

**ESTUDO TEÓRICO DE BICAMADA DE GRAFENO EM
SUPERFÍCIE CU(111)**

EVERSON DOS SANTOS SOUZA

**ESTUDO TEÓRICO DE BICAMADA DE GRAFENO EM
SUPERFÍCIE CU(111)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
-Graduação em Física do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Federal do Espírito
Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Física, na área de con-
centração de Física da Matéria Condensada

ORIENTADOR: WANDERLÃ LUIS SCOPEL

Vitória
Setembro de 2014

© 2014, Everson dos Santos Souza.
Todos os direitos reservados.

dos Santos Souza, Everson

D1234p Estudo Teórico de Bicamada de Grafeno em Superfície
Cu(111) / Everson dos Santos Souza. — Vitória, 2014
xiv, 112 f. : il. ; 29cm

Dissertação (mestrado) — Universidade Federal do
Espírito Santo

Orientador: Wanderlã Luis Scopel

1. — Dissertações. 2. — Dissertações. I. Orientador.
II. Título.

CDU 000.0*00.00

EVERSON DOS SANTOS SOUZA

**ESTUDO TEÓRICO DE BICAMADA DE GRAFENO EM
SUPERFÍCIE CU(111)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Apresentada em 30 de setembro de 2014

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Wanderlâ Luis Scopel
Universidade Federal do Espírito Santo
(Orientador)

Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi
Universidade Federal do Espírito Santo

*A todos aqueles que compartilham comigo
essa aventura de possibilidades surpreendentes que é a vida.*

Agradecimentos

"Voici mon secret. Il est très simple: on ne voit bien qu'avec le coeur.

L'essentiel est invisible pour les yeux."

Le Petit Prince, Antoine de Saint-Exupéry.

Em primeiro lugar quero agradecer a voz silenciosa que nos dá *o sopro de vida*, essa coisa misteriosa e sutil que *alimenta a força criativa* que nos move e que permite ao ser humano realizar tudo *em seu devido tempo*.

Quero agradecer a todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho...

() ... *Fjögur píanó**

Ao professor Antônio Canal Neto, por contribuir com minha formação através de trabalhos de iniciação científica no período de graduação.

Ao professor Wanderlã Luis Scopel, pela amizade e por ter me guiado nesse caminho de mapeamentos importantes que leva da simulação à realidade, me ajudando a brincar de pensar e me mostrando novas maneiras de ver as coisas.

Ao professor Jair Checon pela colaboração científica e todas as contribuições.

Ao Wendel Silva Paz, pelo apoio, amizade e por ter me ajudado a dar os primeiros passos na realização deste trabalho (*gracias compañero*). Ao Fábio Arthur, Moacir, Gustavo, Alan e Cássio pelo convívio, pela amizade, e todas as reflexões sobre Física e sobre a Vida.

Ao secretário da pós-graduação, José Carlos, por ser sempre atencioso e prestativo em auxiliar nas questões 'burocráticas'.

À minha irmã Eliane, pela amizade e apoio incondicional ao longo da vida. À minha mãe Eloá, por sustentar o vínculo cósmico que me uniu a vida, por respeitar minhas escolhas e por apoiar a minha caminhada e este trabalho mesmo não sabendo qual o seu significado.

Quero agradecer ao CENAPAD-SP pelo tempo computacional disponibilizado e a CAPES pelo apoio fornecido por meio de 2 anos de bolsa de pesquisa.

* *Fjögur píanó* é uma música da banda islandesa Sigur Rós.

“I don’t believe there would be any science at all without intuition”

(Rita Levi-Montalcini [1909-2012])

Resumo

Neste trabalho, a estabilidade energética, propriedades eletrônicas e estruturais de camadas de grafeno adsorvidas em superfície Cu(111) foram examinadas através de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Nós examinamos a adsorção em superfície Cu(111) de (i) monocamada de grafeno sem defeitos (G) e bicamada de grafeno sem defeitos (BLG), (ii) bicamada de grafeno com defeito substitucional de átomo de Co. Em (i) foram consideradas três diferentes possíveis configurações para formação das interfaces. A partir de nossos resultados foi encontrado que a formação das interfaces G/Cu(111) e BLG/Cu(111) são processos exotérmicos, com energia de adsorção de $35,3 \text{ meV}/\text{Å}^2$ e $39,2 \text{ meV}/\text{Å}^2$ para as configurações mais estáveis, respectivamente. Além disso, nós encontramos para bicamada de grafeno em Cu(111) uma distância de equilíbrio entre o metal e a camada de grafeno interfacial de $2,89 \text{ Å}$, idêntico ao valor para monocamada. Assim, estes resultados indicam que a adsorção de G e BLG em Cu(111) é guiada por uma adsorção física. Além disso, a formação das interfaces G/Cu(111) e BLG/Cu(111) dá origem a flutuações de densidade de carga e a monocamada e bicamada de grafeno em Cu(111) são n -dopadas. Conforme verificado por análise de Bader, existe uma transferência de carga da superfície de cobre para G e para BLG de $0,0062 \text{ e}/\text{Å}^2$ e $0,0058 \text{ e}/\text{Å}^2$, respectivamente. Em (ii) estudou-se inicialmente defeitos substitucionais de átomos de Co na camada superior da BLG em dois sítios atômicos diferentes (sistemas BLG-Co α e BLG-Co β), sem a presença do substrato de metal. Neste caso, nossos resultados tem indicado que existe um momento magnético total não-nulo nos sistemas BLG-Co α e BLG-Co β . Em seguida, considerando a adsorção do sistema BLG-Co β na superfície Cu(111), nós encontramos que a formação da interface BLG-Co β /Cu(111) é um processo exotérmico, com energia de adsorção de $40,1 \text{ meV}/\text{Å}^2$. Apesar de não existir ligação química na interface grafeno-metal ou aumento significativo da energia de adsorção, o momento magnético total do sistema BLG-Co β é extinto quando adsorvido no substrato de cobre, devido principalmente à transferência de carga do Cu(111) para BLG-Co β .

Palavras-chave: Bicamada de grafeno, superfície Cu(111), Co, momento magnético, DFT.

Abstract

In this work, the energetic stability, electronic, and structural properties of graphene sheets adsorbed on Cu(111) surface have been examined through first principle calculations based on density functional theory (DFT). We have considered the adsorption on Cu(111) surface of (i) defect-free monolayer graphene (G) and defect-free bilayer graphene (BLG), (ii) bilayer graphene with substitutional defects of the Co atom. In (i) we have considered three different possible configurations for formation of interfaces. We find that the formation of G/Cu(111) and BLG/Cu(111) are exothermic processes, with adsorption energy of the 35.3 meV/Å² and 39.2 meV/Å² on the most stable configurations, respectively. Moreover, we find to bilayer graphene an equilibrium distance between metal and interfacial graphene layer of 2.89 Å, identical to the value for the monolayer. Thus, this results have been indicated that the adsorption of G and BLG on Cu(111) are guided by a weak physisorption. Additionally, the formation of G/Cu(111) and BLG/Cu(111) interfaces gives rise to the charge density fluctuations and G and BLG on Cu(111) are *n*-type doped. As verified by Bader analysis, there exist a charge transfer from copper surface for G and BLG of the 0.0062 e and 0.0058 e/Å², respectively. In (ii) we studied substitutional defects of the Co atom in the topsheet of BLG in two different atomic sites (BLG-Co α and BLG-Co β systems), without the presence of the metal substrate. In this case, our results have indicated that there is a non-zero total magnetic moment in BLG-Co α and BLG-Co β systems. Also, considering adsorption of BLG-Co β on Cu(111) surface, we find that the formation of BLG-Co β /Cu(111) is an exothermic process, with adsorption energy of the 40.1 meV/Å². Even though, we not find chemical bond on graphene-metal interface or significant increase of adsorption energy, the total magnetic moment of BLG-Co β system is quenched when adsorbed on copper substrate, due to predominant the charge transfer from Cu substrate for BLG-Co β .

Keywords: Bilayer graphene, Cu(111) surface, Co, magnetic moment, DFT.

Lista de Figuras

2.1	Formas alotrópicas do carbono	3
2.2	Transistor de bicamada de grafeno	6
2.3	Rede cristalina no espaço real e zona de Brillouin do grafeno	7
2.4	Estrutura eletrônica do grafeno	10
2.5	Observação de abertura de gap em monocamada de grafeno	11
2.6	Bicamada de grafeno com empilhamento AA e AB	13
2.7	Estrutura Eletrônica de bicamada de grafeno	15
2.8	Dispersão de baixa energia de monocamada e bicamada de grafeno	16
2.9	Descrição experimental da estrutura eletrônica de bicamada de grafeno	17
2.10	Controlando a estrutura eletrônica de bicamada de grafeno	17
2.11	Observação direta de um bandgap amplamente ajustável em bicamada de grafeno	18
2.12	Formação de Bicamada de grafeno sobre substrato de Cobre	20
2.13	Dispositivo utilizado para as medições de transporte eletrônico em bicamada de grafeno	20
2.14	Desenho esquemático do crescimento de bicamada de grafeno em Cobre	21
2.15	Estrutura de adsorção para grafeno em Ni(111) determinado por LEED-I(v)	22
2.16	Espectro ARPES de grafeno sobre Ni(111)	23
2.17	Mapa de estrutura de bandas obtida por meio de micro-ARPES para monocamada e bicamada de grafeno epitaxial em Ru(0001)	24
2.18	Espectro de monocamada de grafeno em Pt(111)	25
2.19	Esquema da transferência de grafeno crescido em substrato de cobre para um outro substrato alvo	26
3.1	Figura ilustrativa de um sistema de coordenadas	31
3.2	Esquema de autoconsistência	40
3.3	pseudofunção e pseudopotencial	45
4.1	Estrutura atômica otimizada da superfície Cu(111)	48
4.2	Configurações de adsorção de monocamada de grafeno em Cu(111)	50
4.3	Configurações de adsorção de bicamada de grafeno em Cu(111)	53

4.4	Varição dos parâmetros estruturais d_{Gr-Gr} e $d_{Gr-Cu(111)}$ em relação à energia de adsorção por área da interface ($E_{ads/A}$) para as configurações de adsorção de bicamada de grafeno em superfície Cu(111)	55
4.5	Estrutura atômica otimizada da configuração energeticamente mais favorável de monocamada e bicamada de grafeno adsorvida em Cu(111)	56
4.6	Varição da densidade de carga eletrônica $\Delta\rho$ pela formação da interface Gr/Cu(111)	62
4.7	Varição da densidade de carga eletrônica $\Delta\rho$ pela formação da interface BLG/Cu(111)	63
4.8	Varição da densidade de carga eletrônica $\Delta\rho(z)$ pela formação da interface Gr/Cu(111)	64
4.9	Varição da densidade de carga eletrônica $\Delta\rho(z)$ pela formação da interface BLG/Cu(111)	65
4.10	Desenho esquemático representando a transferência de carga nas heteroestruturas Gr/Cu(111) e BLG/Cu(111)	66
4.11	PDOS da monocamada de grafeno adsorvida em Cu(111)	68
4.12	PDOS da bicamada de grafeno adsorvida em Cu(111)	68
4.13	Estrutura atômica otimizada de bicamada de grafeno com impureza substitucional de cobalto no sítio α e β)	71
4.14	Visão local da estrutura atômica otimizada de bicamada de grafeno com Co no sítio α e β	72
4.15	Distribuição da densidade de spin para o sistema BLG-Co- α	74
4.16	Distribuição da densidade de spin para o sistema BLG-Co- β	75
4.17	Momento magnético para o átomo de cobalto em diferentes estruturas	77
4.18	DOS dos sistema BLG-Co- α e BLG-Co- β	77
4.19	PDOS dos sistemas BLG-Co- α e BLG-Co- β sobre os átomos de Carbono e sobre o átomo de cobalto	78
4.20	Estrutura atômica otimizada do sistema BLG-Co- β /Cu(111)	79
4.21	Estrutura atômica otimizada do sistema BLG-Co- β /Cu(111)	79
4.22	Visão local da estrutura atômica otimizada dos sistemas BLG-Co- β /Cu(111), BLG-Co- β e BLG/Cu(111)	81
4.23	Varição da densidade de carga eletrônica $\Delta\rho$ pela formação da interface BLG-Co- β /Cu(111)	83
4.24	Densidade de estados total para o sistema BLG-Co- β ^(+e) e BLG-Co- β	84
4.25	PDOS BLG-Co- β /Cu(111)	86
A.1	Convergência da energia de corte para funções de onda	108
A.2	Convergência da malha de pontos-k ($M \times M \times M$)	109
A.3	Parâmetro de rede otimizado para o Cobre metálico	110
A.4	Estrutura de bandas para o cobre metálico	111
A.5	Zona de Brillouin de uma rede cúbica de face centrada	111

Lista de Tabelas

2.1	Propriedades de monocamada de grafeno sobre diferentes superfícies de metais	29
4.1	Propriedades estruturais e de estabilidade energética da superfície Cu(111)	48
4.2	Propriedades estruturais e de estabilidade energética para diferentes configurações de adsorção de monocamada de grafeno sobre superfície Cu(111)	51
4.3	Propriedades estruturais e de estabilidade energética para diferentes configurações de adsorção de bicamada de grafeno sobre superfície Cu(111)	54
4.4	Propriedades estruturais e energia de adsorção para monocamada e bicamada de grafeno em superfície Cu(111)	57
4.5	Funções trabalho para os sistemas investigados	60
4.6	Análise de carga Bader para as interfaces Gr/Cu(111) e BLG/Cu(111)	66
4.7	Momento magnético total (M_{tot}^{vac}) e energia de formação (E_f^{vac}) para monocamada e bicamada de grafeno com vacância	70
4.8	Propriedades estruturais, energia de ligação e momento magnético para os sistemas BLG-Co- α e BLG-Co- β	73
4.9	Distribuição do momento magnético	76
4.10	Propriedades estruturais, estabilidade energética e momento magnético total para os sistemas BLG-Co- β /Cu(111), BLG-Co- β e BLG/Cu(111)	81
4.11	Distribuição do Momento Magnético	82

Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xii
1 Introdução	1
2 Estado da arte	3
2.1 Cristais Bidimensionais	3
2.2 Monocamada e Bicamada de grafeno	5
2.3 Monocamada de grafeno: Propriedades	7
2.3.1 Estrutura Cristalina	7
2.3.2 Estrutura Eletrônica	8
2.4 Bicamada de grafeno: Propriedades	12
2.4.1 Estrutura cristalina	12
2.4.2 Estrutura Eletrônica	14
2.4.3 Controlando a estrutura eletrônica de bicamada de grafeno	16
2.5 Síntese de monocamada/bicamada de grafeno	19
2.6 Monocamada/Bicamada de grafeno em superfícies de metal	22
2.6.1 Investigações Experimentais	22
2.6.2 Investigações Teóricas	27
3 Fundamentos Metodológicos	30
3.1 O problema de muitos corpos interagentes	30
3.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	34
3.2.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	35
3.2.2 As equações variacionais de Kohn-Sham	38

3.2.3	Funcionais para Exchange e Correlação	40
3.3	Método de ondas planas e Pseudopotencial	42
4	Resultados e Discussões	46
4.1	Superfície Cu(111)	47
4.2	Monocamada/Bicamada de grafeno em superfície Cu(111)	49
4.2.1	Configurações de adsorção	49
4.3	BLG/Cu(111) versus Gr/Cu(111): Propriedades gerais	56
4.3.1	Análise Fenomenológica	60
4.4	Impureza substitucional de Cobalto em Bicamada de Grafeno	69
4.5	Cobalto substitucional em Bicamada de grafeno/Cu(111)	79
5	Conclusões	88
	Referências Bibliográficas	90
	Apêndice A Modelagem Computacional	106
A.1	Detalhes computacionais	106
A.2	Testes de convergência para o cobre	107
A.2.1	Energia de corte E_{cut}	107
A.2.2	Malha de pontos-k	108
A.2.3	Parâmetro de rede	110
A.2.4	Estrutura de bandas	111
	Apêndice B Notas adicionais	112

Capítulo 1

Introdução

O grafeno (uma monocamada de grafite) é um material que tem atraído considerável atenção desde que foi obtido experimentalmente [1], por causa de suas propriedades incomuns [2] que são promissoras para muitas aplicações. Porém, apesar de suas propriedades intrigantes, monocamada de grafeno é um semimetal e, portanto, carece de um *bandgap* intrínseco. Isso limita o número de aplicações possíveis e pode exigir estratégias complexas para modificar suas propriedades de transporte e viabilizar sua aplicação em dispositivos eletrônicos reais. Por outro lado, bicamada de grafeno com empilhamento Bernal (*AB*) é uma alternativa promissora para aplicações em dispositivos eletrônicos em nanoescala (em particular, transistor de efeito de campo) por causa da possibilidade de controlar sua estrutura eletrônica de diferentes formas e ajustar o *bandgap* [3–7].

Concomitantemente, por causa de sua relevância prática para processos de produção e fabricação de dispositivos eletrônicos, investigações de heteroestruturas compostas por folhas de grafeno e diferentes substratos tem atraído atenção de muitos pesquisadores. Nesse sentido, simulações atômicas com base na Teoria do Funcional da Densidade [8,9] têm sido uma ferramenta importante, junto à investigações experimentais, porque podem fornecer uma compreensão clara das propriedades energéticas, estruturais, eletrônicas, magnéticas e de interface de heteroestruturas compostas por folhas de grafeno e outros materiais de interesse para fabricação de dispositivos eletrônicos, por exemplo, *a*-HfO₂ [10], *a*-SiO₂ [11] e também superfícies de metais de transição [12–18].

O interesse em heteroestruturas compostas por folhas de grafeno e substratos metálicos decorre, principalmente, da possibilidade de sintetizar monocamada, bicamada ou poucas camadas de grafeno sobre metais de transição por deposição de vapor químico. Além do mais, substratos de metais são utilizados como suporte em medidas de transporte eletrônico e como elétrodos em dispositivos eletrônicos. Nesse contexto, uma questão importante é compreender como folhas de grafeno interagem com o substrato metálico e como sua estrutura eletrônica é afetada pelo substrato [19,20]. Além disso, em muitas aplicações o contato de folhas de grafeno com metais determina uma série de propriedades de interface que podem ter influência em propriedades de transporte e conseqüentemente no desempenho

de dispositivos baseados nesses materiais. Em relação a possíveis aplicações, uma junção de alta qualidade entre grafeno e contatos metálicos é fundamental para criação de transistores de grafeno e depende da escolha de contatos metálicos apropriados por causa da resistência de contato [21–23].

Do ponto de vista experimental, em particular, a síntese de monocamada [24–28] e bicamada de grafeno [29–31] sobre substrato de cobre (Cu) por meio de deposição de vapor químico (do inglês *Chemical vapor deposition* CVD) tem gerado grande interesse devido ao baixo custo de produção, grande área de cobertura obtida com alta qualidade, produção escalável e fácil transferência para outros substratos. Substrato de cobre também é muito utilizado em interconexões em dispositivos eletrônicos e seu uso em conjunto com folhas de grafeno já foi foco de investigações experimentais que revelam o seu potencial para aplicações [32–34]. Além disso, a energia de adesão de monocamada grafeno sintetizada em substrato de cobre foi obtida recentemente em estudos experimentais e possibilitou o desenvolvimento de novo método de transferência para outros substratos [35]. Por outro lado, a síntese de monocamada de grafeno dopada substitucionalmente com heteroátomos têm sido realizada em substrato de cobre [36–39] e estratégia de síntese de bicamada de grafeno dopada em substrato de cobre tem sido foco de estudos experimentais recentes [40].

Nesse contexto, é fundamental compreender melhor as propriedades interfaciais de bicamada de grafeno (pura e com impurezas substitucionais) em substrato de cobre para orientar o desenvolvimento e controle de mecanismos de transferência para outros substratos e também possíveis aplicações. Entretanto, do ponto de vista fundamental, as propriedades interfaciais de bicamada de grafeno em substrato de cobre ainda não são compreendidas completamente. Além do mais, bicamada de grafeno possui estrutura eletrônica e algumas propriedades diferentes de monocamada de grafeno e, conseqüentemente, a presença do substrato de cobre pode ter efeitos distintos nesses dois sistemas. Então, é relevante se ter uma compreensão clara dessas possíveis diferenças.

