the curve of approximately $4K_B T \sim 100$ meV, which is more important near the Dirac point in a limited range of -50 meV to 50 meV.³³ This is a consequence of the temperature at which the experiment was conducted (300 K). However, this effect does not seem to be very significant even at room temperature. As one can see, our experimental data exhibit approximately linear behavior for a very limited range (from -150 mV up to 300 mV).

The electronic density of states of the STM tip and the LDOS of the copper substrate also leads to an increase of dI/dV , which is particularly seen at a sample bias of -380 mV as was observed by Gao *et al.*¹⁷ (see arrow in Fig. 4b). We also observed, in comparison with the dashed line in the spectrum, a superlinear variation of the dI/dV curve for voltage moduli above 300 mV. Although this graphene sample seems to be unstrained by the substrate, the effect of the copper density of states is clearly observed.

Significant changes are noticed in the spectra for areas where one can observe Moiré patterns. In Fig. 4c it is possible to observe the presence of an approximately hexagonal and weak Moiré pattern and in Fig. 4d we notice a complete change of the dI/dV spectrum with the appearance of peaks in the density of states identified by the black arrows. The peaks are not pronounced but they constitute a significant change in the electronic properties of graphene. This shows that a slight disturbance caused by the substrate is sufficient to destroy the linearity of the density of states. Measurements on the bright and dark regions of this STM image yielded essentially identical STS spectra. On the other hand, we identified in the region shown in Fig. 4e a much better defined Moiré pattern with a nearly rectangular periodicity (with 0.8 nm \times 2.3 nm). As previously, we observe in Fig. 4f a completely different STS spectrum without linear features, but again with a number of peaks, indicated by arrows, at different energies.

Levy *et al.*²⁰ have studied the effect of strain in graphene nanobubbles grown on Pt(111) and observed a series of peaks in the LDOS. They modeled this effect by introducing an homogeneous strain in the graphene lattice and observed the appearance of strain-induced pseudo-magnetic Landau states. The relationship between the peak energy E_n and its level n follows:

$$E_n = \hbar\omega_c \operatorname{sgn}(n)\sqrt{|n|} + \delta E_F, \quad (1)$$

where $\omega_c = \sqrt{2e\hbar v_F^2 B_s}$ is the cyclotron resonance frequency, v_F is the Fermi velocity and B_s is the pseudo-magnetic field.²⁰ Pseudo-magnetic fields in excess of 300 Tesla were inferred.

In Fig. 5a and b we present E_n as a function of $\operatorname{sgn}(n)\sqrt{|n|}$ for the Moiré patterns of Fig. 4c and e, respectively. For the case of the hexagonal Moiré pattern of Fig. 4c this relationship is clearly observed, showing that the substrate imposes a homogeneous stress.

For the case of the nearly rectangular Moiré pattern of Fig. 4e this relationship is not respected. Although it remains closer to a linear variation, an energy gap smaller than $\Delta E_g = 200$ meV seems to be present. This indicates again an effect of the substrate on the electronic properties of graphene.

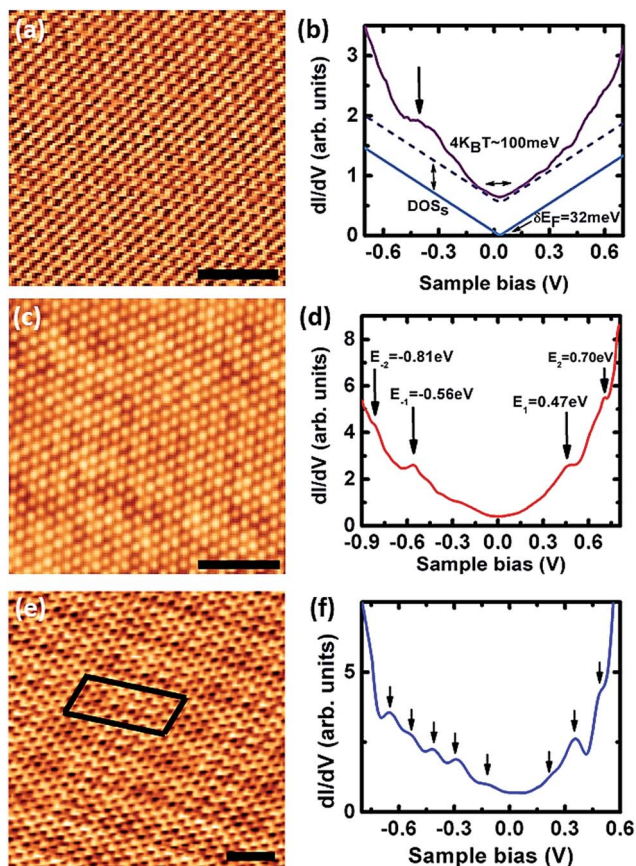


Fig. 4 High resolution STM topography images and their STS spectra for (a, b) nearly flat graphene, (c, d) hexagonal and (e, f) nearly rectangular Moiré patterns. Scale bars are (a) 1.5 nm, (c) 1.5 nm and (e) 1 nm.

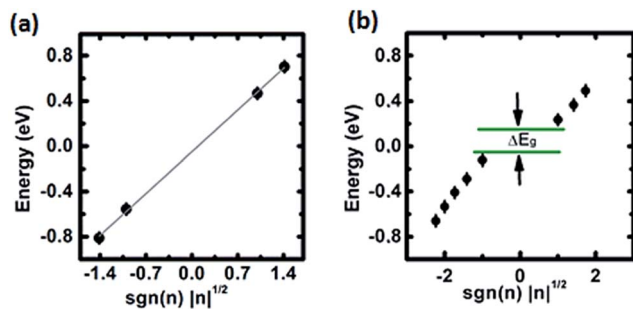


Fig. 5 (a) Relationship between peak energy E_n and its level n for (a) weak Moiré pattern and (b) nearly rectangular Moiré pattern. A least squares fit of curve (a) yielded $E_n = -0.049 + 0.528 \operatorname{sgn}(n)\sqrt{|n|}$.

Graphene/Cu(110) epitaxial relationship by surface X-ray diffraction

The STM results lead us to conclude that the Cu(110) surface strongly affects the electronic properties of graphene. Therefore, we decided to investigate whether there is any epitaxial relationship between the graphene layer and the underlying surface that could indicate a larger interaction between graphene and that particular copper surface. In order to determine such a relationship, we have performed grazing incidence X-ray diffraction measurements on the surface of our sample.

The sample was taken to the X-ray diffraction beamline XDS of the Brazilian Synchrotron Light Source. This wiggler beamline delivers 10^{14} photons/second on the sample with an energy of 8.00 keV (wavelength 1.54 Å) and an energy resolution of $\Delta E/E = 10^{-4}$. The diffraction geometry is shown in Fig. 6a. The X-ray beam illuminates the graphene/copper surface at a grazing incidence angle $\alpha_i = 0.3^\circ$. After scattering at an angle 2θ , the X-ray photons are collected by a Pilatus 300K X-ray detector covering an exit angle of 0.3° . Since the scattering plane is parallel to the surface of the sample, only the two-dimensional graphene and copper planes perpendicular to the surface contribute to the scattering. In order to measure individual Cu(110) domains, the X-ray beam size was chosen to be of approximately $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (defined by slits), *i.e.*, smaller than the typical grain size. The sample was aligned by fixing the detector at the position of the Cu(2–20) peak, *i.e.*, $q = 4\pi/\lambda \sin(2\theta/2) = 48 \text{ nm}^{-1}$, and maximizing the diffracted intensity as a function of the sample azimuthal angle ϕ as well as its horizontal position.

Once the Cu(2–20) peak intensity was maximized, X-ray scans following the radial line ($\phi = 2\theta/2$) through the graphene (10) peak towards the Cu(2–20) peak were performed. In Fig. 6b we present this radial scan. The graphene (10) peak is observed at $q = 29 \text{ nm}^{-1}$, showing it is perfectly aligned with respect to the Cu(2–20) direction. We also observed two additional X-ray peaks at a distance of $\Delta q = 7.85 \text{ nm}^{-1} = 2\pi/(0.8 \text{ nm})$ from the Cu(2–20) X-ray peak. These correspond exactly to correlation peaks due to the effect of the periodic strain (with a period of 0.8 nm, as observed in Fig. 3f and 4e) induced by the graphene layer on the copper substrate, showing that the periodic strain is also observable on the copper lattice.