Seguindo essa perspectiva, neste trabalho a estabilidade energética e propriedades estruturais, eletrônicas e de interface de bicamada de grafeno adsorvida em superfície Cu(111) [*interface BLG/Cu(111)*] foram examinadas por meio de métodos de estrutura eletrônica com base na Teoria do Funcional da Densidade. A mesma metodologia foi aplicada à monocamada de grafeno adsorvida em superfície Cu(111) [*interface Gr/Cu(111)*] e permitiu uma estudo comparativo das propriedades das duas interfaces (Gr/Cu(111) e BLG/Cu(111)) na ausência de impurezas substitucionais ou intersticiais. De forma adicional, as propriedades estruturais, energéticas e magnéticas de bicamada de grafeno com impureza substitucional de cobalto foram investigadas e também a sua adsorção em superfície Cu(111).

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos dos quais este primeiro consiste em uma introdução. O capítulo 2 consiste em uma revisão sobre o tema de estudo com o propósito de fundamentar o projeto de pesquisa realizado. O capítulo 3 consiste em fundamentos metodológicos. O capítulo 4 consiste em resultados, análises e discussões; e, finalmente, o capítulo 5 consiste em conclusões e considerações finais.

Capítulo 2

Estado da arte

"The most important lesson from the graphene story is probably this one: there is a universe of 2D crystals out there just waiting to be studied. Each one of them has its own beauty and purpose."

(A. H. Castro Neto e K. Novoselov [41])

2.1 Cristais Bidimensionais

A expressão $t = 0$ pode ser comumente utilizada para representar o instante inicial de algum processo. Porém, o ponto de partida desta revisão não se refere à uma questão temporal, mas sim uma questão de dimensionalidade. Dimensionalidade é um parâmetro importante dos cristais, tanto que um mesmo composto químico pode exibir propriedades diferentes dependendo do arranjo de sua estrutura cristalina ser unidimensional, bidimensional ou tridimensional. O carbono elementar, por exemplo, pode formar uma série de estruturas muito diferentes (ver Fig. 2.1): tridimensionais (grafite ou diamante), bidimensionais (grafeno [1]), unidimensionais (nanotubos [42]) e zero-dimensionais (fulerenos [43]). Entre essas formas alotrópicas do carbono a última a ser obtida experimentalmente foi o grafeno [1], e isso não é espantoso do ponto de vista histórico, uma vez que a existência de cristais bidimensionais foi durante muito tempo questionada.

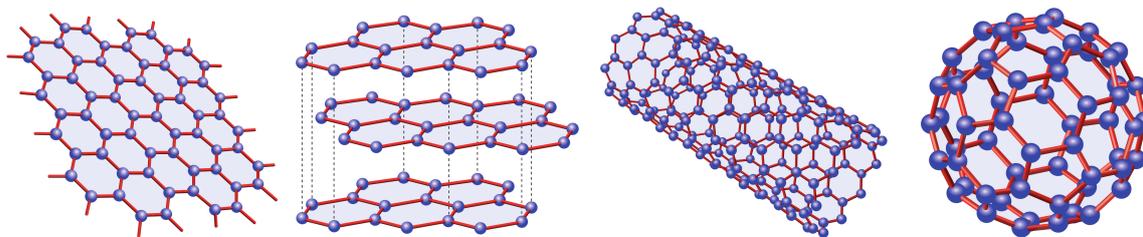


Figura 2.1. Formas alotrópicas do carbono. Da esquerda para direita: grafeno, grafite, nanotubo de carbono e furelino (C_{60}). (referência: Castro Neto, A. H et al. [44]).

A possibilidade de existência de cristais bidimensionais perfeitos em estado livre foi questionada há mais de 77 anos por Landau e Peierls que argumentaram que cristais bidimensionais (2D) eram termodinamicamente instáveis e portanto, do ponto de vista teórico, não poderiam existir [45, 46]. Nesse sentido, uma série de obras de Landau [47] e Mermin [48, 49] demonstraram a impossibilidade teórica de ordenamento de longo alcance (cristalográfico ou magnético) em redes cristalinas de baixa dimensionalidade, em qualquer temperatura finita, devido à contribuição divergente de flutuações térmicas. Essa impossibilidade teórica foi posteriormente apoiada por um grande número de observações experimentais que indicaram que estas flutuações colocam, de fato, uma restrição fundamental sobre a existência e síntese de cristais de baixa dimensionalidade¹. Por esta razão, cristais bidimensionais foram durante muito tempo conhecidos apenas como uma parte integrante de estruturas tridimensionais maiores, quando cultivados epitaxialmente em monocristais com rede cristalina correspondente. Porém, em 2004, a técnica experimental de clivagem micromecânica foi utilizada por Novoselov et al. para obtenção de uma monocamada de grafite (conhecida como grafeno) [1], um semimetal bidimensional estável em condições ambientes e com propriedades notáveis que atraiu grande atenção da comunidade científica e motivou o estudo experimental de outros cristais bidimensionais [50].

Para o caso particular do grafeno tem sido proposto que ele não é um cristal estritamente 2D. De fato, estudos de microscopia eletrônica de transmissão revelam que folhas de grafeno suspensas livremente não são perfeitamente planas, elas apresentam rugosidade microscópica intrínseca, mas ainda exibem ordem cristalina de longo alcance [51]. Essas ondulações observadas na terceira dimensão para o caso do grafeno podem aumentar a sua estabilidade termodinâmica, o que pode fornecer evidência experimental das razões sutis para a estabilidade de cristais bidimensionais como tem sido reportado teoricamente [52–54].

Atualmente a pesquisa sobre cristais bidimensionais é intensa. De forma particular, heteroestruturas compostas por monocamadas de materiais bidimensionais [55], incluindo grafeno, nitreto de boro hexagonal (h-BN), e dicalcogenetos de metais de transição [56] tais como o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) [57], disseleneto de molibdênio (MoSe_2) [58, 59], dissulfeto de tungstênio (WS_2) [60] e disseleneto de tungstênio (WSe_2) [61] têm atraído muita atenção devido às suas estruturas e propriedades únicas notáveis que são promissoras para muitas aplicações em nanotecnologia.

Como disse Novoselov no discurso do prêmio Nobel [62], brincando com o romance do inglês Edwin Abbott²: *o grafeno é um mundo bidimensional e um romance de muitas dimensões*. Neste capítulo apresenta-se uma revisão da pesquisa sobre monocamada e bicamada de grafeno. O objetivo dessa revisão é contextualizar o projeto de pesquisa desta dissertação cujos resultados são apresentados no capítulo 4.

¹Experiências em filmes finos indicam que abaixo de uma determinada espessura, os filmes tornam-se termodinamicamente instáveis (segregam ou se decompõem), a menos que constituam uma parte intrínseca de um sistema tridimensional (como quando cultivados em cima de outros materiais).

²*Flatland: A Romance of Many Dimensions* é um livro escrito em 1884 por Edwin Abbott. A história é sobre um mundo bidimensional, conhecido como Flatland, habitado por figuras geométricas.

2.2 Monocamada e Bicamada de grafeno

O grafeno, uma monocamada de grafite isolada, foi obtida experimentalmente em 2004 por um grupo de pesquisadores liderados por A. Geim e K. Novoselov³ utilizando-se uma técnica chamada de clivagem micromecânica [1]⁴. Desde então o grafeno tem atraído considerável atenção devido a suas propriedades não-usuais [2] que são promissoras para muitas aplicações. Artigos de revisão sobre as propriedades do grafeno e suas possíveis aplicações têm sido vastamente reportados na literatura [44, 64–73]. De forma particular, em monocamada de grafeno os portadores de carga são quasipartículas quirais sem massa, com dispersão linear, e portanto o transporte eletrônico é regido essencialmente pela equação de Dirac relativística.

Por outro lado, bicamada de grafeno também é de grande interesse e apresenta muitas propriedades não-usuais [67, 74, 75]. O estudo de bicamada de grafeno começou em 2006 com a publicação de três artigos descrevendo suas propriedades pela primeira vez [3, 76, 77]. Do ponto de vista teórico, McCann e Fal'ko [76] obtiveram um Hamiltoniano bidimensional para descrever a estrutura eletrônica de baixa energia de bicamada de grafeno, demonstraram que os portadores de carga correspondem a quasipartículas quirais com uma dispersão parabólica e descreveram uma seqüência incomum de níveis de Landau. Descrições experimentais foram publicadas por Ohta et al. [3], que sintetizaram bicamada de grafeno em carbetto de silício, descreveram a estrutura de bandas de baixa energia por meio de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES - do inglês *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) e demonstraram que, controlando a densidade de portadores em uma bicamada de grafeno, a ocupação de estados eletrônicos perto do nível de Fermi e a abertura de *gap* entre a banda de condução e valência pode ser manipulada. A terceira contribuição foi de Novoselov et al. [77], que mediram a condutância quantizada Hall como previsto por McCann e Fal'ko.

Bicamada de grafeno apresenta algumas propriedades físicas semelhantes à monocamada de grafeno (grande mobilidade de elétrons e estabilidade mecânica, por exemplo) e é sem dúvida ainda mais incomum do que monocamada, pois indica a presença de quasipartículas quirais massivas com dispersão parabólica em baixas energias. Em particular, bicamada de grafeno com empilhamento Bernal é um material interessante por causa da possibilidade de abertura de *gap* ajustável de até 250 meV por meio da aplicação de campo elétrico externo [4, 5], uma propriedade única e atraente para aplicações em que a capacidade de ajustar o *bandgap* é desejada como, por exemplo, transistor de efeito de campo. Essa propriedade especial de bicamada de grafeno permite a concepção de dispositivos com novas funcionalidades para aplicações e tem sido observada pela fabricação de transistores

³Pelas suas experiências inovadoras sobre o grafeno Andre Geim e Kostya Novoselov receberam o prêmio Nobel de Física de 2010 [63]

⁴No dia 15 de setembro de 2004 o artigo experimental da descoberta do grafeno foi aceito para publicação na Science, depois de ter sido diversas vezes recusado por um árbitro da Nature que considerou que o trabalho "não constituía um avanço científico suficiente" [64].

de efeito de campo (FET - do inglês *Field-Effect Transistor*) [78,79]. Na Fig. 2.2 mostra-se um exemplo de transistor de bicamada de grafeno utilizado em investigações experimentais por Miyazaki et al. [79]).

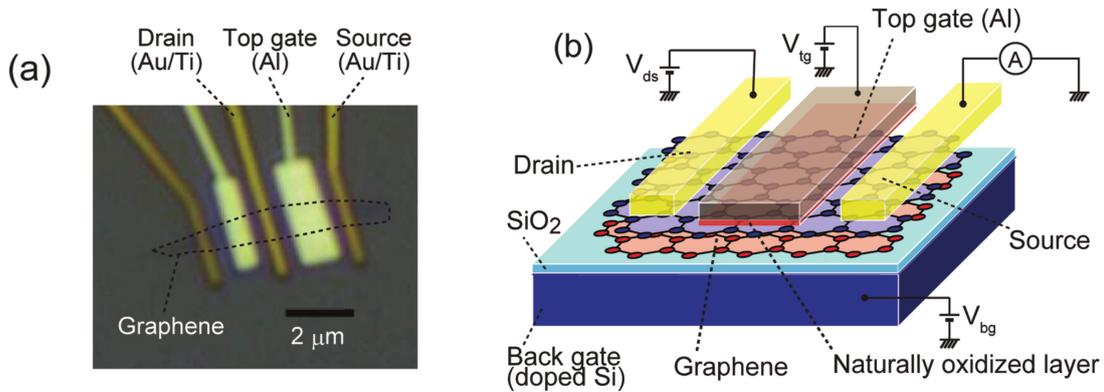


Figura 2.2. Imagem de microscópio óptico (a) e vista esquemática (b) de um transistor de bicamada de grafeno fechado com *back gate* de SiO₂/Si e *top gate* de Al. (referência: Miyazaki et al. [79]).

Nesse contexto, por causa de sua relevância prática para processos de produção e fabricação de dispositivos nanoestruturados, o interesse teórico em heteroestruturas compostas por folhas de grafeno e outros materiais é crescente. Em particular, compreender os efeitos provocados pela presença de defeitos, impurezas ou diferentes substratos nas propriedades eletrônicas, estruturais ou magnéticas de bicamada de grafeno é fundamental para orientar possíveis aplicações, uma vez que muitas aplicações desse material exige o contato com diferentes substratos (como pode ser visto, por exemplo, na Fig. 2.2) e impurezas e defeitos podem estar presentes devido a imperfeições do processo de produção. Impurezas e defeitos podem ter forte influência sobre as propriedades eletrônicas, estruturais, magnéticas, óticas e mecânicas de bicamada de grafeno e diminuir o desempenho de dispositivos baseados nesse material. Por outro lado, esses desvios e modificações podem ser úteis em algumas aplicações, uma vez que tornam possível adequar as propriedades locais de monocamada/multicamadas de grafeno para se alcançar novas funcionalidades.

Nesse sentido, simulações de estrutura eletrônica com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [8,9] têm sido uma ferramenta importante junto à investigações experimentais, porque é uma abordagem eficiente para a compreensão de aspectos fundamentais de muitos materiais nanoestruturados [80].

2.3 Monocamada de grafeno: Propriedades

2.3.1 Estrutura Cristalina

Monocamada de grafeno é constituída de átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal. Esse arranjo hexagonal de átomos de carbono pode ser decomposto em duas subredes triangulares interpenetrantes relacionadas uma com a outra por simetria de inversão. A estrutura do grafeno pode ser vista, portanto, como uma rede de Bravais triangular com base de dois átomos de carbono por célula unitária, rotulados como A e B, cada um pertencendo a uma subrede (Figura 2.3).

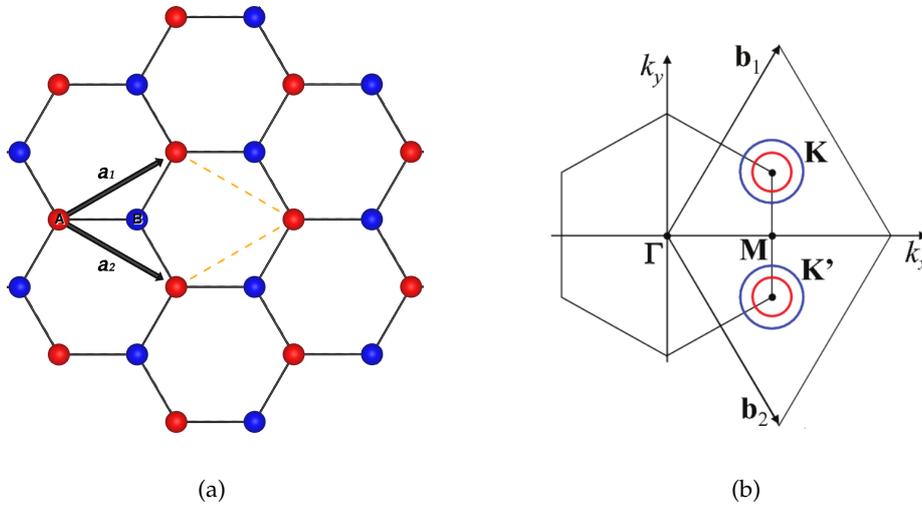


Figura 2.3. Rede cristalina no espaço real e zona de Brillouin do grafeno. (a) Rede cristalina do grafeno com os vetores de rede (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2) e a célula unitária composta de dois átomos (A e B) indicados. A área da célula unitária é $A_c = \sqrt{3}a^2/2$. (b) A zona de Brillouin do grafeno, com os vetores (\mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2) e pontos de Dirac (\mathbf{K} e \mathbf{K}') indicados.

Os vetores de rede no espaço real podem ser escritos como (coordenadas cartesianas, com definição usual dos eixos xy , ver Figura 2.3):

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1) \quad , \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1) \quad (2.1)$$

Na expressão acima $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ é o parâmetro de rede, com $a = 2,46 \text{ \AA}$. Note-se que o parâmetro de rede (a distância entre as células unitárias adjacentes) é diferente do comprimento de ligação carbono-carbono $a_{cc} = a/\sqrt{3} = 1,42 \text{ \AA}$ (distância entre os átomos de carbono adjacentes). Os correspondentes vetores no espaço recíproco são:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \quad , \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \quad (2.2)$$

Esses vetores também podem ser escritos de forma equivalente, em termos do parâmetro de rede no espaço recíproco ($a_R = 4\pi/\sqrt{3}a$) da seguinte maneira:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{a_R}{2} (1, \sqrt{3}) \quad , \quad \mathbf{b}_2 = \frac{a_R}{2} (1, -\sqrt{3}) \quad (2.3)$$

Como observar-se na Fig. 2.3 a zona de Brillouin do grafeno é um hexágono. Os seis vértices formam dois grupos inequivalentes de pontos \mathbf{K} ⁵, tradicionalmente rotulados de \mathbf{K} e \mathbf{K}' (denominados "pontos de Dirac"). Estes pontos são de grande importância para as propriedades de transporte eletrônico do grafeno, uma vez que essas propriedades são determinadas, principalmente, pela natureza do espectro eletrônico em torno desses pontos. Eles desempenham um papel semelhante ao dos pontos de alta-simetria Γ em semicondutores de gap direto como o GaAs. As posições desses pontos no espaço recíproco são dadas por:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a} \right) \quad , \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a} \right) \quad (2.4)$$

Observa-se que a rede cristalina do grafeno no espaço recíproco é rotacionada de 30° em relação à rede direta (ver Figura 2.3). É importante salientar também que a rede cristalina do grafeno é simétrica em relação à simetria de inversão espacial $(x, y) \rightarrow (-x, -y)$.

2.3.2 Estrutura Eletrônica

Como consequência da estrutura cristalina do grafeno, cada átomo de carbono está ligado aos seus três vizinhos mais próximos através de fortes ligações σ que se encontram no plano do grafeno com ângulos de 120°. Esta ligação é resultado da hibridização sp^2 de orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ para três elétrons de valência. O quarto elétron de valência está no orbital $2p_z$ que é ortogonal ao plano do grafeno. Uma fraca ligação π é formada pela sobreposição de orbitais parcialmente preenchidos $2p_z$ com outros orbitais $2p_z$ ⁶.

A estrutura eletrônica de monocamada de grafeno pode ser descrita usando a aproximação de ligação forte⁷, considerando somente a interação de vizinhos mais próximos. Uma vez que as bandas σ ligante e anti-ligante são bastante separadas em energia (> 10 eV no centro da zona de Brillouin Γ), elas podem ser desprezadas em cálculos semi-empíricos, mantendo apenas as duas bandas π restantes [67, 82, 83]. As funções de onda eletrônica de diferentes átomos na rede hexagonal se sobrepõem, no entanto, qualquer sobreposição entre orbitais $p_z(\pi)$ e orbitais s ou orbitais p_x e p_y é estritamente zero por simetria. Conseqüentemente, os elétrons p_z que formam as ligações π podem ser tratados de forma independente dos outros elétrons de valência. Dentro desta aproximação de banda π

⁵Inequivalentes no sentido de que não podem ser conectados por um vetor da rede recíproca.

⁶Para uma descrição mais detalhada (inclusive visual) desta questão no contexto de estrutura atômica e eletrônica de sólidos pode-se consultar, por exemplo, o livro de Efthimios Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids* [81] (seção 1.1.3, pág 15 à 23).

⁷A dispersão de energia dos elétrons no grafeno foi obtido pela primeira vez em 1947 por Wallace [82] dentro da aproximação de ligação forte (*tight-binding*). Deve-se observar que Wallace estava tratando do grafite. A estrutura cristalina do grafite consiste em camadas de grafeno. Por isso, o grafeno foi considerado um ponto de partida para cálculos de estrutura de bandas do grafite muito antes do grafeno ter sido obtido experimentalmente (nesse sentido, ver também Slonczewski & Weiss [83]).