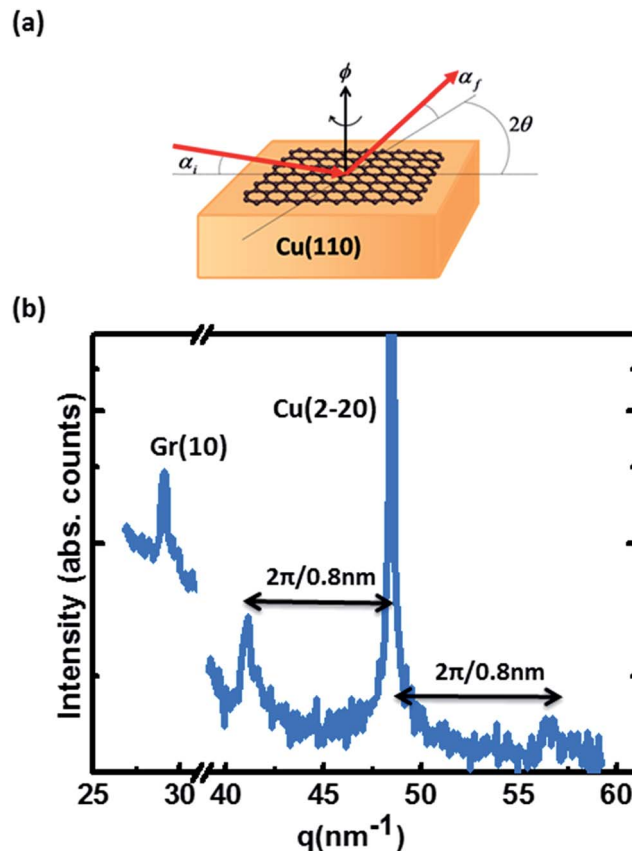


Fig. 6 (a) Grazing-incidence X-ray diffraction geometry used to infer the epitaxial orientation between graphene and Cu(110). (b) Radial scan along the Gr(10) → Cu(2–20) direction.

One must mention that a similar effect of periodic strain in graphene is also present and might be observed in the same radial scan near the graphene (10) peak. However, due to the extremely small signal to noise ratio, the graphene correlation peaks could not be detected.

These results show that not only the graphene layer formed on the Cu(110) surface is epitaxial but also that the substrate can generate small and periodic displacements of the graphene carbon atoms from their equilibrium position, thus generating the Moiré pattern. According to Newton's 3rd law, this is simply a response of the graphene film to the periodic stress imposed by the copper substrate.

Modelling of periodic graphene superstructures with static displacements

The combination of well-defined Moiré patterns and the appearance of several peaks in the STS spectra suggests an interplay between structural and electronic properties which we shall now address within the density functional theory formalism. In our model, an important ingredient is the thermal reconstruction of the copper surface underneath the graphene, a process that has been described in different contexts^{11,24,34} and which plays a prominent role during the CVD growth of our samples.²⁴ We make the reasonable assumption

that the net effect of these atomic rearrangements is to provide a periodic strain field acting on the carbon atoms. As a consequence, the C–C bonds within a supercell defined by the Moiré pattern will be distorted, following the thermal rugosity induced by the copper substrate. The detailed description of such strain field is a formidable task that is beyond the scope of the present work. Instead, we mimic its effect by randomly displacing the carbon atoms within a supercell around their equilibrium positions and in all three directions. The magnitude of the displacements is limited by a parameter that varies between zero (perfect graphene) and 0.10 Å. In all cases, we performed band structure calculations and determined the density of states, paying special attention to the convergence in the number of k points so as not to produce spurious density of state peaks.^{35,36}

To begin the discussion, we apply this model to the case in which a Moiré pattern produces a hexagonal supercell with parameter $a = 23.76$ Å. The structural models, band structures and corresponding density of states are shown in Fig. 7a–c, respectively, for three values of the displacement magnitude parameter $\Delta = 0.00$ Å, 0.05 Å and 0.09 Å. Important features are clearly verified in the results. First, for $\Delta = 0.05$ Å, it is possible to see in the density of states diagram the emergence of the phenomenology observed in our experiments. Second, at least one peak in the density of states may be easily ascribed to the combined effect of zone folding (due to the superlattice cell) and the atomic distortions. Indeed, at an energy around ± 0.5 eV the bands fold at the M point, which, by itself, does not introduce any characteristics in the density of states, as seen in the plots for $\Delta = 0.00$ Å. However, for values of Δ different from zero, a small gap opens up at this point at around this energy value, and the bands approach the M point with reduced slopes, which contributes to an increase in the density of states. Also, there is a definite tendency towards gap opening at the K point with larger distortions, as can be seen in the band structure for $\Delta = 0.09$ Å (Fig. 7b).

These conclusions are not restricted to hexagonal supercells. To represent more realistically the nearly rectangular Moiré patterns observed in the experiments, we built graphene supercells as illustrated in Fig. 8a and b (side and top views), in which the same distortion scheme previously described was applied. The presence of the copper substrate in the figure is only schematic – by adding it to the figure we aim to emphasize the connection of the graphene-only calculation with the experimental system in which the distorted copper lattice is responsible for the perturbed C–C bonds in the periodic fashion dictated by the Moiré pattern. We considered four structures corresponding, respectively, to four values of the parameter $\Delta = 0.00$ Å, 0.01 Å, 0.05 Å and 0.10 Å. The supercells with $\Delta \neq 0.00$ Å are slightly strained (4.35% and -0.60% in the armchair and zigzag directions, respectively) to make them commensurate with the copper substrate (not explicitly taken into account in the calculation).

The corresponding density of states are shown in Fig. 8c–f, while two examples of band structures ($\Delta = 0.00$ Å and $\Delta = 0.05$ Å) are shown in Fig. 8g in the left and right panels, respectively. Again, we see the emergence of the experimental

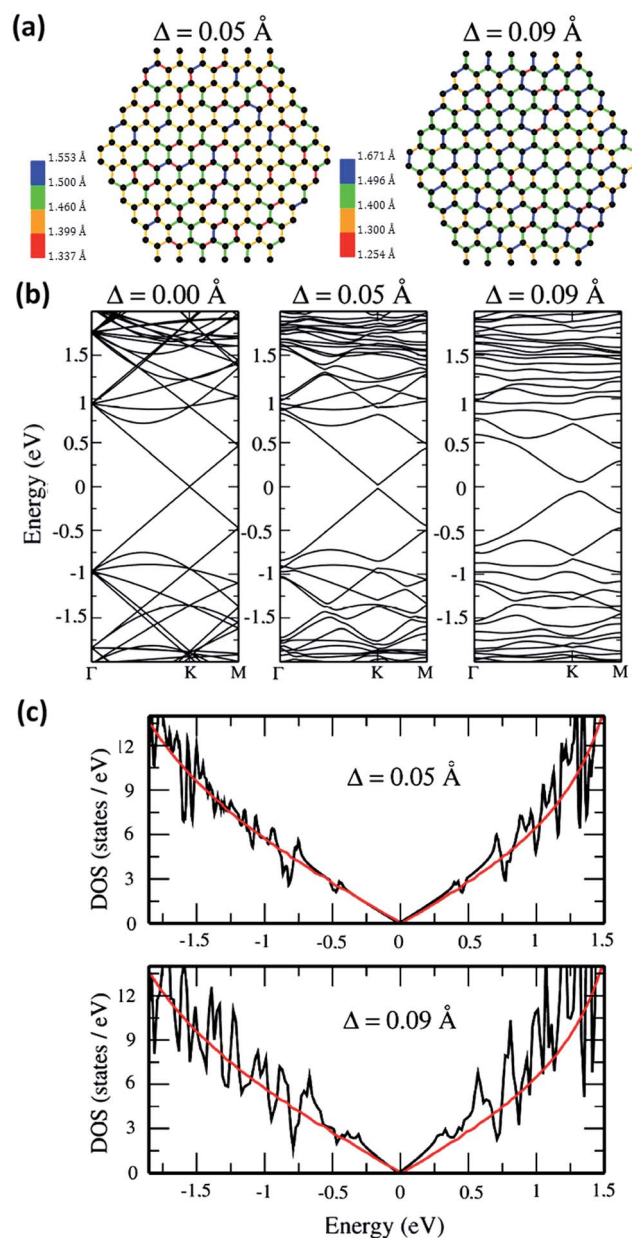


Fig. 7 (a) Distorted ($\Delta = 0.05$ Å and $\Delta = 0.09$ Å) structural models for graphene supercells with bond lengths indicated by the color scale. The structural models of graphene supercells were generated using Visual Molecular Dynamics (VMD 1.9.2)³⁷ with the TopoTools plugin.³⁸ (b) Band structures and (c) density of states for perfect graphene ($\Delta = 0.00$ Å) in red lines and the structural models shown in (a) in black lines.

phenomenology, which becomes quite evident for the most distorted structure (Fig. 8f). We mention that the absence of the Moiré pattern in some experimental images indicates a smaller coupling between graphene and copper, which prevents our distortion model to be applied to these samples. In these cases, we expect a minute influence of copper atoms on graphene, justifying the absence of additional peaks in STS spectra.

This theoretical analysis leads us to conclude that the interplay between homogeneous and periodic strain is a crucial ingredient to understand the electronic properties of graphene.