é fácil descrever o espectro eletrônico do Hamiltoniano total para obter a relação de dispersão dos elétrons próximos aos pontos K/K' [44,67]:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cdot \cos \frac{k_y a}{2} + \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (2.5)$$

Na equação 2.5, $a = \sqrt{3}a_{cc}$ (com $a_{cc} = 1,42\text{\AA}$ sendo a distância carbono-carbono) e t é a integral de transferência entre os primeiros orbitais π vizinhos (energia de salto entre primeiros vizinhos mais próximos), com valores típicos entre 2,9 e 3,1 eV. Com um elétron p_z por átomo no modelo π - π^* (os outros três elétrons s , p_x , p_y preenchem a banda σ mais baixa), o sinal de menos (ramo de energia negativa) se aplica à banda de valência (π) que é totalmente ocupada, enquanto que o sinal de adição (ramo de energia positiva) se aplica à banda de condução (π^*) que é totalmente vazia. Essas bandas ocupadas e desocupadas se tocam nos pontos K, onde a dispersão se anula. Este é também o nível de energia de Fermi do grafeno intrínseco (não dopado). A dispersão de energia do grafeno obtida de acordo com a expressão 2.5 é representada na Figura 2.4(a).

Deve-se observar que uma descrição completa da estrutura de banda em grafeno também deve incluir a consideração das bandas σ , já que elas são as bandas de mais baixa energia, perto do centro da zona de Brillouin. Uma discussão sobre a sua inclusão no modelo tight-binding pode ser encontrada na referência [84]. A presença dessas bandas dentro do contexto de cálculos de primeiros princípios é apresentada na Figura 2.4(b). Apesar da maioria das propriedades de transporte de grafeno serem determinadas pela estrutura de bandas de baixa energia perto do ponto K, a descrição das bandas σ pode desempenhar papel importante no estudo de grafeno na presença de defeitos ou impurezas. Por exemplo, a descrição da banda σ pode ser importante no estudo de grafeno na presença de defeito tipo vacância de carbono, uma vez que ela também contribui para o momento magnético total do sistema, como reportado por Paz et al. [85] com base em cálculos DFT.

A estrutura de bandas apresentada na Fig 2.4 indica que o grafeno é um semimetal e portanto não possui *bandgap* intrínseco. A ausência de um *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução no grafeno pode ser vista como uma consequência da simetria entre as subredes A e B , pois a estrutura de bandas do grafeno é sensível à simetria da estrutura. Se a estrutura hexagonal é composta de elementos não equivalentes, a simetria é quebrada, resultando na formação de *bandgap* entre os estados π e π^* . Por exemplo, em monocamada de nitreto de boro hexagonal (h-BN), que possui a mesma estrutura cristalina do grafeno (e com vetores de rede com magnitude apenas 1,8% maior [86]), mas onde a simetria entre as subredes A e B é explicitamente quebrada (uma é composta por átomos de boro e a outra por átomos de nitrogênio), um *gap* de energia de ≈ 5 eV é aberto entre as bandas de condução e de valência no espectro eletrônico [41].

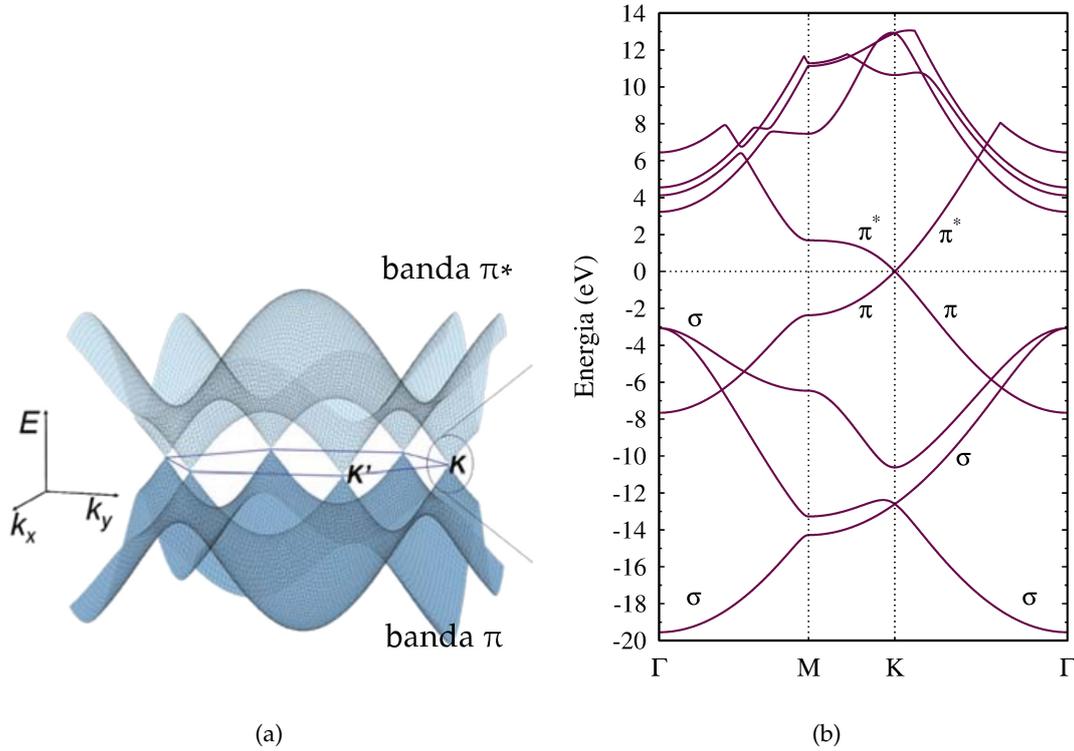


Figura 2.4. Estrutura eletrônica do grafeno. (a) Dispersão eletrônica do grafeno livre obtida no contexto da abordagem tight-binding (Ref.: Fuhrer et al. [68] adaptado). (b) Estrutura de bandas do grafeno livre obtida por meio da abordagem da Teoria do Funcional da Densidade com uso da célula unitária de 2 átomos (as bandas σ , π e π^* são destacadas) (ver notas adicionais B).

Ao expandir a equação 2.5, perto dos pontos K/K', a dispersão pode ser obtida como:

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm \hbar v_F |\vec{q}| \quad (2.6)$$

Na equação 2.6, \vec{q} representa o momento medido em relação ao ponto de Dirac; $\hbar = h/2\pi$, onde h representa a constante de Planck; e v_F representa a velocidade de Fermi, determinada por $v_F = \sqrt{3}ta/2\hbar$, com um valor de cerca de $10^6 m.s^{-1}$. Esta velocidade é independente da densidade de portadores, como consequência a dispersão de energia corresponde a dois cones ao encontro do ponto K (ver Figura 2.4) com dependência linear do vetor de onda. A densidade de estados correspondente é linear e se anula quando a energia é zero. Isto é uma consequência direta da dispersão quase linear perto de K, em contraste nítido com o gás de elétrons bidimensional convencional, onde a densidade de estados é uma constante [87]. Além disso, a velocidade de Fermi na equação 2.6 não depende da energia ou momento.

Como revisado acima, monocamada de grafeno é um semimetal e, portanto, ela não tem um *gap* intrínseco e isso limita o número de aplicações possíveis. Várias maneiras de induzir um *gap* em monocamada de grafeno têm sido exploradas. Em particular, Zhou et

al. [88] demonstraram experimentalmente que um *gap* de $\approx 0,26$ eV pode ser induzido em monocamada de grafeno epitaxialmente sintetizada em substrato de carbetto de silício (SiC). No estudo de Zhou et al. [88] a abertura de *gap* foi associada a quebra de simetria entre as subredes A e B devido à interação com o substrato. Na Fig. 2.5 mostra-se o espectro eletrônico obtido por meio de ARPES para monocamada de grafeno em SiC. Observar-se a partir do ponto médio entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência que E_D (a energia do ponto de Dirac esperado para monocamada de grafeno) está de cerca de 0,4 eV abaixo da energia de Fermi (E_F) em contraste com o que é esperado para o grafeno não dopado onde $E_D = E_F$, mostrando que o grafeno como foi sintetizado em SiC é *n*-dopado. Além disso, as bandas de condução e de valência são separadas por uma energia finita Δ e uma característica de *gap* é observada.

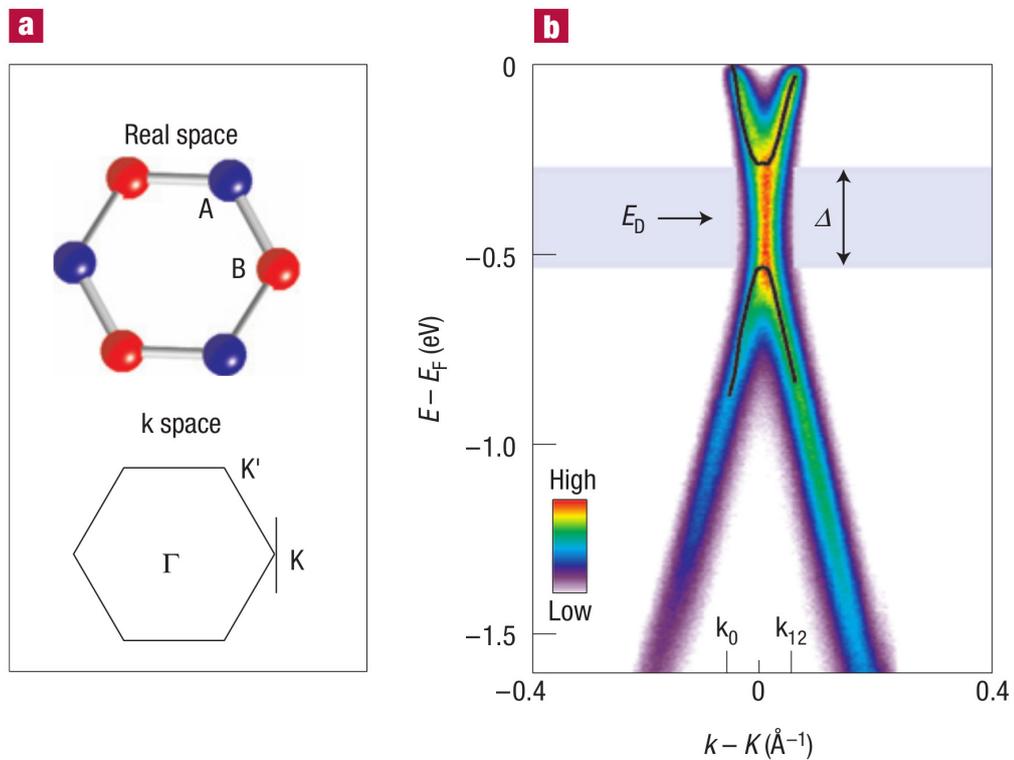


Figura 2.5. Observação de abertura de gap em monocamada de grafeno. (a) Estrutura do grafeno no espaço real e recíproco. (b) Mapa de intensidade obtido por ARPES ao longo da linha preta indicada na figura (a). (Referência: Zhou et al. [88]).

2.4 Bicamada de grafeno: Propriedades

2.4.1 Estrutura cristalina

Bicamada de grafeno consiste em duas monocamadas de grafeno empilhadas verticalmente (com determinado tipo de empilhamento) que interagem fracamente, mantidas unidas por interações de van der Waals. A energia de interação entre as camadas possui valor entre 15 e 20 meV/Å²⁸, um valor típico para heteroestruturas de van der Waals [55,89].

Bicamada de grafeno é encontrada principalmente no chamado empilhamento AB, também conhecido como Bernal⁹ [90]. Entretanto, padrões Moiré observados em imagens de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) de bicamadas e multicamadas de grafeno indicam configurações de empilhamento alternativas, onde uma camada está rotacionada por um ângulo em relação à outra [91,92]. Nestes sistemas, é possível existir regiões que são ricas em empilhamento AB e regiões que exibem principalmente empilhamento AA. Em particular, bicamada de grafeno com empilhamento AA tem atraído interesse teórico dos pesquisadores [93–96] por causa de investigações experimentais que mostram a presença desse tipo de empilhamento em certas amostras [97,98] e sugerem sua viabilidade experimental.

Bicamada de grafeno pode ser vista como duas monocamadas de grafeno empilhadas verticalmente, separadas por uma distância interfacial de equilíbrio d , com quatro átomos na célula unitária: os dois átomos das subredes A e B da camada inferior (rotulados por $A1$ e $B1$ respectivamente) e os dois átomos das subredes A e B da camada superior (rotulados por $A2$ e $B2$ respectivamente). Na Fig. 2.6 apresenta-se um modelo ilustrativo da estrutura atômica de bicamada de grafeno com empilhamento AA e AB. Como pode ser visto na Fig. 2.6, no empilhamento Bernal as camadas de grafeno são dispostas de modo que os átomos da subrede A da camada superior (denominados $A2$) estão diretamente acima de átomos da subrede B camada inferior (denominados $B1$) e os átomos da subrede B da camada superior (denominados $B2$) estão acima do centro do hexágono formado pela camada inferior. Então a bicamada de grafeno com empilhamento Bernal (AB) possui dois sítios atômicos não-equivalentes [62]:

- (i) O sítio atômico no qual os átomos de carbono da camada superior ficam exatamente sobre os átomos da camada inferior (denominado na literatura por sítio α);
- (ii) O sítio atômico no qual os átomos de carbono da camada superior ficam exatamente sobre o centro do hexágono formado pelos átomos de carbono da camada inferior (denominado na literatura por sítio β).

Por outro lado, no empilhamento AA as camadas de grafeno são dispostas de modo que os átomos da subrede A da camada superior (denominados $A2$) estão diretamente acima

⁸Recentemente T. Björkman et al. obtiveram a "energia de interação" para um grande número de compostos em camadas e mostraram que, independente da estrutura eletrônica do material, para a maioria dos sistemas essa energia está em torno de 20 meV/Å² sugerindo-se uma "universalidade" desse parâmetro [89].

⁹Em homenagem ao famoso cientista britânico John Desmond Bernal, que determinou a estrutura de grafite, em 1924.

de átomos da subrede *A* camada inferior (denominados *A1*) e os átomos da subrede *B* da camada superior (denominados *B2*) estão diretamente acima de átomos da subrede *B* camada inferior (denominados *B1*). Para bicamada de grafeno com empilhamento AA a distinção entre sítio α e β não se aplica. A distância interfacial de equilíbrio (*d*) entre as camadas possui um valor de aproximadamente 3,35 Å para bicamada de grafeno com empilhamento AB e de 3,55 Å para bicamada de grafeno com empilhamento AA.

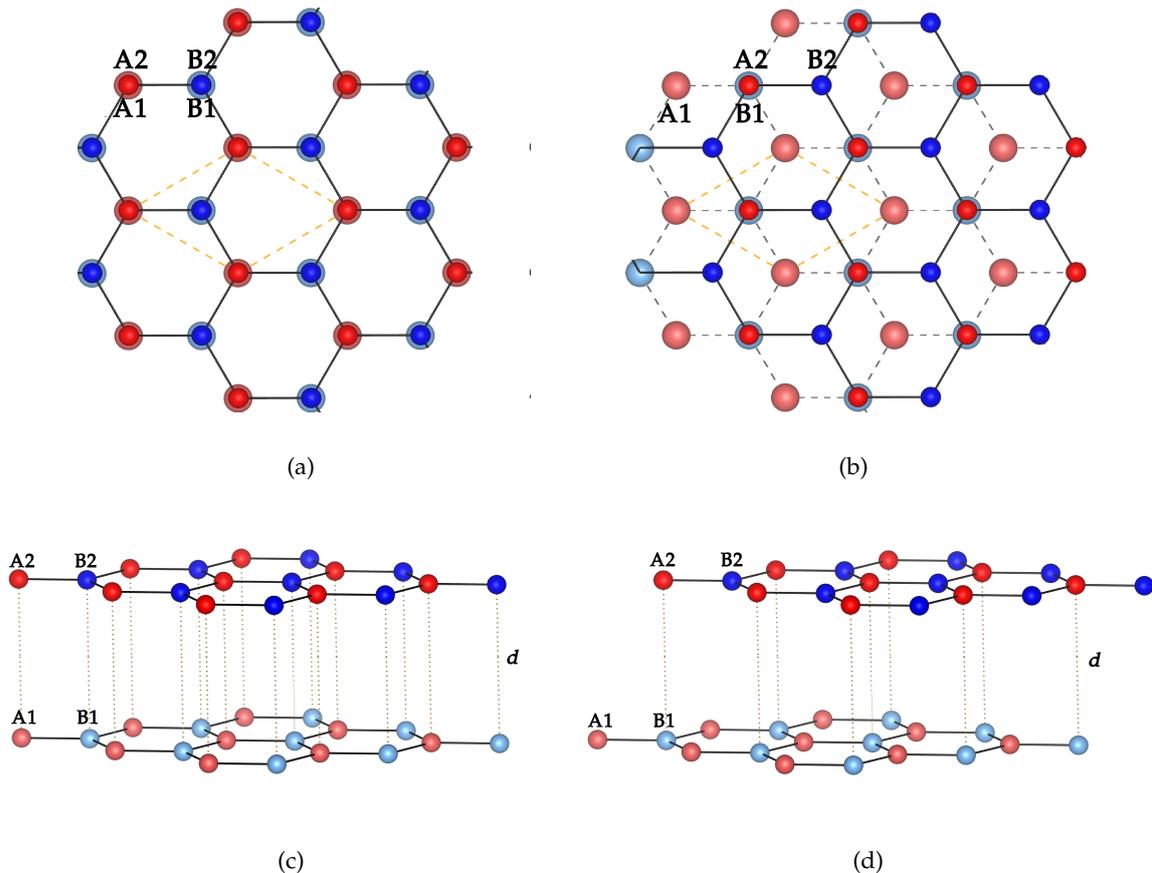


Figura 2.6. Figura ilustrativa de bicamada de grafeno com empilhamento AA e AB. (a) e (c) Bicamada de grafeno com empilhamento AA vista de cima e de perfil, respectivamente. (b) e (d) Bicamada de grafeno com empilhamento AB vista de cima e de perfil, respectivamente. Os átomos da subrede *A* e *B* da camada inferior (rotulados por *A1* e *B1* respectivamente) e camada superior (rotulados por *A2* e *B2* respectivamente) são indicados, assim como a célula unitária. (Figura gerada com uso do VESTA [99]).

É importante salientar que bicamada de grafeno é simétrica em relação à simetria de inversão espacial $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ [74]. De forma mais geral, em multicamadas de grafeno compostas por *N* camadas, quando *N* é par a rede obedece à simetria de inversão espacial $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, z)$, de forma semelhante à monocamada, enquanto que para *N* ímpar (incluindo tricamadas) a simetria de inversão espacial não é satisfeita [100].

Como será visto a seguir a orientação de empilhamento entre as folhas de grafeno desempenha um papel significativo sobre as propriedades eletrônicas da bicamada de grafeno resultante. Apesar de monocamada e bicamada de grafeno AA e AB serem compostas do mesmo material elementar, suas propriedades eletrônicas são essencialmente diferentes. Em geral, as propriedades eletrônicas de materiais compostos por camadas atômicas dependem não somente do número de camadas, mas também do tipo de empilhamento. Um outro material que serve de exemplo é o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) cujo cristais são compostos de camadas empilhadas verticalmente, que interagem fracamente mantidas unidas por interações de van der Waals. MoS_2 é um material semiconductor com *gap* indireto de 1,2 eV, enquanto monocamada de MoS_2 é um semiconductor com *gap* direto de 1,8 eV [57].

2.4.2 Estrutura Eletrônica

A descrição de ligação forte pode ser adaptada para estudar a estrutura eletrônica de bicamada de grafeno assumindo um tipo de empilhamento específico entre as duas camadas (o que controla o termos de *interlayer hopping*). Considerando-se o tipo de empilhamento Bernal (AB), a estrutura eletrônica de bicamada de grafeno é descrita pela seguinte relação de dispersão de energia [44,66]:

$$E_{\pm}(q) = \left[V^2 + \hbar^2 v_F^2 q^2 + \frac{t_{\perp}^2}{2} \pm \left(4V^2 \hbar^2 v_F^2 q^2 + t^2 \hbar^2 v_F^2 q^2 + \frac{t_{\perp}^4}{4} \right)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

Na expressão 2.7, t_{\perp} é a energia de salto entre camadas (*interlayer hopping energy*), t e v_F são a energia de salto no plano e a velocidade Fermi para o caso de monocamada, respectivamente. A quantidade V , com dimensões de energia, que aparece na equação 2.7 corresponde à possibilidade de um deslocamento real (por exemplo, por um campo elétrico externo aplicado perpendicularmente à camadas) no potencial eletroquímico entre as duas camadas, o que se traduziria em abertura de *gap* de energia entre a banda de condução e de valência perto do ponto de Dirac, como reportado do ponto de vista teórico [4] e experimental [5].