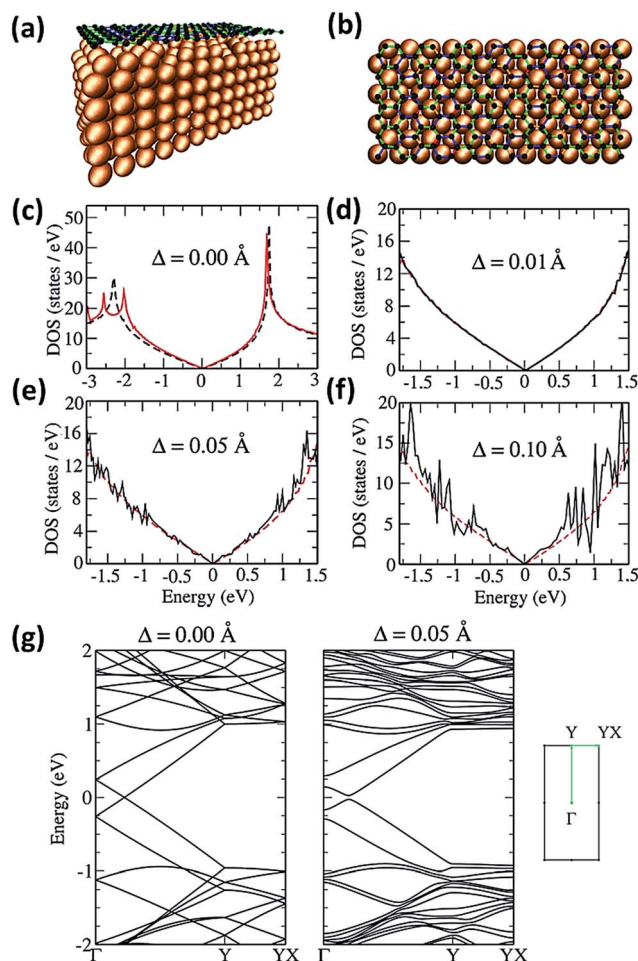


Fig. 8 (a, b) Two views of the structural model for a graphene supercell with $\Delta = 0.10$ Å. The underlying copper substrate is schematically shown for visualization purposes. The distortions of the C–C bonds are indicated by the same color scale as in Fig. 7. (c–f) Density of states (black lines) of the graphene rectangular supercells with four values of parameters: $\Delta = 0.00$ Å (perfect graphene, unstrained supercell), $\Delta = 0.01$ Å, 0.05 Å and 0.10 Å, respectively. The distortion scheme ($\Delta \neq 0.00$ Å) is applied to a slightly strained supercell (see text), whose density of states is shown as a reference in red lines in all plots. (g) Band structures corresponding to the strained rectangular supercell with $\Delta = 0.00$ Å and $\Delta = 0.05$ Å (left and right panels, respectively).

Microscopy measurements are not appropriate experimental techniques for the quantification of inter-atomic distances and/or displacements. The use of other structure determination techniques such as X-ray or electron diffraction is therefore essential for the prediction of the electronic properties of graphene interacting with different substrates.

Conclusions

We employed a combination of techniques to investigate the electronic properties of epitaxial graphene on a copper substrate. STM was used to locate different graphene domains, to detect the appearance of Moiré patterns and to qualitatively probe the degree of coupling with the substrate. Through STS

spectra, we were able to characterize the electronic properties in distinct regions of our sample, showing that in Moiré domains the larger coupling led to the appearance of peaks in the LDOS, whereas in the decoupled regions the LDOS assumed the linear-shaped curve characteristic of isolated graphene.

The theoretical analysis of STS spectra showed that the presence of periodic peaks in the electronic density of states is a consequence of the periodic strain present in graphene and imposed by the substrate. We have directly shown that graphene is very sensitive to the underlying substrate and that a Moiré pattern can completely change its electronic properties. This knowledge, together with the understanding of the behavior of the system graphene/substrate under ambient conditions, is essential for future applications, especially in the design of nanodevices.

Acknowledgements

The authors acknowledge experimental support by the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS). Financial support was provided by Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT NanoCarbono). We also acknowledge additional funding by CNPq, CAPES and FAPEMIG and computational support from LCC-Cenapad-UFMG and Cesup-UFRGS.