Ao expandir a equação 2.7 em primeira ordem em q , considerando-se que $V \ll t$, encontra-se a seguinte expressão [66]:

$$E_{\pm}(q) = \pm \left[V - \frac{2\hbar^2 v_F^2 V q^2}{t_{\perp}^2} + \frac{\hbar^4 v_F^4 q^4}{2t_{\perp}^2 V} \right] \quad (2.8)$$

A partir da expressão 2.8 pode-se concluir o seguinte a partir da descrição de ligação forte para bicamada de grafeno:

- I. Para $V \neq 0$ a bicamada de grafeno tem um *gap* mínimo de $\Delta = 2V - 4V^3/t_{\perp}^2$ em $q = \sqrt{2V}/\hbar v_F$.

- II. Para $V = 0$ a bicamada de grafeno é um semimetal, com relação de dispersão parabólica $E_{\pm}(q) \approx \hbar^2 v_F^2 q^2 / t_{\perp} = \hbar^2 q^2 / 2m$, com $m = t_{\perp} / 2v_F^2$ para q pequeno.

De forma complementar, a descrição da estrutura eletrônica de bicamada de grafeno com empilhamento AA com base na aproximação de ligação forte pode ser encontrada em investigações recentes publicadas por Rakhmanov et al. [93] e Sboychakov et al. [94].

Na Fig. 2.7 apresenta-se a estrutura de bandas de bicamada de grafeno AA e AB obtidas por meio de cálculos DFT, na qual a descrição das bandas σ também estão incluídas. Observa-se a partir da Fig 2.7 que apesar das bandas σ terem característica semelhante em ambos sistemas, a dispersão de baixa energia das bandas π é essencialmente diferente: bicamada de grafeno com empilhamento AB possui dispersão de baixa energia parabólica; bicamada AA possui dispersão de baixa energia linear, semelhante a monocamada, porém degenerada. Para comparação apresenta-se na Fig. 2.8 a dispersão de baixa energia para monocamada e bicamada de grafeno AA e AB, o que permite visualizar a diferença essencial na dispersão de baixa energia desses sistemas.

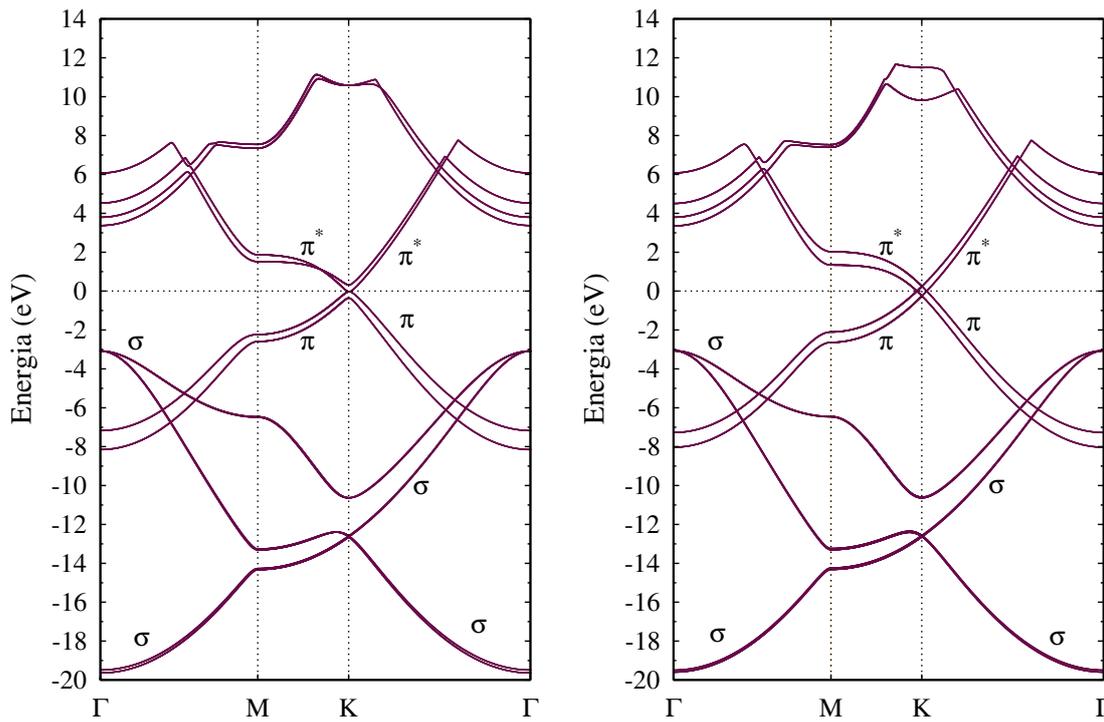


Figura 2.7. Estrutura Eletrônica de bicamada de grafeno. (a) Estrutura de bandas de bicamada de grafeno com empilhamento Bernal (AB). (b) Estrutura de bandas de bicamada de grafeno com empilhamento AA. Descrição obtida por meio da abordagem da Teoria do Funcional da Densidade com uso da célula unitária de 4 átomos (as bandas σ , π e π^* são destacadas) (ver notas adicionais B).

A descrição da dispersão de baixa energia da bicamada de grafeno com empilhamento AB (Bernal) e AA obtida por meio de cálculos DFT corrobora a obtida com base na

aproximação de ligação forte [93, 95, 96]. Para bicamada de grafeno com empilhamento AA cálculos baseados no modelo de ligação forte também predizem uma dispersão linear (semelhante a monocamada de grafeno), porém degenerada [93]. Rakhmanov et al. [93] demonstram que, como resultado desta degenerescência, a bicamada de grafeno com empilhamento AA torna-se instável com respeito a um conjunto de violações espontâneas de simetria, o que pode dar origem a vários parâmetros de ordem de natureza diferente. Além disso, o estado fundamental antiferromagnético é possível nesse sistema e pode ser estabilizado por uma forte interação de Coulomb local. Esse estado antiferromagnético pode ser alterado por imperfeições da amostra, efeitos de substrato, dopagens, ou outras interações [93, 94].

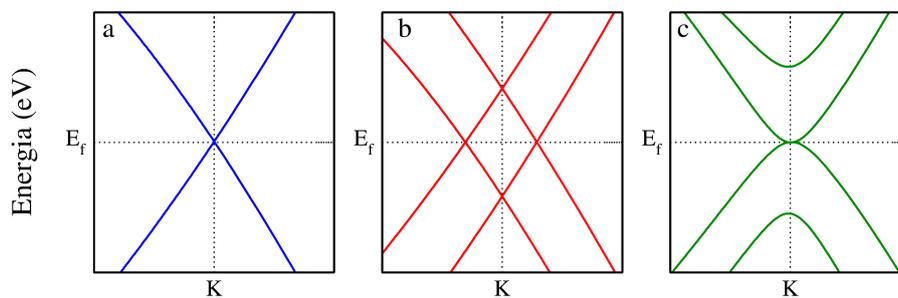


Figura 2.8. Dispersão de baixa energia obtida a partir da estrutura de bandas. (a) grafeno, (b) bicamada de grafeno com empilhamento AA e (c) bicamada de grafeno com empilhamento AB. Descrição obtida por meio de cálculos DFT com uso da célula unitária (ver notas adicionais B).

2.4.3 Controlando a estrutura eletrônica de bicamada de grafeno

Se a simetria de inversão de uma bicamada de grafeno é quebrada, então espera-se que um *gap* apareça no espectro eletrônico de baixa energia [101, 102]. Do ponto de vista teórico, um modelo de ligação forte foi usado por McCann [101] para se obter a estrutura de bandas de bicamada de grafeno na presença de uma diferença de potencial entre as camadas, algo que abre um *gap* entre as bandas de condução e de valência. Por outro lado, Castro et al. [4] demonstraram que a estrutura eletrônica de bicamada de grafeno pode ser controlada por um campo elétrico aplicado.

Do ponto de vista experimental, a descrição da estrutura eletrônica de bicamada de grafeno AB foi feita pela primeira vez em 2006 por Ohta et al. [3] por meio de ARPES em bicamada de grafeno sintetizada em substrato de SiC. Na Fig. 2.9 apresenta-se a dispersão dos estados σ , π e π^* ao longo das direções de alta-simetria, obtida com ARPES por Ohta et al. [3].

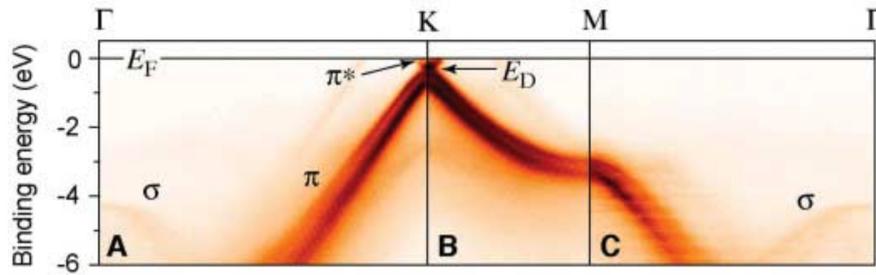


Figura 2.9. Dispersão dos estados σ , π e π^* ao longo das direções de alta-simetria obtida por Ohta et al. [3] para bicamada de grafeno em SiC.

Pode-se comparar a descrição experimental da estrutura eletrônica da bicamada de grafeno em SiC (Fig. 2.9) com a descrição teórica da bicamada de grafeno isolada (Fig. 2.8). No resultado experimental o E_D (nível de energia do ponto de neutralidade) está abaixo do nível de Fermi porque a interação com o substrato faz com que a bicamada de grafeno seja ligeiramente n -dopada [3]. Além disso, a simetria da bicamada de grafeno é quebrada pelo campo de dipolo criado pela camada de depleção do substrato SiC e a acumulação de carga na camada de grafeno próxima a interface, tornando as duas camadas de grafeno não-equivalentes no que diz respeito a carga e potencial eletrostático, e portanto ocorre uma abertura de *gap* no ponto K [3]. Isso pode ser visto de forma mais clara na Fig. 2.10, onde se compara a amostra de bicamada de grafeno como foi inicialmente preparada com o efeito de dopagem por deposição de átomos de potássio.

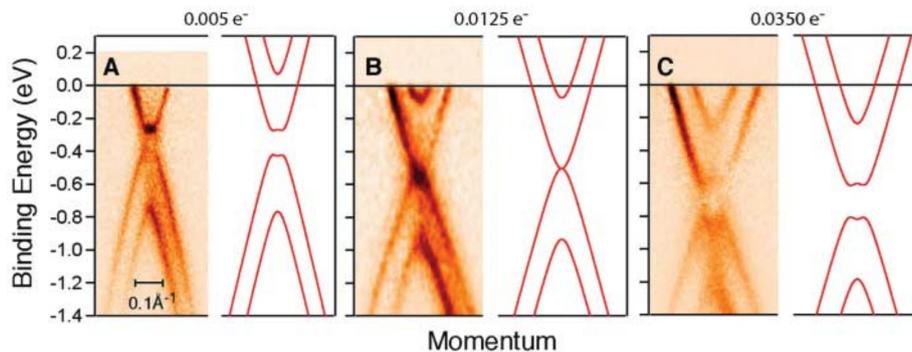


Figura 2.10. Resultado experimental e teórico para bicamada de grafeno como preparada (A) e com progressiva deposição de Potássio (B e C) (Referência: Ohta et al. [3]).

O aumento da concentração de potássio leva à redução do *gap* e quando o número de elétrons por célula unitária (valor que foi estimado a partir do tamanho relativo da superfície de Fermi) transferidos do potássio para grafeno é $0,0125e$, o campo de dipolo induzido inicialmente na amostra é neutralizado e o *gap* fecha. Quando a contribuição de dopagem devido a adsorção de potássio excede o efeito do campo de dipolo inicial na amostra, o *bandgap* é reaberto.

A importância da contribuição experimental de Ohta et al. reside no fato de terem mostrado pela primeira vez que controlando a densidade de portadores em uma bicamada de grafeno, a ocupação de estados eletrônicos perto do nível de Fermi e a abertura de *gap* entre a banda de condução e valência pode ser manipulada. Eles optaram pela deposição de potássio como um meio de alcançar isso, mas a funcionalidade de comutação pode ser prontamente induzida por um campo elétrico aplicado através da bicamada de grafeno na estrutura de um dispositivo, de tal maneira que os potenciais de cada camada tenham sinais opostos.

Essa possibilidade de quebrar a simetria de inversão de bicamada de grafeno AB por meio de aplicação de campo elétrico externo perpendicular as camadas foi investigada experimentalmente por Zhang et al. [5]. Eles demonstraram, usando um transistor de efeito de campo de bicamada de grafeno com porta dupla e análise de microscopia infravermelha, que um *bandgap* continuamente ajustável de até 250 meV pode ser realizado. Na Fig. 2.11, extraída do artigo experimental de Zhang et al. [5], pode-se ver a imagem de microscopia óptica, a ilustração do dispositivo de bicamada de grafeno utilizado no experimento e a ilustração do campo de deslocamento elétrico superior D_t e inferior D_b que surgem de duas tensões de porta independentes na parte superior e inferior da amostra (V_t e V_b). Um esboço esclarecedor da estrutura eletrônica de uma bicamada de grafeno intocada e da bicamada de grafeno sobre efeito do campo elétrico, com abertura de *gap* e deslocamento da energia de Fermi também é apresentado na Fig. 2.11(d) [5].

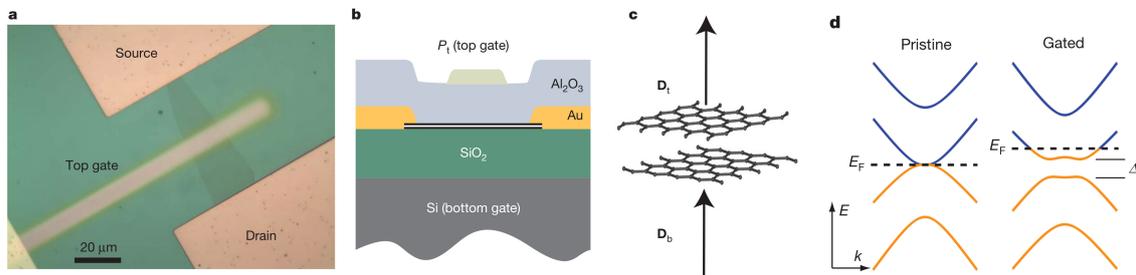


Figura 2.11. Observação direta de um *bandgap* amplamente ajustável em bicamada de grafeno. Para ver o contexto completo do experimento consultar a referência [5].

Os dois campos de deslocamento elétrico D_b e D_t (2.11(c)) produzem dois efeitos: a diferença $\Delta D = D_b - D_t$, gera uma dopagem líquida de portadores que se reflete em deslocamento do nível de Fermi; a média $D = (D_b + D_t)/2$ quebra a simetria de inversão da bicamada de grafeno e provoca abertura de *gap*. Dessa maneira a posição do nível de Fermi e o tamanho da abertura de *gap* podem ser controlados de forma independente.

2.5 Síntese de monocamada/bicamada de grafeno

O grafeno foi isolado pela primeira vez por meio de esfoliação mecânica do grafite (clivagem micromecânica). Essa técnica produz grafeno de alta qualidade em termos de integridade estrutural, com domínio único e com propriedades mecânicas e elétricas quase ideais. Porém, ela fornece amostras com tamanho limitado de alguns micrómetros e é difícil de ser implementada para produção em grande escala, o que limita o seu potencial para a fabricação escalável de dispositivos eletrônicos.

Entre os diferentes métodos de preparação, a síntese de grafeno sobre metais de transição via deposição de vapor químico (CVD - do inglês *Chemical Vapor Deposition*) é uma técnica altamente promissora por causa da alta qualidade, baixa temperatura de preparação, produção escalável e fácil transferência para outros substratos. A síntese de grafeno em uma variedade de metais de transição, incluindo cobalto (Co) [103], níquel (Ni) [104], platina (Pt) [105], paládio (Pd) [106], ouro (Au) [107], rutênio (Ru) [108, 109] e irídio (Ir) [110] tem sido realizada. A síntese de monocamada e bicamada de grafeno sobre substrato de Cobre (Cu) é reportada na literatura [24–31] e tem gerado grande interesse devido ao baixo custo de produção e grande área de cobertura obtida. Por exemplo, resultados experimentais baseados em espectroscopia Raman indicam o crescimento adequado de monocamada de grafeno em superfície Cu(111), com alta qualidade e grande área de cobertura, devido a uma melhor adequação da malha hexagonal do grafeno com a superfície Cu(111) [25], que promove maior adsorção de espécies que contêm carbono e leva à uma relação quase-epitaxial, como também foi observado por STM [26].

A síntese de bicamada de grafeno depositada sobre substrato isolante de carbetto de silício e a caracterização de sua estrutura eletrônica foi reportada em 2006 por Ohta et al. [3]. Recentemente Yan et al. [111] reportaram um método para crescer grande área uniforme de bicamada de grafeno diretamente sobre substratos isolantes (SiO_2 , h-BN, Si_3N_4 e Al_2O_3) a partir de fontes de carbono sólido. A síntese de bicamada de grafeno em substrato de cobre (Cu) via CVD, sua transferência para substrato arbitrário e posterior caracterização de suas propriedades de transporte foram reportadas por Lee et al. [31], Yan et al. [29] e Liu et al. [30].

Por exemplo, Yan et al. [29] apresentaram um novo método para alcançar o crescimento epitaxial de bicamada de grafeno com empilhamento Bernal usando deposição de vapor químico em substrato de cobre. Nesse método um segundo processo de crescimento é introduzido para quebrar o efeito auto-limite [29] (devido a baixa solubilidade do carbono em cobre que impede o crescimento de grafeno por segregação e conseqüentemente limita a formação de multicamadas [112]). Nesse caso, a bicamada de grafeno é formada através da combinação de uma monocamada existente e outra monocamada epitaxialmente depositada por um esquema de crescimento de duas etapas. Na Fig. 2.12 apresenta-se o desenho esquemático do mecanismo de crescimento e as imagens de microscopia eletrônica de varredura reportadas por Yan et al. [29]. Na Fig. 2.13 apresenta-se o desenho esquemático e a imagem de microscópio óptico do dispositivo utilizado para medidas de transporte

eletrônico na bicamada de grafeno.

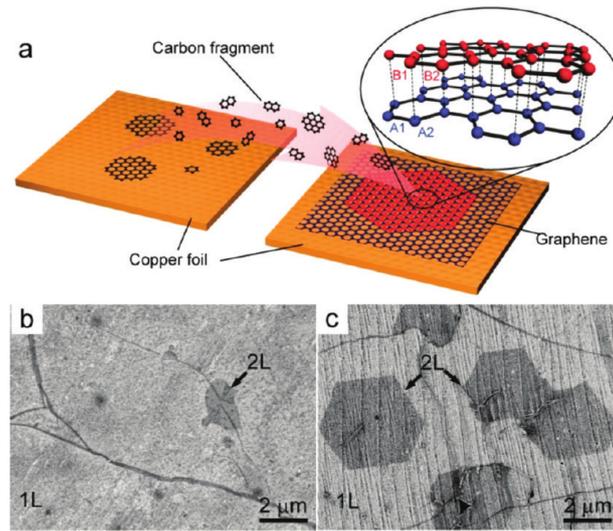


Figura 2.12. (a) Desenho esquemático do mecanismo de crescimento de bicamada de grafeno envolvendo radicais de carbono em fase gasosa e fragmentos aromáticos transportados e cultivados epitaxialmente sobre uma superfície de monocamada de grafeno sobre substrato de Cobre. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy - SEM*) da monocamada (1L) (b) e da bicamada de grafeno (2L) (c) sintetizadas e transferidas para substrato de silício com 300 nm de espessura de SiO_2 . Referência: Yan et al. [29].