Notes and references

- 1 A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 183.
- 2 A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 109.
- 3 K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab and K. A. Kim, *Nature*, 2012, **490**, 192.
- 4 K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, **102**, 10451.
- 5 W. A. de Herr, C. Berger, M. Ruan, M. Sprinkle, X. Li, Y. Hu, B. Zhang, J. Hankinson and E. Conrad, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2011, **108**, 16900.
- 6 A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 30.
- 7 S. J. Chae, F. Gunes, F. K. K. Kim, E. S. Kim, G. H. Han, S. M. Kim, H. Shin, S. Yoon, J. Choi, M. H. Park, C. W. Yang, D. Pribat and Y. H. Lee, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 2328.
- 8 X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Science*, 2009, **324**, 1312.
- 9 J. M. Wofford, S. Nie, K. F. McCarty, N. C. Bartelt and O. D. Dubon, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 4890.
- 10 A. T. Murdock, A. Koos, T. Ben Britton, L. Houben, T. Batten, T. Zhang, A. J. Wilkinson, R. E. Dunin-Borkowski, C. E. Lekka and N. Grobert, *ACS Nano*, 2013, **7**, 1351.
- 11 E. Meca, J. Lowengrub, H. Kim, C. Mattevi and V. B. Shenoy, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 5692.
- 12 G. W. Wang, Q. Zhang, T. Lunkenbein, A. Klein-Hoffmann, M. Kurnatowska, M. Plodinec, Q. Li, L. Chi, R. Schloegl and M. G. Willinger, *ACS Nano*, 2015, **9**, 1506.

- 13 J. Tian, H. Cao, W. Wu, Q. Yu, N. P. Guisinger and Y. P. Chen, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 3893.
- 14 G. Li, A. Luican and E. Y. Andrei, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 176804.
- 15 E. Sutter, D. P. Acharya, J. T. Sadowski and P. Sutter, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 133101.
- 16 V. W. Brar, Y. Zhang, Y. Yayon, T. Ohta, J. L. McChesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, K. Horn and M. F. Crommie, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 122102.
- 17 L. Gao, J. R. Guest and N. P. Guisinger, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 3512.
- 18 I. Jeon, H. Yang, S. H. Lee, J. Heo, D. H. Seo, J. Shin, U. I. Chung, Z. G. Kim, H. J. Chung and S. Seo, *ACS Nano*, 2011, **5**, 1915.
- 19 Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, C. Girit, Y. Yayon, M. Panlasigui, A. Zettl and M. F. Crommie, *Nat. Phys.*, 2008, **4**, 627.
- 20 N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. Castro Neto and M. F. Crommie, *Science*, 2010, **329**, 544.
- 21 Y. Jin, B. Hu, Z. Wei, Z. Luo, D. Wei, Y. Xi, Y. Zhang and Y. Liu, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 16208.
- 22 Y. Wu, Y. Hao, H. Y. Jeong, Z. Lee, S. Chen, W. Jiang, Q. Wu, R. D. Piner, J. Kang and R. S. Rouff, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 6744.
- 23 J. D. Wood, S. W. Schmucker, A. S. Lyons, E. Pop and J. W. Lyding, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 4547.
- 24 T. H. R. Cunha, J. Ek-Weis, R. G. Lacerda and A. S. Ferlauto, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105**, 073104.
- 25 P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864.
- 26 W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133.
- 27 D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.*, 1997, **65**, 453.
- 28 J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**, 2745.
- 29 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- 30 N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1991, **43**, 1993.
- 31 L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.*, 1982, **48**, 1425.
- 32 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1976, **13**, 5188.
- 33 C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, Oxford University Press, Oxford, 2007.
- 34 L. Guillemot and K. Bobrov, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, **83**, 075409.
- 35 M. Farjam and H. Rafii-Tabar, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **80**, 167401.
- 36 G. Gui, J. Li and J. Zhong, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **80**, 167402.
- 37 W. Humphrey, A. Dalke and K. Schulten, *J. Mol. Graphics*, 1996, **14**, 33.
- 38 A. Kohlmeyer, *TopoTools: Release 1.6 with CHARMM export in topogromacs [Data set]*, Zenodo, 2016, DOI: 10.5281/zenodo.50249.