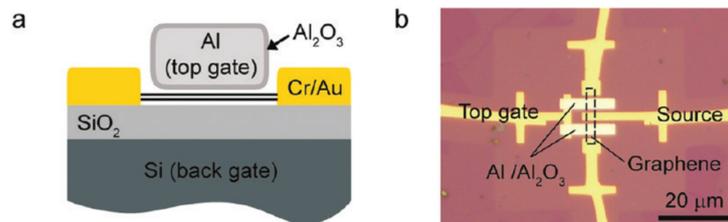


Figura 2.13. (a) Estrutura esquemática do dispositivo utilizado para as medições de transporte. (b) imagem de microscópio óptico do dispositivo dual-gate com $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como top-gate. Referência: Yan et al. [29].

O crescimento de grafeno sobre um substrato de Cu é tipicamente controlado por um processo auto-limitante: O substrato de cobre catalisa a quebra da fonte de carbono (por exemplo, CH_4) e a formação de uma camada única de grafeno na sua superfície. Com uma baixa relação H_2/CH_4 do fluxo de gás, uma monocamada quase contínua de grafeno é formada sobre o substrato de Cu, então o comportamento catalítico do Cu é passivado, o que impede a continuação da decomposição das moléculas de fonte de carbono para o crescimento contínuo de multicamadas de grafeno [30]. Como resultado, bicamada de grafeno (particularmente de grande área) muitas vezes não é facilmente realizável devido a este processo auto-limitante.

Liu et al. [30] reportaram a síntese de bicamada de grafeno de alta qualidade por CVD em cobre na qual, para permitir o crescimento contínuo de bicamada de grafeno, uma razão de H_2/CH_4 muito mais elevada foi utilizada para quebrar o efeito auto-limitante. Na Fig. 2.14 apresenta-se o desenho esquemático e imagens de microscopia eletrônica de varredura reportadas na investigação de Liu et al. [30].

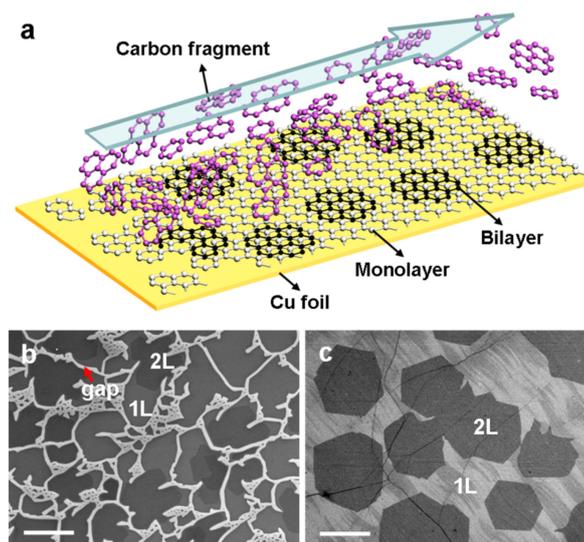


Figura 2.14. (a) Desenho esquemático do crescimento de bicamada de grafeno em Cobre. (b) e (c) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de monocamada (1L) e bicamada (2L) de grafeno na extremidade e no centro do substrato Cu, respectivamente. As faixas brilhantes no painel (b) representa a superfície de cobre exposta entre os domínios de grafeno e o contraste hexagonal mais escuro corresponde à bicamada de grafeno. Referência: Liu et al. [30].

Estudos recentes têm demonstrado uma estreita correlação entre os parâmetros utilizados no crescimento CVD e o número de camadas de grafeno obtidas, o que permite a formação de bicamada e multicamadas de grafeno em substrato de Cu. Robertson et al. [113] mostraram que multicamadas de grafeno também pode ser formada usando alta concentração da fonte de carbono através de APCVD (sigla do inglês *Atmospheric Pressure CVD*).

A pesquisa em síntese de bicamada (também multicamadas) de grafeno em substrato de cobre continua a ser um grande desafio, especialmente encontrar condições de síntese adequadas para controlar a estrutura de empilhamento¹⁰, melhorar a uniformidade do crescimento e também otimizar os mecanismos de transferência para outros substratos.

¹⁰Controlar a estrutura de empilhamento é importante porque como foi visto na seção 2.4 o tipo de empilhamento da bicamada de grafeno determina a sua estrutura eletrônica. Para discussões sobre essa questão pelo ponto de vista experimental ver, por exemplo, o estudo de Fang et al. [114].

2.6 Monocamada/Bicamada de grafeno em superfícies de metal

2.6.1 Investigações Experimentais

A interação de grafeno com substratos de metais é bastante diversificada. Como primeiro exemplo pode-se considerar a interface Grafeno/Ni(111), uma das mais bem caracterizadas experimentalmente [19,20,104,115–117]. Investigações com base em microscopia de tunelamento com varredura (STM - do inglês *Scanning tunneling microscopy*) mostram que camadas de grafeno perfeitamente ordenadas epitaxialmente podem ser preparadas em Ni(111) [19,20,116], o que se deve em parte à pequena diferença entre os parâmetros de rede do grafeno e da superfície Ni(111) (apenas 1,3%, $a_{Gr} = 2,46 \text{ \AA}$ e $a_{Ni(111)} = 2,49 \text{ \AA}$). Ni(111) é um caso representativo de substrato de metal que interage fortemente com o grafeno. Nesse caso, devido à forte hibridização dos estados da banda de valência π do grafeno e $3d$ do Ni, as propriedades eletrônicas da camada de grafeno são fortemente modificadas pela interação com o substrato. No caso do grafeno/Ni(111) essa interação se reflete em uma pequena distância de separação entre a superfície Ni(111) e o grafeno ($d_{Gr-Ni(111)}$). A Fig. 2.15 mostra a estrutura atômica de interface do sistema grafeno/Ni(111) determinada a partir da análise de medidas de difração de elétrons de baixa energia (LEED - do inglês *Low-Energy Electron Diffraction*) por Gamo et al. [115].

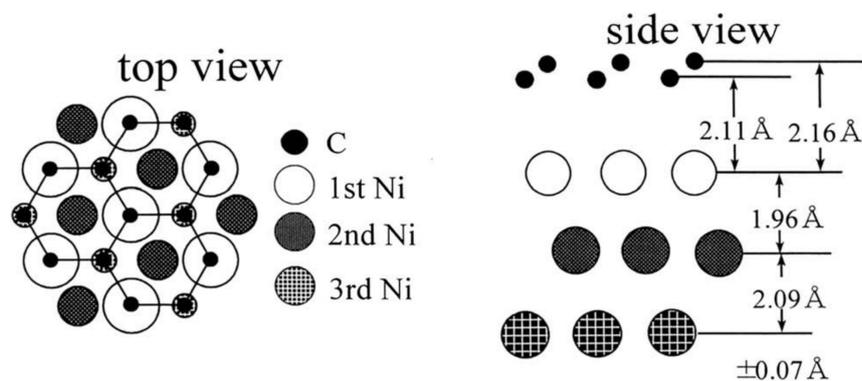


Figura 2.15. Estrutura de adsorção para grafeno em Ni(111) determinado por LEED-I(v). Visão do topo (esquerda) e visão do lado (direita). (Gamo et al. [115]).

A partir da Fig. 2.15 observa-se a visão do topo que caracteriza a estrutura atômica de adsorção em termos de sítios de alta-simetria, com átomos de carbono sobre átomos da primeira e terceira camada da superfície Ni(111)¹¹. As medidas de Gamo et al. [115] indicam uma distância grafeno-Ni(111) [$d_{Gr-Ni(111)}$] de $(2,11 \pm 0,07) \text{ \AA}$ e também que a interação com o grafeno provoca uma contração da primeira distância entre as camadas da superfície Ni(111) em relação ao valor experimental para superfície Ni(111) $(2,01 \pm 0,01) \text{ \AA}$ [119] e para o níquel metálico $(2,03 \pm 0,02) \text{ \AA}$ [115].

¹¹Do ponto de vista teórico, no contexto de cálculos de primeiros princípios, essa configuração de adsorção é conhecida como "top-fcc" e é a configuração energeticamente mais favorável de três configurações básicas de adsorção de grafeno em Ni(111) como reportado, por exemplo, por Masayuki et al. [118]).

Concomitantemente, a caracterização experimental da estrutura eletrônica de grafeno em Ni(111) obtida por ARPES indica que a estrutura eletrônica do grafeno é fortemente modificada devido à interação com a superfície Ni(111) [19,104].

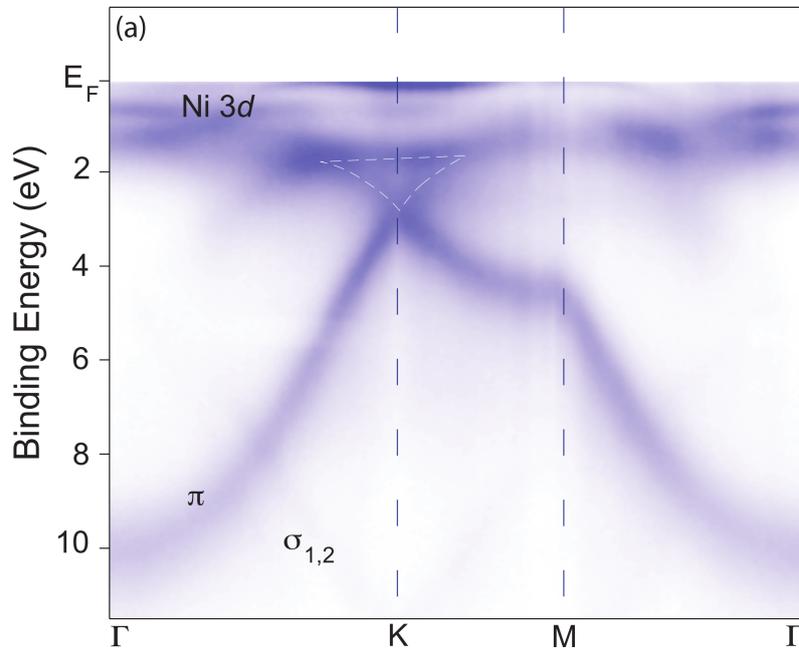


Figura 2.16. Espectro ARPES de grafeno sobre Ni(111) tomada na energia dos fótons de $h\nu = 65$ eV. (a) mostra um mapa de banda através da zona de Brillouin ao longo dos eixos de alta simetria Γ -K-M- Γ . (referência: M. Weser [120])

Na Fig. 2.16 mostra-se o espectro de ARPES para grafeno/Ni(111) obtido por M. Weser¹² [120] na qual verifica-se que a estrutura eletrônica do grafeno é fortemente modificada. Os estados da banda de valência π e σ do grafeno são deslocados para energias de ligação maiores por $\approx 2,4$ eV e ≈ 1 eV, respectivamente [19] (estados da banda π abaixo do nível de Fermi em comparação com o grafeno livre). Esse deslocamento não-equivalente dos estados da banda de valência π e σ do grafeno pode ser explicado pela diferente intensidade de hibridização entre esses estados e os estados $3d$ da banda de valência do Ni (a hibridização é maior para os estados π orientados fora do plano do que para os σ orientados no plano do grafeno) [120]. Além disso, o "cone de Dirac" não é preservado. A deformação da estrutura de bandas do grafeno que ocorre na região de energia de banda $3d$ do Ni sugere que a hibridização entre estados $2p_z$ do carbono e $3d$ do níquel é responsável pela ligação. A abertura de *gap* pode ser explicada também pelo ponto de vista de que na configuração "top-fcc" a simetria entre as sub-redes A e B do grafeno é quebrada devido a formação da interface grafeno/Ni(111) (ver Fig. 2.15). De forma adicional, estudos experimentais reportados por Weser et al. [121] também indicam transferência de carga parcial de elétrons

¹²O trabalho de M. Weser é interessante para se compreender de forma mais detalhada o ponto de vista experimental sobre investigações da estrutura eletrônica de monocamada de grafeno em Ni(111).

spin-polarizados para os estados não-ocupados π^* do grafeno. Isso leva ao aparecimento de momento magnético induzido nos átomos de carbono na camada de grafeno, o que foi atribuído à forte hibridização entre estados da banda de valência π do C e $3d$ do Ni.

A superfície Ru(0001) é outro exemplo de substrato de metal que interage fortemente com o grafeno. Sutter et al. [109] utilizaram um conjunto de técnicas experimentais para investigar as propriedades de grafeno epitaxial em superfície de Rutênio Ru(0001) com análise em domínios individuais de monocamada e bicamada de grafeno, respectivamente. A partir de medidas de microscopia de elétrons de baixa energia (LEEM - do inglês *Low-Energy Electron Microscopy*) a estrutura de interface foi determinada. Os resultados indicaram uma separação de $(1,45 \pm 0,1)$ Å entre o substrato de Ru e a primeira camada de grafeno ($d_{Gr-Ru(0001)}$) e um espaçamento de $(3,00 \pm 0,1)$ Å entre a primeira e segunda camada de grafeno com empilhamento Bernal (AB) (d_{Gr-Gr}). Além disso, foi verificado que a adição da segunda camada tem uma influência insignificante sobre a separação entre a primeira camada de grafeno e o metal. A pequena distância interfacial entre grafeno/Ru(0001) ($d_{Gr-Ru(0001)}$) reflete claramente a forte interação entre o substrato e a primeira camada de grafeno. Por outro lado, a distância interfacial entre as camadas de grafeno obtida por Sutter et al. [109] aproxima-se do valor para o grafite ($3,34$ Å), o que sugere que a segunda camada de grafeno é pouco afetada pelo substrato de Ru.

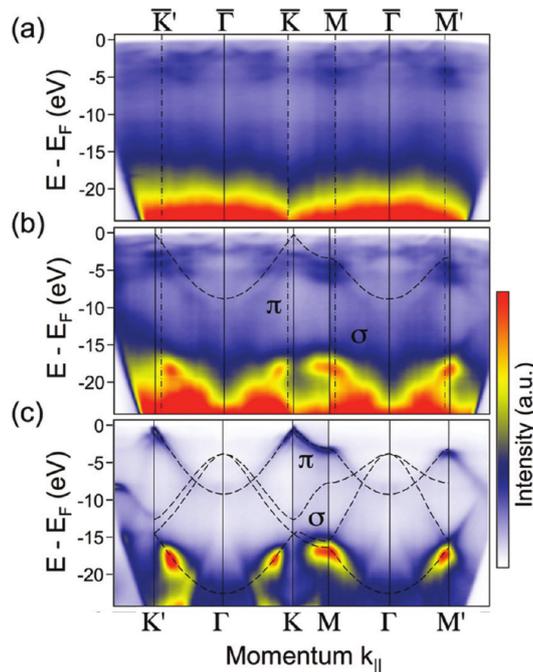


Figura 2.17. Mapa de estrutura de bandas obtida por meio de micro-ARPES para monocamada e bicamada de grafeno epitaxial em Ru(0001). (a) substrato Ru(0001) em uma área que não é coberta pelo grafeno; (b) Monocamada de grafeno (linhas tracejadas representam a banda π obtida a partir de cálculo *tight-binding* para grafeno puro); (c) bicamada de grafeno (linhas tracejadas representa resultado obtido a partir de cálculo DFT para grafeno puro). (Sutter et al. [122]).

Sutter et al. [122] também investigaram a estrutura eletrônica de monocamada e bicamada de grafeno epitaxial em Ru(0001) por meio de ARPES. O mapa da estrutura de bandas obtidos por ARPES (Fig. 2.17) forneceu evidência de forte acoplamento eletrônico entre monocamada de grafeno e o substrato, o que provoca a ruptura completa das bandas π do grafeno perto da energia de Fermi, ou seja, o cone de Dirac é destruído (Fig. 2.17(b)). Por outro lado, a perturbação provocada pelo metal diminui com a adição de novas folhas de grafeno como pode ser visto para bicamada de grafeno (Fig. 2.17(c)).

Por outro lado, pode-se considerar dois exemplos representativos de substratos de metal que interagem "fracamente" com o grafeno: Pt(111) [105] e Cu(111) [24, 123]. Para grafeno em Pt(111) resultados experimentais reportados por Sutter et al. [105] indicam uma estrutura de interface com distância interfacial grafeno/Pt(111) de $(3,30 \pm 0,05)$ Å. Uma análise similar para domínios de bicamada de grafeno em Pt(111) também indicam uma separação de $(3,30 \pm 0,05)$ Å entre o metal e a primeira camada de grafeno e uma separação entre as duas folhas de grafeno igual a distância interfacial conhecida para camadas de grafite.

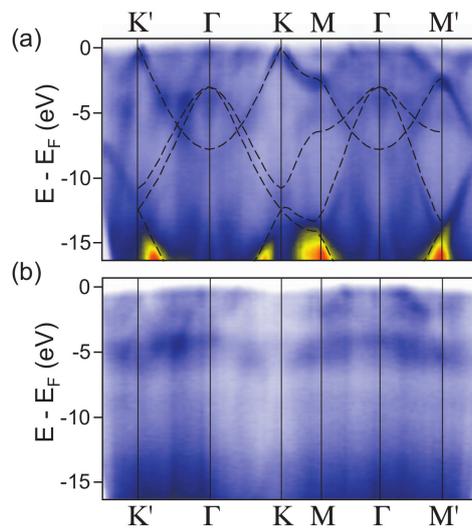


Figura 2.18. Mapa de estrutura de bandas obtida por meio de micro-ARPES. (a) Espectro de monocamada de grafeno em Pt(111) ao longo de direções de alta-simetria na primeira zona de Brillouin (linhas tracejadas representa resultado obtido a partir de cálculo DFT para grafeno puro). (b) Espectro de referência para o substrato Pt(111) em área que não é coberta pelo grafeno. (Sutter et al. [105]).

A Fig. 2.18 mostra uma comparação do espectro da estrutura de bandas obtida por meio de micro-ARPES para monocamada de grafeno em Pt(111) e para o substrato Pt(111) em área que não é coberta pelo grafeno. O espectro da Fig. 2.18(a) representa, essencialmente, uma superposição de estados do grafeno e do Pt(111), com o mínimo de interação entre esses estados. Isso sugere a ausência de qualquer hibridização significativa entre estados π do grafeno e estados d do metal. Os resultados experimentais de Sutter et al. [105] também indicam que a monocamada de grafeno em Pt(111) é p -dopada. Em síntese os resultados experimentais de Sutter et al. [105] indicam que a estrutura eletrônica de monocamada de

grafeno é pouco afetada pela interação com o substrato Pt(111) e a morfologia das bandas π do grafeno com dispersão linear é preservada, apesar do efeito de dopagem tipo- p .

Para a interface grafeno/Cu(111), diferente da interface grafeno/Pt(111), ainda não existem resultados experimentais para distância interfacial de equilíbrio. Porém estudos experimentais indicam uma interação fraca entre monocamada de grafeno e Cu(111), sem forte hibridização entre as bandas d do cobre e as bandas π do grafeno [123]. Resultados de Walter et al. [24] também sugerem interação relativamente fraca entre grafeno e superfície Cu(111), porém suficiente para provocar dopagem tipo- n do grafeno e, além disso, abrir um *gap* devido à quebra de simetria entre as subredes do grafeno. A dopagem tipo- n de grafeno em substrato de cobre também tem sido reportada em outras investigações experimentais [26, 28, 39]. Em particular, Yoon et al. [35] realizaram pela primeira vez a medida experimental da energia de adesão de monocamada grafeno sintetizada em substrato de cobre e obtiveram um valor de $(0,72 \pm 0,07) \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ que foi utilizado para o desenvolvimento de novo método de transferência para outros substratos [35].