REFERÊNCIAS

1. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183-191.
2. Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109-162.
3. Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A roadmap for graphene. *Nature.* **2012**, *490*, 192–200.
4. Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *PNAS.* **2005**, *102*, 10451–10453.
5. de Herr, W. A.; Berger, C.; Ruan, M.; Sprinkle, M.; Li, X.; Hu, Y.; Zhang, B.; Hankinson, J.; Conrad, E. Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS).* **2011**, *108*, 16900-16905.
6. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* **2008**, *9*, 30-35.
7. Chae, S. J.; Gunes, F.; Kim, K. K.; Kim, E. S.; Han, G. H.; Kim, S. M.; Shin, H.; Yoon, S.; Choi, J.; Park, M. H.; Yang, C. W.; Pribat, D.; Lee, Y. H. Synthesis of large-area graphene layers on polynickel substrate by chemical vapor deposition: wrinkle formation. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2328–2333.
8. Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science.* **2009**, *324*, 1312–1314.
9. Wofford, J. M.; Nie, S.; McCarty, K. F.; Bartelt, N. C.; Dubon, O. D. Graphene islands on Cu foils: the interplay between shape, orientation, and defects. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4890–4896.
10. Murdock, A. T.; Koos, A.; Ben Britton, T.; Houben, L.; Batten, T.; Zhang, T.; Wilkinson, A. J.; Dunin-Borkowski, R. E.; Lekka, C. E.; Grobert, N. Controlling the orientation, edge geometry, and thickness of chemical vapor deposition graphene. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1351–1359.
11. Meca, E.; Lowengrub, J.; Kim, H.; Mattevi, C.; Shenoy, V. B. Epitaxial Graphene Growth and Shape Dynamics on Copper: Phase-Field Modeling and Experiments. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5692–5697.

- 12.** Wang, Z.-J., G. W.; Zhang, Q.; Lunkenbein, T.; Klein-Hoffmann, A.; Kurnatowska, M.; Plodinec, M.; Li, Q.; Chi, L.; Schloegl, R.; Willinger, M.-G. Direct observation of graphene growth and associated copper substrate dynamics by in situ scanning electron microscopy. *ACS Nano*. **2015**, 9, 1506-1519.
- 13.** Tian, J.; Cao, H. Wu, W.; Yu, Q.; Guisinger, N. P.; Chen, Y. P. Graphene induced surface reconstruction of Cu. *Nano Lett.* **2012**, 12, 3893-3899.
- 14.** Li, G.; Luican, A.; Andrei, E. Y. Scanning tunneling spectroscopy of graphene on graphite. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 176804.
- 15.** Sutter, E.; Acharya, D. P.; Sadowski, J. T., Sutter, P. Scanning tunneling microscopy on epitaxial bilayer graphene on ruthenium (0001). *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 133101.
- 16.** Brar, V. W.; Zhang, Y.; Yayon, Y.; Ohta, T.; McChesney, J. L.; Bostwick, A.; Rotenberg, E.; Horn, K.; Crommie, M. F. Scanning tunneling spectroscopy of inhomogeneous electronic structure in monolayer and bilayer graphene on SiC. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 122102.
- 17.** Levy, N.; Burke, S. A.; Meaker, K. L.; Panlasigui, M.; Zettl, A.; Guinea, F.; Castro Neto, A. H.; Crommie; M. F. Strain-induced pseudo-magnetic fields greater than 300 Tesla in graphene nanobubbles. *Science*. **2010**, 329, 544-547.
- 18.** Gao, L.; Guest, J. R.; Guisinger, N. P. Epitaxial graphene on Cu(111). *Nano Lett.* **2010**, 10, 3512-3516.
- 19.** Jeon, I.; Yang, H.; Lee, S.-H.; Heo, J.; Seo, D. H.; Shin, J.; Chung, U.-I.; Kim, Z. G.; Chung, H.-J.; Seo, S. Passivation of metal surface states: microscopic origin for uniform monolayer graphene by low temperature chemical vapor deposition. *ACS Nano*. **2011**, 5, 1915-1920.
- 20.** Zhang, Y.; Brar, V. W.; Wang, F.; Girit, C.; Yayon, Y.; Panlasigui, M.; Zettl, A.; Crommie, M. F. Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene. *Nat. Phys.* **2008**, 4, 627-630.
- 21.** Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. **2004**, 306, 666-669.
- 22.** Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*. **2005**, 102, 10451-10453.
- 23.** "The 2010 Nobel Prize in Physics - Press Release". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Web. 22 Dec 2015.
<http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/press.html>,
<http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf>
- 24.** Van Bommel, A.; Crombeen, J.; Van Tooren, A. LEED and Auger observations of the SiC(0001) surface. *Surface Science*. **1975**, 48, 463-472.
- 25.** Basov, D. N.; Fogler, M. M.; Lanzara, A.; Feng Wang; Yuanbo Zhang. Colloquium: Graphene spectroscopy. *Reviews of Modern Physics*. **2014**, 86, 959-994.

- 26.** Castro Neto, A. H. Escola de altos estudos - CAPES. Física do grafeno: aspectos básicos e avançados. Graphene research center - National University of Singapore/ Boston University. Programa de Pós-Graduação em física DF/UFMG. (Vídeo aulas)
- 27.** Castro Neto, A. H. Les houches notes on graphene. **2010**.
Web.29Dec2015. <arxiv.org/pdf/1004.3682. >
- 28.** Zhu S.; Stroschio, J. A.; Li, T. Programmable extreme pseudomagnetic fields in graphene by a uniaxial stretch. *Physical Review Letters*. **2015**, 115 245501-1 - 245501-5.
- 29.** Ballentine, L. E. Quantum mechanics: a modern development. World Scientific. **1998**, 1ed.
- 30.** Julian Chen, C. Introduction to scanning tunneling microscopy. Oxford science publications. Oxford University Press. **2008**, 2ed.
- 31.** "STM Physical backgrounds - Tunneling Effect"
Web.29Dec2015 <www.ntmdt.com/spm-basics/view/tunneling-effect>
- 32.** Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch.; Weibel, E. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys Lett*. **1982**, 40, 178-180.
- 33.** "Press Release: The 1986 Nobel Prize in Physics". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Web.18Dec2015.
<http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.html>
- 34.** Binnig, G.; Rohrer, h.; Gerber, Ch.; Weibel, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett*. **1982**, 49, 57-61.
- 35.** Gottlieb, A. D.; Wesoloski, L. Bardeen's tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy: a technical guide to the traditional interpretation. *Nanotechnology*, **2016**, 17, R57–R65.
- 36.** Lounis, S. Theory of scanning tunneling microscopy. **2014**.
Web. 06Mar2017 < arxiv.org/pdf/1404.0961v1.pdf>
- 37.** Reihl, B., Gimzewski, J. K., Nicholls, J. M.; Tosatti, E. Unoccupied electronic states of graphite as probed by inverse-photoemission and tunneling spectroscopy. *Phys. Rev.* **1986**, B33, 5770.
- 38.** Oliveira Jr., M. H.; Schumann, T.; Fromm, F.; Koch, R.; Ostler, M.; Ramsteiner, M.; Seyller, T.; Lopes, J. M. J.; Riechert, H. Formation of high-quality quasi-free-standing bilayer graphene on SiC(0001) by oxygen intercalation upon annealing air. *Carbon*. **2013**, 52, 83-89.
- 39.** Als Nielsen, J.; McMorrow. D. Elementes of modern x-ray physics. Wiley. **2011**, 2ed.
- 40.** Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H.; Song, Y.; Kim, Y.; Kim, K. S.; Özyilmaz, B.; Ahn, J.; Hong, B. H.; Iijima, S. Roll-to-roll production of 30-in. graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotech*. **2010**, 5, 574–578.
- 41.** Lockhart de la Rosa, C. J.; Sun, J.; Lindvall, N.; Cole, M. T.; Nam, Y.; Löffler, M.; Olsson, E.; Teo, K. B. K.; Yurgens, A. Frame assisted H₂O electrolysis induced H₂ bubbling transfer of large area graphene grown by chemical vapor deposition on Cu. *Appl. Phys. Lett*. **2013**, 102, 022101.

- 42.** Cunha, T. H. R. Chemical vapor deposition of graphene at very low pressures. **2014**. Tese de doutorado.
- 43.** "Minot Research Group Wiki." Web 29Dec2015
<<http://www.science.oregonstate.edu/~minote/wiki/doku.php?id=start>>
- 44.** Cunha, T. H. R.; Ek-Weis, J.; Lacerda, R. G.; Ferlauto, A. S. Graphene chemical vapor deposition at very low pressure: The impact of substrate surface self-diffusion in domain shape. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105, 073104.
- 45.** Magnuson, C. W.; Kong, X.; Ji, H.; Tan, C.; Li, H.; Piner, R.; Ventrice Jr., C. A.; Ruoff, R. S. Copper oxide as a "self-cleaning" substrate for graphene growth. *Journal of Materials Research.* **2014**, 29, 403-409.
- 46.** Matos, M. J. S. Estudo das interações de van der Waals no contexto da teoria do funcional da densidade e aplicações em nanoestruturas. **2009**. Dissertação de mestrado.
- 47.** Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- 48.** Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **1965**. *Phys. Rev.* 140, A1133.
- 49.** Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual Molecular Dynamics. **1996**. *J. Mol. Graphics.* 14, 33.
- 50.** Kohlmeyer, A. TopoTools: Release 1.6 with CHARMM export in topogromacs [Data Set], Zenodo, DOI: 10.5281/zenodo.50249.