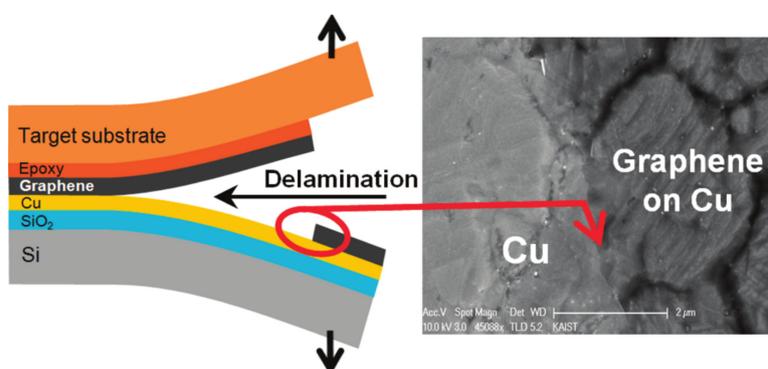


Figura 2.19. Esquema da transferência de grafeno crescido em substrato de cobre para um outro substrato alvo usando o processo de delaminação mecânica. Referência: Yoon et al. [35].

Outra questão importante no estudo de folhas de grafeno em substratos de metais é compreender como a interação entre o grafeno e os substratos metálicos vai mudar quando o grafeno é funcionalizado, e como o substrato vai afetar as propriedades obtidas pela funcionalização. Do ponto de vista experimental a funcionalização de monocamada de grafeno em substratos de metal tem sido investigada [124, 125, 125–127]. Por exemplo, Ugeda et al. [127] provocaram vacância de carbono em uma monocamada de grafeno crescida em superfície Pt(111) e investigaram seu impacto nas propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas da camada de grafeno. Os resultados indicaram que a interação com o metal aumenta quando as vacâncias individuais de Carbono são introduzidas no grafeno. Além disso, ocorre extinção do momento magnético que foi observado no grafeno com vacância sem a presença do substrato de metal.

Por outro lado, a síntese de monocamada de grafeno dopada substitucionalmente com diferentes átomos também tem sido realizada em substrato de cobre [36–39]. Por

exemplo, Cattelan et al. [39] reportaram uma investigação de monocamada de grafeno dopada com boro cultivada em cobre policristalino. A análise experimental da estrutura eletrônica indicou uma dopagem tipo- n do grafeno devido à interação com o substrato de cobre (como também é reportado em outras investigações experimentais [24, 26, 28]). Por outro lado, o mesmo tipo de análise indicou que a monocamada de grafeno dopada com boro sobre o substrato de cobre policristalino possui característica muito semelhante de uma monocamada de grafeno isolada. Teoricamente, é reportado que grafeno dopado com boro é p -dopado. Então, a razão pela qual este fenômeno não é observado experimentalmente foi atribuída à interação do grafeno com o substrato de cobre que, provavelmente, determina transferência de elétrons a partir do cobre para os estados vazios introduzidos pela presença do boro. Assim, a dopagem tipo- n devida ao contato com o substrato compensa a dopagem tipo- p induzida pela presença do boro, levando à formação de um semimetal quase perfeito [39]. Esse resultado experimental é interessante pois mostra que as propriedades intrínsecas de um material (nesse caso dopagem tipo- p do sistema grafeno-boro) podem ser modificadas por causa de interação com substratos.

2.6.2 Investigações Teóricas

As primeiras investigações teóricas sistemáticas, com base em cálculos DFT, de monocamada de grafeno em diferentes superfícies de metais foram realizadas por Giovannetti et al. [12], Khomyakov et al. [13] e Gong et al. [14]. Esses estudos indicaram que a adsorção de monocamada de grafeno em Al(111), Ag(111), Cu(111), Au(111) e Pt(111) possui uma característica de "adsorção física". Por outro lado, a adsorção em Ti(0001), Ni(111), Co(111) e Pd(111) possui característica de "adsorção química".

Nos casos de adsorção física, apesar da interação ser fraca e não modificar de forma profunda as propriedades do grafeno, ocorre transferência de elétrons do substrato para o grafeno ou vice-versa, que se reflete em deslocamento do nível de Fermi em relação ao ponto de neutralidade do grafeno (dopagem tipo- n - ponto de Dirac abaixo do nível de Fermi; dopagem tipo- p - ponto de Dirac acima do nível de Fermi). Na geometria de equilíbrio, monocamada de grafeno apresenta dopagem tipo- n quando adsorvida em Al(111), Ag(111) e Cu(111) e dopagem do tipo- p quando adsorvida em Au(111) e Pt(111) [13]. Nos casos de "adsorção química", a estrutura eletrônica da monocamada de grafeno é significativamente modificada devido à hibridização entre estados p_z do grafeno e estados d do substrato de metal.

De forma adicional, Gong et al. [14] forneceram evidências de que as propriedades de interfaces grafeno-metal são determinadas por um equilíbrio delicado de interações repulsivas e atrativas. Esse equilíbrio resulta em efeitos distintos, tais como transferência de elétrons entre os níveis eletrônicos, formação de dipolo na interface e rearranjos de carga devido a repulsão de Pauli entre orbitais internos do metal (elétrons s) e elétrons π do grafeno. Gong et al. [14] sugeriram que a redistribuição eletrônica em interfaces com característica

de *adsorção física* não pode ser explicada pelo modelo de *Schottky-Mott* convencional. Isso acontece porque a interação de repulsão de Pauli desempenha o papel principal no processo de equilíbrio eletrônico, resultando em formação de dipolo na interface que leva ao efeito secundário de transferência efetiva de elétrons.

Essas primeiras investigações foram realizadas empregando a LDA¹³. Estudos sistemáticos de monocamada de grafeno em diferentes superfícies de metais também foram realizados com uso de outras abordagens, a saber: por Vanin et al. com uso do funcional vdW-DF [16], por Hamada e Otani [15] com uso do funcional vdW-DF2 e mais recentemente por Olsen e Thygesen [17] com a abordagem RPA (do inglês *Random Phase Approximation*). O mesmo tipo de estudo sistemático para bicamada e tricamada de grafeno foi reportado recentemente [18], dentro da abordagem GGA-PBE com inclusão de correção de dispersão por meio de uma aproximação semiempírica DFT-D [128].

Na Tabela 2.1 apresenta-se resultados para energia de adsorção (E_{ads}) e distância de equilíbrio grafeno/metal (d_{eq}) de monocamada de grafeno sobre Pt(111), Cu(111) e Ni(111) obtidas com diferentes aproximações. E_{ads} e d_{eq} são propriedades que fornecem informações importantes sobre a interação do grafeno com o substrato, desde que refletem, de certa maneira, o equilíbrio das interações presentes no sistema na geometria de equilíbrio. A princípio, espera-se que uma "maior interação" tenha como consequência menor d_{eq} e maior E_{ads} (grafeno mais ligado ao substrato). Essa concepção é razoável, pois no caso de interfaces com característica de "adsorção química" (grafeno-Ni(111) por exemplo) a hibridização orbital se deve a uma sobreposição de funções de onda entre elétrons d do metal e elétrons π do grafeno que seria maior em pequenas distâncias grafeno-metal.

A partir dos dados da Tabela 2.1 observa-se que a abordagem GGA-PBE sozinha superestima d_{eq} e subestima fortemente E_{ads} para monocamada de grafeno sobre Pt(111), Cu(111) e Ni(111), fornecendo resultados que não estão de acordo com evidências experimentais. Isso se deve em parte à limitação da aproximação de gradiente generalizado¹⁴ para descrever estruturas que consistem de camadas fracamente ligadas, nas quais interações de van der Waals desempenham papel importante. De forma semelhante, vdW-DF e vdW-DF2 prevê uma ligação fraca do grafeno em todos os casos apresentados. Apesar de RPA fornecer valores razoáveis para d_{eq} , no caso do Ni(111) subestima a energia de adsorção. Por outro lado, vdW-DF2^{C09x} consegue descrever bem grafeno em Cu(111), Pt(111) e Ni(111).

O uso de LDA nesses casos particulares se mostra adequado, porém, apesar dessa abordagem produzir energias de ligação e distâncias de equilíbrio razoáveis para algumas interfaces grafeno/metal, ela tem a tendência de superestimar a ligação para sistemas com característica de adsorção química e subestimar para sistemas com característica de adsorção física [19]. Além disso, quando o interesse é estudar também efeitos de impurezas, essa abordagem se torna limitada. Por exemplo, essa limitação foi demonstrada por Hasegawa et al. no estudo de monocamada de grafeno em Ni(111) com átomos de Ag intercalados [118].

¹³LDA - do inglês *Local-Density Approximation*.

¹⁴GGA - do inglês *Generalized Gradient Approximation*.

Tabela 2.1. Energia de adsorção por átomo de carbono E_{ads} (meV/C) e distância de equilíbrio grafeno-metal d_{eq} (Å) para monocamada de grafeno sobre Cu(111), Pt(111) e Ni(111), obtidas por com uso de diferentes aproximações. $H_{gr-metal}$ representa a hidridização entre estados do metal e do grafeno de acordo com resultados experimentais.

		Cu(111)	Pt(111)	Ni(111)
LDA ([12, 13])	d_{eq} (Å) E_{ads} (meV/C)	3,26 33	3,30 38	2,05 125
LDA ([14])	d_{eq} (Å) E_{ads} (meV/C)	2,96 30	3,18 46	2,07 113
PBE ([17])	d_{eq} (Å) E_{ads} (meV/C)	4,33 2	4,40 5	4,33 2
vdW-DF ([16])	d_{eq} (Å) E_{ads} (meV/C)	3,58 38	3,67 43	3,50 37
vdW-DF2 ([15])	d_{eq} (Å) E_{ads} (meV/C)	3,73 46	3,71 54	3,68 44
vdW-DF2 ^{C09x} ([15])	d_{eq} (Å) E_{ads} (meV/C)	2,94 62	3,24 68	2,07 141
RPA ([17])	d_{eq} (Å) E_{ads} (meV/C)	3,09 68	3,42 84	2,19 70
DFT-D2	d_{eq} (Å) E_{ads} (meV/C)	3,03 ([129]) 92,62 ([129])	x x	2,09 ([118]) 160 ([118])
Exp.	d_{eq} (Å) $H_{gr-metal}$	x fraca ([24])	$3,30 \pm 0,05$ ([105]) fraca ([105])	$2,11 \pm 0,07$ ([115]) forte ([104, 120])

Por outro lado, o método DFT-D2 [130] fornece bons resultados para monocamada de grafeno em Cu(111) e Ni(111) (interfaces com características opostas) e, em geral, é considerado confiável para descrever as propriedades de folhas de grafeno em diferentes substratos porque fornece, especialmente, tanto distância de equilíbrio quanto energia de ligação adequadas. Essa abordagem tem sido utilizada com sucesso em muitas investigações teóricas recentes de folhas de grafeno em diferentes substratos [10, 11, 18, 118].

Capítulo 3

Fundamentos Metodológicos

Neste capítulo são discutidos os fundamentos teóricos dos métodos utilizados na realização do projeto de pesquisa desta dissertação. Em essência a abordagem utilizada fundamenta-se em métodos de estrutura eletrônica com base na Teoria do Funcional da Densidade [8, 9, 131–134] no contexto de sistemas periódicos com uso de conjunto de base de ondas planas e aproximação de pseudopotencial [80, 81, 135, 136]. É importante salientar que na prática o processo de simulação computacional de materiais depende do uso desse conjunto de métodos teóricos implementados de forma eficiente em um software. Em particular, para realizar na prática a investigação reportada no capítulo 4, a distribuição *Quantum ESPRESSO* [137] foi utilizada¹.

3.1 O problema de muitos corpos interagentes

Materiais de dimensões macroscópicas contêm um grande número de núcleos atômicos e elétrons e as propriedades macroscópicas da matéria são determinadas em grande parte pelo comportamento do elétrons. Uma teoria exata para o problema de um sistema de íons e elétrons interagentes é inerente a mecânica quântica e baseia-se na solução de uma equação proposta pelo físico austríaco Erwin Schrödinger em 1926 [138]. Essa equação aparentemente simples determina a função de onda quântica de um sistema (átomo, molécula ou sólido) e a função de onda, por sua vez, contém toda a informação necessária para determinar o estado do sistema e, conseqüentemente, as propriedades físicas e químicas de interesse. Porém, resolver a equação de Schrödinger para um sistema de interesse prático do mundo real não é algo simples.

Para se entender a complexidade do problema de muitos corpos interagentes e as aproximações que tornam o problema tratável pode-se inicialmente considerar a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de N elétrons e M núcleos. Uma figura ilustrativa de um sistema de coordenadas é apresentado na Fig 3.1. A distância entre

¹Os detalhes dos parâmetros utilizados na abordagem metodológica serão reportados no capítulo 4 no contexto da pesquisa realizada.

o i -ésimo elétron e o α -ésimo núcleo do sistema é $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|$, a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron do sistema é $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, a distância entre o α -ésimo e o β -ésimo núcleo do sistema é $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$.

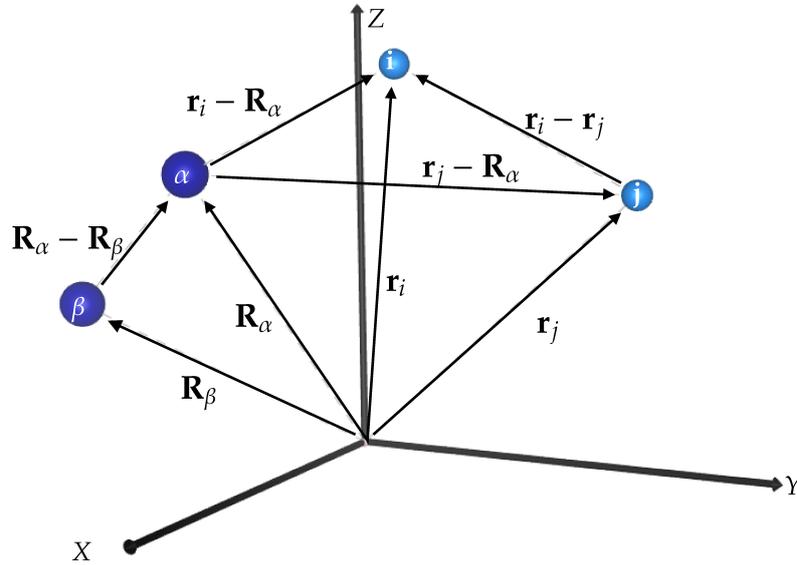


Figura 3.1. Figura ilustrativa de um sistema de coordenadas. i e j designam o i -ésimo e j -ésimo elétron do sistema, respectivamente. α e β o α -ésimo e β -ésimo núcleo do sistema. \mathbf{R}_α , \mathbf{R}_β , \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_j os vetores posição desses respectivos núcleos e elétrons (ver Szabo, A. & Ostlund, N. S. [139]).

A equação de Schrödinger independente do tempo para esse tipo de sistema de N elétrons e M núcleos pode ser escrita como:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (3.1)$$

Na expressão 3.1, E representa a energia total do sistema, $\{\mathbf{r}_i\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ e $\{\mathbf{R}_\alpha\} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ representam as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})$ representa a função de onda que descreve o estado do sistema (uma função de todas as coordenadas espaciais dos núcleos e elétrons). \hat{H} representa o operador Hamiltoniano total não-relativístico que contém os operadores de energia cinética e de energia potencial devido às interações entre os núcleos e elétrons do sistema:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \quad (3.2)$$

Cada termo que compõem o Hamiltoniano \hat{H} representa uma parcela das interações existentes no sistema e podem ser escritos de forma explícita. O significado de cada termo com sua expressão explícita² é apresentado a seguir nas expressões de 3.3 à 3.7. Nessas

²Adotando-se unidades atômicas: $\hbar = m_e = |e| = 1$. Onde \hbar , m_e , e são a constante de planck, a massa do elétron e a carga do elétron, respectivamente. Como consequência, todas as energias estão em Hartrees (1 H = 27,211 eV) e todas as distâncias são dadas em raios de Bohr ($a_0 = 0,529 \text{ \AA}$).

expressões M_α é a massa do núcleo α e Z_α o número atômico do núcleo α . Os operadores Laplacianos ∇_i^2 e ∇_α^2 envolvem diferenciação com respeito as coordenadas do i -ésimo elétron e do α -ésimo núcleo.

- \hat{T}_e é operador que representa a energia cinética dos elétrons:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3.3)$$

- \hat{T}_N é o operador que representa a energia cinética dos núcleos:

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (3.4)$$

- \hat{V}_{ee} é o operador que representa a energia potencial repulsiva elétron-elétron:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.5)$$

- \hat{V}_{NN} é o operador que representa a energia potencial repulsiva núcleo-núcleo:

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (3.6)$$

- \hat{V}_{Ne} é o operador que representa a interação Coulombiana atrativa elétron-núcleo:

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (3.7)$$

Resolver a equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico não é simples. Apesar das leis da mecânica quântica serem conhecidas, a sua aplicação ao estudo de sistemas de interesse do mundo real leva à equações que são muito complicadas para serem resolvidas exatamente. Portanto é preciso simplificar o problema por meio aproximações sucessivas, que ainda assim permitem uma descrição bastante adequada para sistemas de interesse prático.

Uma aproximação básica para aplicação da mecânica quântica à moléculas e sólidos é a *aproximação de Born-Oppenheimer* [140]. Uma vez que a massa dos núcleos são muito maiores do que a massa dos elétrons, os núcleos se movem bem mais lentamente que os elétrons, e então uma boa aproximação é considerar os elétrons se movendo no campo de núcleos fixos. Com essa aproximação o termo de energia cinética dos núcleos (expressão 3.4) pode ser desconsiderado (esse termo é muito menor do que os outros) e a repulsão

entre núcleos (expressão 3.6) considerada como uma constante. Com essa aproximação o movimento nuclear e o movimento eletrônico são separados e o Hamiltoniano será dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + V_{NN} \quad (3.8)$$

Na expressão 3.8, \hat{H}_{ele} é o denominado hamiltoniano eletrônico e pode escrito de forma explícita como:

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (3.9)$$

Para descrição dos elétrons esse Hamiltoniano é o foco central da teoria de estrutura eletrônica. Resolver o problema para esse Hamiltoniano ainda é difícil por causa da interação entre elétrons. Se dois elétrons de mesmo spin intercalam suas posições a função de onda deve mudar de sinal, isso é conhecido como propriedade de "troca" e é reflexo do *princípio de exclusão de Pauli*. Além disso, existe resposta dos elétrons em uma região à flutuações de densidade eletrônica em outra região.

Do ponto de vista histórico diversos métodos foram desenvolvidos para resolver de forma aproximada a equação de Schrödinger com o objetivo de se obter o estado fundamental de um sistema de elétrons em um átomo, molécula ou sólido. Contribuições de Hartree (aproximação de Hartree) [141] e Fock (Método Hartree-Fock) [142] foram fundamentais no processo de desenvolvimento de métodos baseados em função de onda³.

Uma outra forma de resolver o problema foi proposta em 1964 (como será visto na próxima seção) por P. Hohenberg e W. Kohn [8] com uma abordagem que tem como variável básica não funções de onda, mas a densidade eletrônica. Atualmente a Teoria do Funcional da Densidade é o método mais usado em cálculos de estrutura eletrônica em física da matéria condensada e fornece previsões bastante acuradas para muitas propriedades de vários materiais. Pelo desenvolvimeto da Teoria do Funcional da Densidade W. Kohn recebeu o prêmio Nobel de química em 1998 [143] juntamente com John A. Pople⁴.

³Em 1928 Hartree introduziu o método do campo autoconsistente para o cálculo aproximado de funções de onda e energia para átomos. Apesar da função de onda eletrônica total do sistema de N elétrons ser construída como um produto de *spin orbitais*, a função de onda de Hartree não satisfaz a propriedade antisimétrica da função de onda eletrônica total, o que precisa ser cumprida desde os elétrons são férmions e o princípio de exclusão de Pauli deve ser satisfeito. Em 1930, Fock propôs o uso de um determinante de Slater em vez de produtos de Hartree para representar função de onda eletrônica total garantindo a propriedade antisimétrica.

⁴John A. Pople recebeu o prêmio Nobel devido a sua contribuição para o seu desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica.

3.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Diferente dos métodos de estrutura eletrônica baseados em função de onda, nos quais a função de onda total é o objeto fundamental, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - do inglês *Density-Functional Theory*) utiliza a densidade eletrônica como variável básica. Uma vantagem importante dessa abordagem é a redução de dimensionalidade na solução do problema, uma vez que a equação de Schrödinger de N elétrons com a função de onda com $3N$ variáveis (mais N variáveis de spin) pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis. Isso permite a viabilidade computacional de aplicação ao estudo de sistemas de maiores dimensões, com grande número de elétrons, que são geralmente os de interesse na comunidade de física da matéria condensada.

A idéia de expressar a energia eletrônica em termos da densidade eletrônica foi explorada pela primeira vez de forma independente em trabalhos de Thomas e Fermi na década de 1920. No modelo original de Thomas-Fermi, a energia cinética de um sistema de elétrons é expressa como funcional da densidade, porém considerando-se os elétrons como não-interagentes em um gás de elétrons homogêneo com densidade igual a densidade local em qualquer dado ponto. Assim sendo, desconsidera-se efeitos de troca e correlação entre elétrons. No modelo de Thomas-Fermi o funcional energia cinética é dado por [131]:

$$T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}; \quad \text{com} \quad C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} = 2,871 \quad (3.10)$$

A partir da equação acima verifica-se que o funcional energia cinética dos elétrons depende exclusivamente da densidade eletrônica. Ao adicionar as interações atrativa entre elétron-núcleo e repulsiva entre elétron-elétron (tratadas classicamente) o funcional energia de Thomas-Fermi será dado por [131]:

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r}d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}d^3\mathbf{r}_1d^3\mathbf{r}_2 \quad (3.11)$$

A equação 3.11 é a expressão para o funcional energia do modelo de Thomas-Fermi para átomos. Assumindo que para o estado fundamental de um átomo de interesse a densidade eletrônica minimiza o funcional energia $E_{TF}[\rho(\mathbf{r})]$ sobre o vínculo,

$$N = N[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (3.12)$$

o método de multiplicadores de Lagrange pode ser utilizado para considerar o vínculo (3.12) e conseqüentemente a densidade eletrônica do estado fundamental deve satisfazer o princípio variacional:

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} \left(\int \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (3.13)$$

A equação variacional 3.13 resulta na seguinte equação de Euler-Lagrange:

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E_{TF}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(\mathbf{r}) - \phi(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

onde $\phi(\mathbf{r})$ é o potencial eletrostático no ponto \mathbf{r} devido ao núcleo e a toda distribuição eletrônica. A equação 3.14 pode ser resolvida levando-se em consideração o vínculo (equação 3.12) e a densidade eletrônica resultante pode ser inserida na equação 3.11 para se obter a energia total.

O modelo de Thomas-Fermi foi muito útil para descrever algumas tendências qualitativas para as energias totais de átomos. Apesar dessa aproximação não ter a acurácia necessária para descrever problemas atuais de estrutura eletrônica da matéria, ela ilustra a possibilidade do uso da densidade eletrônica como variável básica e serviu de inspiração para a formulação moderna da Teoria do Funcional da Densidade [132].

3.2.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

A formulação moderna da Teoria do Funcional da Densidade têm como base dois teoremas fundamentais provados por P. Hohenberg e W. Kohn em um famoso trabalho escrito em 1964 [8]. Primeiro eles mostram que todos os observáveis, isto é, todas as grandezas físicas que podem ser medidas em um sistema são unicamente determinadas pela densidade eletrônica, ou seja, são funcionais da densidade. Além disso, eles mostraram que é possível definir um funcional para energia em função da densidade e que o estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando a energia total em função da densidade. Isso é o equivalente do princípio variacional de Rayleigh-Ritz no contexto da Teoria do Funcional da Densidade.

O primeiro teorema, também conhecido com princípio básico de Hohenberg-Kohn e o segundo teorema, também conhecido com princípio variacional de Hohenberg-Kohn são apresentados e discutidos a seguir.

Teorema I: Lema básico de H. K.

A densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ de um sistema quântico de muitos corpos interagentes sobre a ação de um potencial externo $v(\mathbf{r})$ determina este potencial unicamente, exceto por uma constante aditiva.

Corolário: $\rho(\mathbf{r})$ determina o número de elétrons $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, determina o potencial externo $v(\mathbf{r})$, determina a função de onda e também todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental do sistema.

Este teorema pode ser provado por redução ao absurdo⁵. Em primeiro lugar é preciso supor que dois potenciais externos $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ diferentes⁶, levam à mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ para o estado fundamental. Seja E e Ψ a energia total e função de onda que caracterizam o estado fundamental para um sistema com Hamiltoniano \hat{H} que possui potencial externo $v(\mathbf{r})$, onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ (energia cinética + energia de interação elétron-elétron + energia potencial). Seja E' e Ψ' a energia total e função de onda que caracterizam o estado fundamental para um sistema com Hamiltoniano \hat{H}' que possui potencial externo $v'(\mathbf{r})$, onde $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'$. Utilizando Ψ' como uma função teste para o problema definido pelo Hamiltoniano \hat{H} , princípio variacional⁷:

$$\begin{aligned} E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi' \rangle \\ &= E' + \langle \Psi' | \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (3.15)$$

Mas $\langle \Psi' | \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi' \rangle = \int \rho'(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$ e portanto:

$$E < E' + \int \rho'(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (3.16)$$

De forma semelhante, utilizando Ψ como uma função teste para o problema definido pelo Hamiltoniano \hat{H}' , pelo Teorema Variacional:

$$\begin{aligned} E' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H}' + \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi \rangle \\ &= E - \langle \Psi | \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (3.17)$$

Mas $\langle \Psi | \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$ e portanto:

$$E' < E - \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

Adicionando (6) e (7) chega-se a uma contradição:

$$E + E' < E + E' \quad (3.19)$$

Pode-se concluir que dois diferentes potenciais externos que diferem por mais de uma constante não podem dar origem à mesma densidade eletrônica de estado fundamental.

⁵do latim *Reductio ad absurdum*. Prova por contradição, ou redução ao absurdo é um argumento lógico no qual se assume uma ou mais hipóteses e, a partir destas, deriva uma consequência absurda, e então conclui que a suposição original deve estar errada.

⁶Diferentes de uma forma não-trivial, isto é, eles não diferem apenas por uma constante, diferem por mais de uma constante aditiva, ou seja, $v'(\mathbf{r})$ é diferente de $v(\mathbf{r}) + \text{const}$.

⁷Sobre o princípio variacional em perspectiva didática ver, por exemplo: Levine, I. N. *Quantum Chemistry* (chapter 8) [144].

Isto prova há uma correspondência de um-para-um entre um potencial externo e densidade eletrônica. Desde que a densidade eletrônica determina unicamente o potencial externo e o potencial externo fixa o Hamiltoniano, todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental do sistema são determinadas pela densidade eletrônica.

Teorema II: Princípio variacional de HK

Pode-se definir um funcional universal para energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ em termos da densidade $\rho(\mathbf{r})$, válido para qualquer potencial externo $v(\mathbf{r})$. Para um potencial particular, a energia exata do estado fundamental E_0 é o valor mínimo global do funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ e a densidade $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza esse funcional é a densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

De acordo com o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental são determinadas pela densidade eletrônica. Então todas as propriedades podem ser vistas como funcionais da densidade e pode-se definir, para um dado potencial externo $v(\mathbf{r})$, um funcional para a energia total [8]:

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.20)$$

Onde $F[\rho(\mathbf{r})]$ também é um funcional universal da densidade, válido para qualquer potencial externo. Para o valor correto de $\rho(\mathbf{r})$, ou seja, $\rho_0(\mathbf{r})$, $E[\rho(\mathbf{r})]$ é igual a energia do estado fundamental E_0 . Assim, a energia vai atingir o mínimo somente quando a densidade eletrônica for igual à densidade eletrônica do estado fundamental. Isso pode ser expresso em termos do princípio variacional:

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] \leq E[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.21)$$

Se $F[\rho(\mathbf{r})]$ é conhecida como um funcional suficientemente simples de $\rho(\mathbf{r})$, o problema de determinar a energia do estado fundamental e densidade de um sistema em determinado potencial externo seria relativamente fácil, uma vez que exige apenas a minimização de um funcional da densidade que depende de três variáveis. A problemática reside em determinar $F[\rho(\mathbf{r})]$. Um primeiro passo para obter uma forma conveniente para o funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ é separar dele a parte coulombiana clássica e escrever (como proposto por Hohenberg e Kohn [8]):

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.22)$$

onde $G[\rho(\mathbf{r})]$ também é um funcional universal.

Apesar de Hohenberg e Kohn terem apresentado uma abordagem exata para se obter as propriedades do estado fundamental de qualquer sistema eletrônico, eles não forneceram uma maneira prática de minimizar o funcional energia e tornar possível a realização de cálculos práticos aplicados a sistemas de interesse. Um avanço importante na aplicação da

Teoria do Funcional da Densidade foi feito em 1965 por W. Kohn and L. J. Sham [9]. Eles utilizaram o formalismo de Hohenberg e Kohn para desenvolver um método aproximativo para tratar um sistema não-homogêneo de elétrons interagentes e derivaram um conjunto de equações auto-consistente análogas as equações de Hartree-Fock. Essas equações são conhecidas atualmente como equações de Kohn-Sham, como reportado a seguir.

3.2.2 As equações variacionais de Kohn-Sham

Em 1965 Kohn e Sham [9] apresentaram uma aproximação para o funcional $G[\rho(\mathbf{r})]$ definindo:

$$G[\rho(\mathbf{r})] \equiv T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.23)$$

de modo que o funcional energia pode ser escrito como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.24)$$

Na expressão 3.24, o primeiro termo é a energia devido ao potencial externo, o segundo termo é a energia coulombiana clássica ("termo de Hartree" para os elétrons), o terceiro termo é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ e o último é, de acordo com a definição de Kohn e Sham [9], a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$. Aplicando o Teorema variacional para minimizar o funcional de energia, com o vínculo de que a carga total seja fixa,

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (3.25)$$

e a partir da condição estacionária que inclui esse vínculo,

$$\delta \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (3.26)$$

a seguinte expressão é obtida⁸:

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v_{xc}(\mathbf{r}) - \mu \right\} d\mathbf{r} = 0 \quad (3.27)$$

O potencial de troca-correlação, $v_{xc}(\mathbf{r})$, que aparece na expressão acima pode ser obtido formalmente pela derivada funcional⁹ de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (3.28)$$

⁸Observar que μ é um multiplicador de Lagrange associado ao vínculo $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$.

⁹Sobre funcionais e suas propriedades formais ver, por exemplo, o apêndice A do livro *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* escrito por R. G. Parr e W. Yang [131].

então considerando-se a densidade definida como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.29)$$

a solução da equação 3.27 que satisfaz a condição 3.25 e 3.29 pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula (Kohn & Sham, 1965 [9]):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.30)$$

onde $\psi_i(\mathbf{r})$ é a função de onda do estado eletrônico i (orbitais de partícula única, ou orbitais de Kohn-Sham), ϵ_i é o autovalor de Kohn-Sham e $v^{KS}(\mathbf{r})$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por:

$$v^{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

A equação 3.30 é conhecida como equação de Kohn-Sham¹⁰. A equação de Kohn-Sham representa um mapeamento do sistema de muitos elétrons interagentes sobre um sistema de elétrons não-interagentes movendo-se em um potencial efetivo devido a todos os outros elétrons. Se o funcional energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é conhecido exatamente, pode-se computar a sua derivada funcional com relação à densidade que iria produzir um potencial de troca-correlação $v_{xc}(\mathbf{r})$ que incluiu os efeitos de troca-correlação exatamente. Infelizmente uma forma exata para $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ não é conhecida, mas existem várias aproximações propostas para esse termo (como será visto na próxima seção).

Deve-se observar que a partir das equações de Kohn-Sham a energia total eletrônica pode ser determinada formalmente sem aproximações em função dos autovalores ϵ_i (energias orbitais) ([9, 131]):

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.32)$$

Desde que o potencial efetivo depende da densidade, que por sua vez é obtida a partir da expressão 3.29 (e portanto depende de todos os estados de partícula única) resolver a equação de Kohn-Sham exige um processo de iteração até se alcançar a autoconsistência. A equação de Kohn-Sham pode ser resolvida de forma auto-consistente do seguinte modo: Em primeiro lugar se escolhe um funcional $E_{xc}[\rho]$, considera-se então uma densidade $\rho^{in}(\mathbf{r})$ inicial, a partir dela o potencial efetivo $v^{KS}(\mathbf{r})$ é construído e a equação de Kohn-Sham (3.30) é resolvida para se obter $\psi_i(\mathbf{r})$ e se obtém nova densidade $\rho^{out-1}(\mathbf{r})$ por meio da equação 3.29. No entanto, a nova densidade encontrada $\rho^{out-1}(\mathbf{r})$ deve ser consistente com o potencial efetivo $v^{KS}(\mathbf{r})$, se não for a nova densidade $\rho^{out-1}(\mathbf{r})$ é usada para se construir um novo potencial efetivo $v_{novo}^{KS}(\mathbf{r})$ e o processo se repete até que a autoconsistência seja atingida (ver

¹⁰ $\hat{H}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}(\mathbf{r})$ é conhecido como Hamiltoniano de Kohn-Sham.

Fig. 3.2). Em termos computacionais alcançar a autoconsistência pode não ser algo simples, porém, existem métodos implementados [137] para resolver de forma eficiente o problema de encontrar uma solução autoconsistente para as equações de Kohn-Sham.

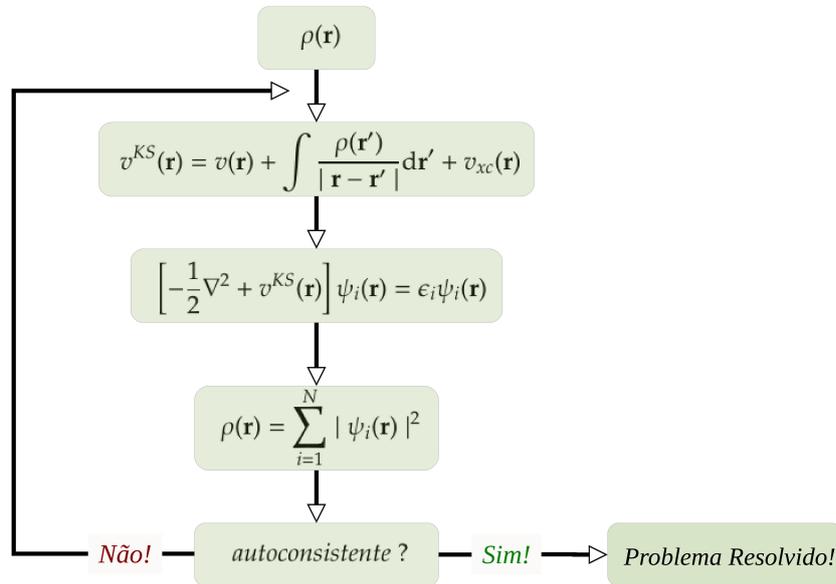


Figura 3.2. Esquema de solução autoconsistente para as equações de Kohn-Sham.

3.2.3 Funcionais para Exchange e Correlação

A Teoria do funcional da Densidade é, a princípio, uma abordagem exata para o problema de muitos corpos interagentes. Na prática, porém, aproximações devem ser feitas para descrever a interação dos elétrons com outros elétrons. Essas interações são aproximadas com os chamados funcionais de troca-correlação e grande parte do sucesso da DFT decorre do fato de que funcionais com formas muito simples, muitas vezes produzem resultados muito precisos. Na verdade, a forma exata para o funcional de troca-correlação cuja existência é garantida pelo teorema de Hohenberg-Kohn simplesmente não é conhecida.

Aproximação de Densidade Local (LDA)

A Aproximação de Densidade Local (do inglês *Local-density approximation* - LDA) foi proposta inicialmente em um dos primeiros artigos sobre DFT [8]. Na Aproximação de Densidade Local a energia de troca-correlação para um sistema de gás de elétrons não-homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r} é assumida igual à energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com mesma densidade local naquele ponto. Nessa aproximação supõe-se também que $\rho(\mathbf{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto \mathbf{r} . Assim pode-se escrever a energia de troca-correlação da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))d^3r \quad (3.33)$$

Na expressão 3.33, $\epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$. Em geral, na aproximação LDA o termo $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é dado por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{LDA}d^3r = \int \rho(\mathbf{r})[\epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))]d^3r \quad (3.34)$$

Na prática é mais usual separar $\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$ em termos de contribuições de troca e de correlação. O termo de troca ϵ_x (que no caso do gás homogêneo é obtido facilmente) e o termo de correlação ϵ_c (que é mais complexo e não pode ser determinado exatamente nem para o caso do gás homogêneo) são calculados separadamente. O termo ϵ_c foi obtido com alta precisão para vários valores de densidade por meio de simulação Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente por Ceperley e Alder [145]. Em geral essas energias têm sido parametrizadas em função do raio de Wigner r_s , o que permite obter ϵ_c para qualquer valor de densidade. Exemplos de parametrização¹¹ são as propostas por J. P. Perdew e A. Zunger (PZ) [146] e por J. P. Perdew e Y. Wang (PW) [147].

A princípio, LDA é válida apenas para sistemas nos quais a densidade varia lentamente. Porém, fornece resultados surpreendentemente bom para alguns sistemas, especialmente para os metais. Uma explicação para este sucesso da LDA é um cancelamento de erro sistemático, pois normalmente em sistemas não-homogêneos LDA subestima a parte de correlação, mas superestima a parte de troca, resultando inesperadamente em bons valores de E_{xc}^{LDA} . Um exemplo da limitação da abordagem LDA é sua aplicação ao estudo de efeitos de impurezas em folhas de grafeno, devido a não-homogeneidade do sistema resultante. Essa limitação da abordagem LDA foi demonstrada, por exemplo, por Hasegawa et. al. no estudo de monocamada de grafeno sobre Ni(111) com átomos de Ag intercalados [118].

A Aproximação de Densidade Local (LDA) pode ser generalizada para sistemas com polarização de spin. Essa forma mais geral é conhecida como Aproximação de Densidade de Spin Local (LSDA)¹² e a energia de troca-correlação é escrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] &= \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r}))d^3r \\ &= \int \rho(\mathbf{r})[\epsilon_x^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_c^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r}))]d^3r \end{aligned} \quad (3.35)$$

Na expressão 3.35, $\rho^\uparrow(\mathbf{r})$ e $\rho^\downarrow(\mathbf{r})$ são densidades de *spin up* e *spin down*, respectivamente; e define-se $\rho(\mathbf{r}) = \rho^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r})$. Para sistemas sem polarização de spin a LDA é encontrada,

¹¹Observa-se que todas as energias de correlação por elétron (ϵ_c) dos funcionais LDA modernos comumente utilizados em cálculos DFT [146, 147] são parametrizações dos dados de Ceperley e Alder.

¹²do inglês Local Spin Density Approximation - LSDA.

definindo $\rho^\uparrow(\mathbf{r}) = \rho^\downarrow(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/2$.

Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

Se a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ for fortemente não-uniforme, a energia de troca-correlação calculada usando a densidade de um gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. A idéia física por trás da Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA - do inglês *Generalized Gradient Approximation*) é simples: a densidade eletrônica em sistemas reais não é uniforme, portanto, incluindo informações sobre a variação espacial na densidade eletrônica pode-se criar uma funcional com maior flexibilidade para descrever materiais reais.

Na Aproximação de Gradiente Generalizado o funcional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é expresso em termos do gradiente da densidade de carga total. Em geral essa aproximação tem a seguinte fórmula funcional:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d^3r, \quad (3.36)$$

Para facilitar os cálculos práticos, f deve ser uma função analítica parametrizada. Existem várias propostas de parametrização, entre elas, a mais utilizada é a de Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE) [148].

É importante salientar que a fim de se alcançar melhores descrições do que as fornecidas pela abordagem LDA e GGA e, em particular, lidar de forma mais adequada com sistemas nos quais interações de van der Waals desempenham papel importante diversos métodos foram desenvolvidos: esquemas de correção de dispersão com aproximação semiempírica (por exemplo, DFT-D) [128, 130, 149], aproximação com utilização de funcionais verdadeiramente não-locais, por exemplo, funcional da densidade van der Waals em diferentes versões (vdW-DF, vdW-DF2, vdW-DF2-CO_{9x}) [150–153] e recentemente aplicação da abordagem RPA (do inglês *Random Phase Approximation*) [17, 154, 155].

3.3 Método de ondas planas e Pseudopotencial

A abordagem que utiliza conjunto de base de ondas planas e aproximação de pseudopotencial tornou-se um dos métodos mais utilizados para calcular as propriedades do estado fundamental de sistemas periódicos no âmbito da Teoria do Funcional da Densidade. A simplicidade do método de ondas planas leva à esquemas numéricos muito eficientes para resolver as equações de Kohn-Sham e o uso de pseudopotenciais permite expandir as funções de onda em um conjunto relativamente pequeno de ondas planas. A justificativa formal desse tipo de método é descrito a seguir.

O Teorema de Bloch afirma que em um sistema periódico quando o potencial de um Hamiltoniano monoelétrônico tem a periodicidade de translação da rede ($v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{R})$)

cada função de onda eletrônica associada ao Hamiltoniano monoelétrônico pode ser escrita como o produto de uma onda plana e uma função que possui a periodicidade da rede,

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}f_j(\mathbf{r}) \quad (3.37)$$

Qualquer função que tem a periodicidade da rede pode ser escrita por meio da expansão em um conjunto de base que consiste em um conjunto discreto de ondas planas cujos vetores são vetores da rede recíproca do cristal,

$$f_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.38)$$

onde \mathbf{G} é um vetor de translação da rede recíproca definido por $\mathbf{R}\cdot\mathbf{G} = 2\pi\eta$ (com η inteiro), e \mathbf{R} é o vetor de rede do cristal (vetor de translação no espaço real).

Por isso, cada função de onda eletrônica pode ser escrita como uma soma de ondas planas,

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.39)$$

onde $c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ são coeficientes de Fourier da expansão.

Em princípio, um conjunto de base de ondas planas infinito é necessário para expandir as funções de onda eletrônica. Porém, computacionalmente, uma expansão completa em termos de um número infinito de ondas planas não é possível. Na prática os coeficientes $c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ das ondas planas com energia cinética menor que $(1/2) |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ são tipicamente mais importantes do que aqueles com grande energia cinética (a contribuição de componentes de Fourier mais elevados, maior que $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ é pequena). Assim, o conjunto de base de onda plana pode ser truncado para incluir somente ondas planas que têm energias cinéticas menores do que a de uma energia de corte particular.

Quando ondas planas são usadas como uma base para expandir as funções de onda eletrônicas, as equações de Kohn-Sham (com um potencial efetivo periódico) assumem uma forma particularmente simples em forma de equação matricial [156]:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \quad (3.40)$$

onde $\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ é o delta de Kronecker e reflete o fato de que a energia cinética é diagonal e $V(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ é dado por:

$$V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (3.41)$$

e a matriz do Hamiltoniano $H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k})$ para o ponto \mathbf{k} na zona de Brillouin tem, portanto, a seguinte forma:

$$H_{GG'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 + V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (3.42)$$

A solução da equação 3.40 pode ser obtida por diagonalização da matriz do Hamiltoniano $H_{GG'}(\mathbf{k})$. A energia cinética é diagonal, os vários potenciais são descritos em termos de suas transformadas de Fourier e a dimensão da matriz é determinada pela escolha de energia de corte $(1/2) |\mathbf{k} + \mathbf{G}_c|^2$, que limita os valores de \mathbf{G}' no somatório e como consequência o número de ondas planas na expansão. O maior problema no método de ondas planas é descrever com precisão o comportamento oscilatório da função de onda perto do núcleo, pois exigiria um número de ondas planas imenso, ou seja, grande energia de corte que consequentemente aumenta a dimensão da matriz a ser diagonalizada. Esse é um problema grave do ponto de vista prático, mas pode ser superado com o uso da *aproximação de pseudopotencial* que permite reduzir o número de ondas planas necessária para representar a função de onda substancialmente.

Aproximação de Pseudopotencial

Os elétrons em átomos são divididos em dois tipos: elétrons de caroço e elétrons de valência. É bastante conhecido que a maior parte das propriedades físicas de sólidos dependem mais do comportamento dos elétrons de valência do que dos elétrons de caroço, uma vez que os elétrons de caroço são pouco afetados quando um átomo é colocado num ambiente químico diferente e forma ligações químicas com outros átomos. Devido a essa diferença de comportamento entre elétrons de valência e elétrons de caroço, uma abordagem altamente eficaz foi desenvolvida para separar a descrição dos elétrons de valência e de caroço em cálculos de estrutura eletrônica. Essa abordagem é conhecida como o método de pseudopotencial e sua base teórica foi estabelecida pela primeira vez no trabalho de Phillips e Kleinman [157].

A idéia básica do método de pseudopotencial é substituir (por meio de um procedimento de cálculo formal) o verdadeiro potencial por um pseudopotencial que de forma aproximada é capaz de reproduzir os efeitos dos elétrons de caroço de maneira mais simples e consequentemente se obter uma pseudofunção na qual as oscilações na região de caroço são descritas de forma suave como indicado na Fig. 3.3. Em geral, existem dois principais objetivos no formalismo de pseudopotencial:

- usar um pseudopotencial mais fraco para descrever os elétrons do núcleo que, devido ao seu potencial profundo, precisariam ser descritos por muitas funções de base de ondas planas.
- Eliminar as oscilações rápidas das funções de onda dos elétrons de valência na região do núcleo.

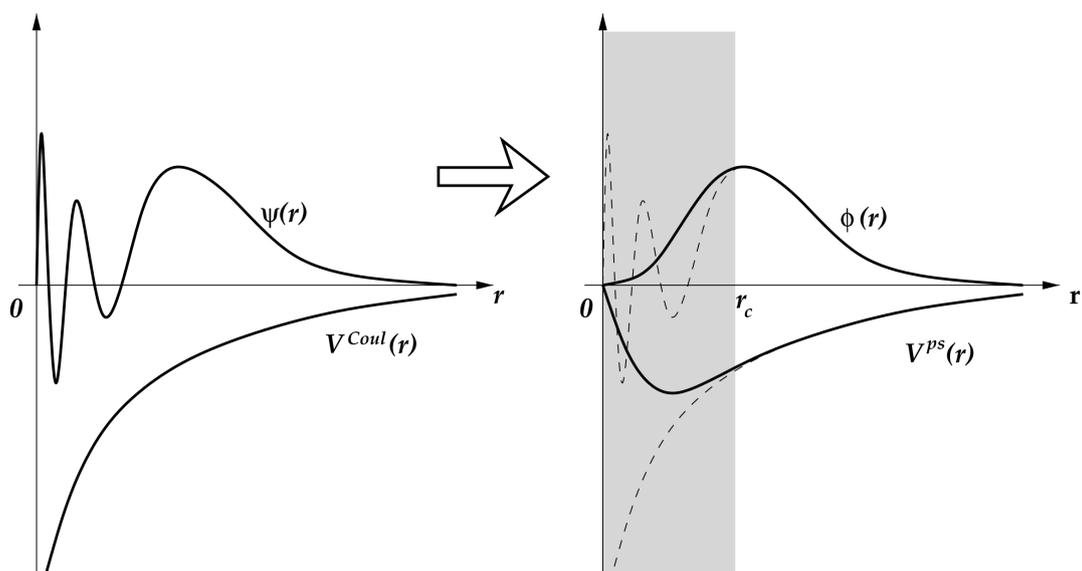


Figura 3.3. Esquema representando a construção da pseudofunção e pseudopotencial (Referência: E. Kaxiras [81]).

Na aproximação de pseudopotencial é essencial que fora da região de caroço ($r > r_c$) o pseudopotencial coincida com o verdadeiro potencial e a pseudofunção de onda coincida com a verdadeira função de onda obtida por meio de uma descrição que inclui todos os elétrons. Existem diversos métodos para gerar pseudopotenciais. Entre eles pode-se citar a abordagem de Troullier & Martins (pseudopotenciais de norma-conservada) [158], a abordagem de Vanderbilt (pseudopotenciais ultrasuaves) [158] e a abordagem de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos [159].

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo os resultados obtidos no trabalho de pesquisa são apresentados e discutidos. Este capítulo está organizado da seguinte maneira:

- Seção 4.1 : Descrição da estrutura atômica da superfície Cu(111) e de sua geometria de equilíbrio e estabilidade energética.
- Seção 4.2: Análise das propriedades estruturais e estabilidade energética de três diferentes configurações de adsorção para formação de monocamada e bicamada de grafeno em Cu(111).
- Seção 4.3: A configuração energeticamente mais favorável de monocamada e bicamada de grafeno em superfície Cu(111) foram utilizadas para uma análise comparativa mais detalhada entre as duas interfaces.
- Seção 4.4: Análise das propriedades estruturais, energéticas e magnéticas de bicamada de grafeno com impureza substitucional de cobalto nos sítios α e β (sistemas denominados BLG-Co- α e BLG-Co- β , respectivamente) na ausência de substratos de suporte.
- Seção 4.5: Análise das propriedades estruturais, estabilidade energética e momento magnético da heteroestrutura BLG-Co- β /Cu(111).

4.1 Superfície Cu(111)

Existem muitos planos diferentes ao longo dos quais pode-se decompor um cristal de cobre e se obter diferentes superfícies em termos de arranjo dos átomos. Porém, a superfície Cu(111) foi escolhida para o estudo desta dissertação porque é a energeticamente mais favorável das superfícies de cobre [25] e investigações experimentais para grafeno crescido em substrato de cobre (policristalino) indicam orientação preferencial em Cu(111) [25,28]. Por outro lado, a estrutura atômica do substrato pode desempenhar papel importante nas propriedades de sistemas compostos por folhas de grafeno e o substrato. Então, considerou-se em primeiro lugar a descrição da estrutura atômica da superfície Cu(111) e foram investigadas a sua geometria de equilíbrio e estabilidade energética.

O parâmetro de rede otimizado do cobre metálico ($a_{Cu} = 3,62 \text{ \AA}$)¹ foi utilizado para se obter os parâmetros estruturais para construção do modelo inicial da superfície Cu(111), ou seja, o parâmetro de rede da superfície Cu(111) ($a_{Cu111} = a_{Cu}/\sqrt{2} = 2,56 \text{ \AA}$) e a distância entre os planos na direção [111] ($d_{Cu111} = a_{Cu}/\sqrt{3} = 2,090 \text{ \AA}$). A partir desses dados construiu-se um modelo *slab* com 4 camadas atômicas de cobre, constituído de uma *supercélula* 5×5 (100 átomos de Cu, 25 átomos por camada) com condições periódicas de contorno e vácuo de 15 Å na direção perpendicular à superfície, para evitar a interação do sistema com sua respectiva imagem periódica ao longo do eixo z. As duas camadas superiores foram deixadas livres para relaxar e as duas camadas inferiores fixas (ver Fig. 4.1) e realizou-se a otimização estrutural². A partir da estrutura completamente otimizada as propriedades estruturais e energéticas foram determinadas.

A estabilidade energética da superfície Cu(111) foi determinada através do cálculo da energia de formação da superfície, calculada de acordo com a seguinte expressão [160,161]:

$$E_{sup} = \frac{E_{slab} - N.E_{bulk}}{2A} \quad (4.1)$$

Na expressão 4.1, E_{sup} é a energia de superfície, E_{slab} é a energia total obtida para superfície Cu(111) no modelo *slab* adotado, E_{bulk} é a energia total por átomo do material bulk, N é o número de átomos do modelo *slab* e A é a área da superfície (a área no plano xy da supercélula utilizada nos cálculos da superfície). O fator de 1/2 leva em conta a existência de duas superfícies limitantes no modelo slab. E_{sup} representa então a energia por unidade de área necessária para formar a superfície a partir do material bulk. No presente caso da superfície Cu(111), $N = 100$ e $A = 141,890 \text{ \AA}^2$.

Na Fig. 4.1 apresenta-se a estrutura atômica da superfície Cu(111) em sua geometria de equilíbrio na qual as distâncias entre os planos na direção [111] (designadas por d_{12} , d_{23} e d_{34} , respectivamente) são indicadas. Os valores obtidos para essas distâncias são apresentados na Tabela 4.1 junto com o valor obtido para energia de superfície.

¹ver apêndice A, seção A.2 para mais detalhes sobre os testes de convergência.

²Ver apêndice A, seção A.1 para os detalhes computacionais utilizados.

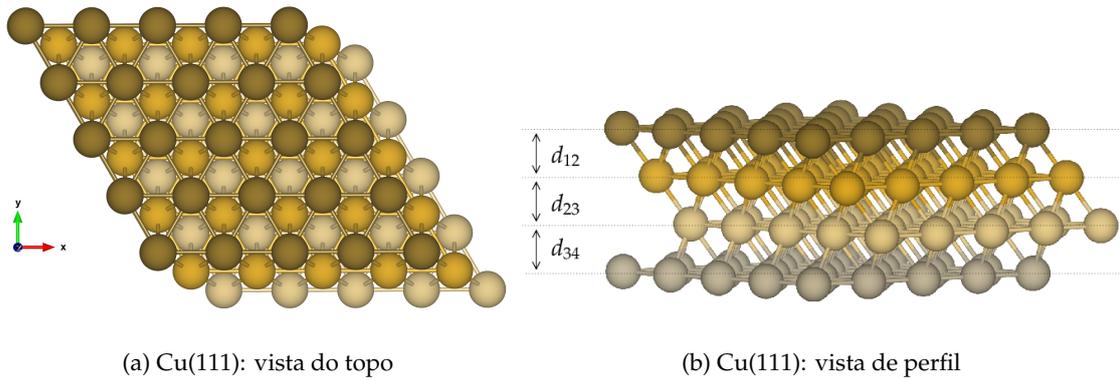


Figura 4.1. Estrutura atômica otimizada da superfície Cu(111). (a) vista do topo, (b) vista de perfil. As esferas marrom, amarela, bege e cinza representam átomos de cobre da primeira, segunda, terceira e quarta camadas da superfície Cu(111), respectivamente.

Tabela 4.1. Energia de superfície (E_{sup}), distâncias interplanares (d_{12} , d_{23} , d_{34} são as distâncias entre a primeira e a segunda, entre a segunda e a terceira e entre a terceira e a quarta camada de Cu, respectivamente) e relaxação de superfície ($\Delta d_{12} = (d_{12} - d_{bulk})/d_{bulk}$) do Cu(111) (ver Fig. 4.1.)

	Cu(111)	Cu(111)^{Exp}
E_{sup} (eV/Å ²)	0,1174	0,1119 [162] ; 0,1144 [163]
d_{12} (Å)	2,061	x
d_{23} (Å)	2,087	x
d_{34} (Å)	2,090	x
Δd_{12} (%)	-1,39	(-1,0 ± 0,4) [164]; (-0,7 ± 0,5) [165]

A contração da distância entre camadas é habitual para muitas superfícies de metais. Redistribuição de carga eletrônica provocada pela formação da superfície pode se refletir em alteração do comprimento das ligações entre os átomos da superfície, que se reflete em "reconstrução de superfície" (modificação da distância entre os átomos no plano da superfície) ou relaxação de superfície (contração ou expansão da primeira ou demais distâncias entre planos atômicos) [160, 166]. A partir da Tab. 4.1 observa-se que existe uma contração de 0,029 Å na distância interplanar entre a primeira e a segunda camada atômica do Cu(111) (d_{12}) em relação ao valor do bulk (2,090 Å) o que representa uma relaxação compressiva Δd_{12} de 1,39 %, em boa concordância com o resultado experimental de (-1,0 ± 0,4)% [164] obtido por meio de MEIS (*Medium Energy Ion Scattering Spectrometry*) em temperatura ambiente. Observa-se também uma contração de 0,003 Å ($\Delta d_{23} = 0,14$ %) entre a segunda e a terceira camada atômica (d_{23}). Além disso, a energia de superfície está em concordância quantitativa com resultados experimentais. Esses resultados indicam que o modelo atômico utilizado para descrever a superfície Cu(111) é adequado.

4.2 Monocamada/Bicamada de grafeno em superfície Cu(111)

Para investigar as propriedades de monocamada e bicamada de grafeno em superfície Cu(111) (interfaces Gr/Cu(111) e BLG/Cu(111), respectivamente) utilizou-se um modelo de parâmetro de rede combinado (em inglês *lattice-matched model*), ou seja, o parâmetro de rede otimizado da monocamada e bicamada de grafeno ($a_G = 2,46 \text{ \AA}$) foi adaptado ao parâmetro de rede otimizado da superfície Cu(111) ($a_{Cu(111)} = 2,56 \text{ \AA}$) e uma supercélula 5×5 foi construída (o parâmetro de rede da supercélula foi, portanto, $5 \times 2,56 = 12,8 \text{ \AA}$). Com esse ajuste o parâmetro de rede da monocamada e bicamada de grafeno fica apenas 4,06% maior do que o valor otimizado ($a_G = 2,46 \text{ \AA}$), o que representa um esforço de tensão uniforme de 4,06 % para a monocamada e bicamada de grafeno em Cu(111). Esse modelo representa a monocamada e bicamada de grafeno pseudomorfologicamente adaptada à superfície Cu(111).

Outra abordagem possível seria ajustar o parâmetro de rede da superfície Cu(111) ao do grafeno, porém esse ajuste (uma contração do parâmetro de rede da superfície) resulta em mudança na relaxação estrutural da superfície, porque as distâncias inter-atômicas são contraídas artificialmente, e isso pode alterar de forma significativa a descrição de suas propriedades eletrônicas e sua interação com outros materiais como sugerido em investigações experimentais para outras superfícies de cobre [167]. Neste trabalho preferiu-se manter uma descrição adequada da superfície (ver seção 4.1), uma vez que a expansão do parâmetro de rede da monocamada ou bicamada de grafeno não provoca mudanças significativas em suas estruturas eletrônicas (em particular a morfologia das bandas π é preservada e propriedades como função trabalho não são muito sensíveis a esse ajuste). Essa escolha também pode ser justificada com base em alguns resultados experimentais. Por exemplo, investigações para grafeno crescido em substrato de cobre (policristalino) indicam orientação preferencial em Cu(111) e que um esforço de tensão de 4,1 % para o grafeno em Cu(111) é plausível [25, 28].

4.2.1 Configurações de adsorção

As propriedades de interfaces *grafeno-substrato* podem, a princípio, depender da configuração de formação da interface (*configuração de adsorção*). Para monocamada de grafeno adsorvida em superfícies (111) de metais com estrutura cristalina cúbica de face centrada existem três possíveis configurações básicas de adsorção, verificadas experimentalmente. Essas três possíveis configurações foram consideradas neste trabalho para o caso particular de monocamada de grafeno sobre superfície Cu(111) [interface Gr/Cu(111)] e são apresentadas na Fig. 4.2 em desenho esquemático simplificado³. As configurações de adsorção apresentadas na Fig. 4.2 foram nomeadas de acordo com uma nomenclatura em que a estrutura de adsorção é caracterizada pela posição dos átomos de carbono em relação aos sítios de alta-simetria da superfície Cu(111), ou seja:

³Para cada uma dessas três configurações foi construída uma supercélula 5×5 (50 átomos de Carbono e 100 átomos de Cu) com condições periódicas de contorno e vácuo de 15 \AA entre o sistema e sua respectiva imagem periódica ao longo do eixo z , e realizou-se a otimização estrutural para se obter a geometria de equilíbrio. Ver apêndice A, seção A.1 para os detalhes computacionais utilizados.

- Configuração *top-fcc*: átomos de carbono alinhados com átomos da primeira e terceira camada da superfície Cu(111).
- Configuração *top-hcp*: átomos de carbono alinhados com átomos da primeira e segunda camada da superfície Cu(111).
- Configuração *hcp-fcc*: átomos de carbono alinhados com átomos da segunda e terceira camada da superfície Cu(111).

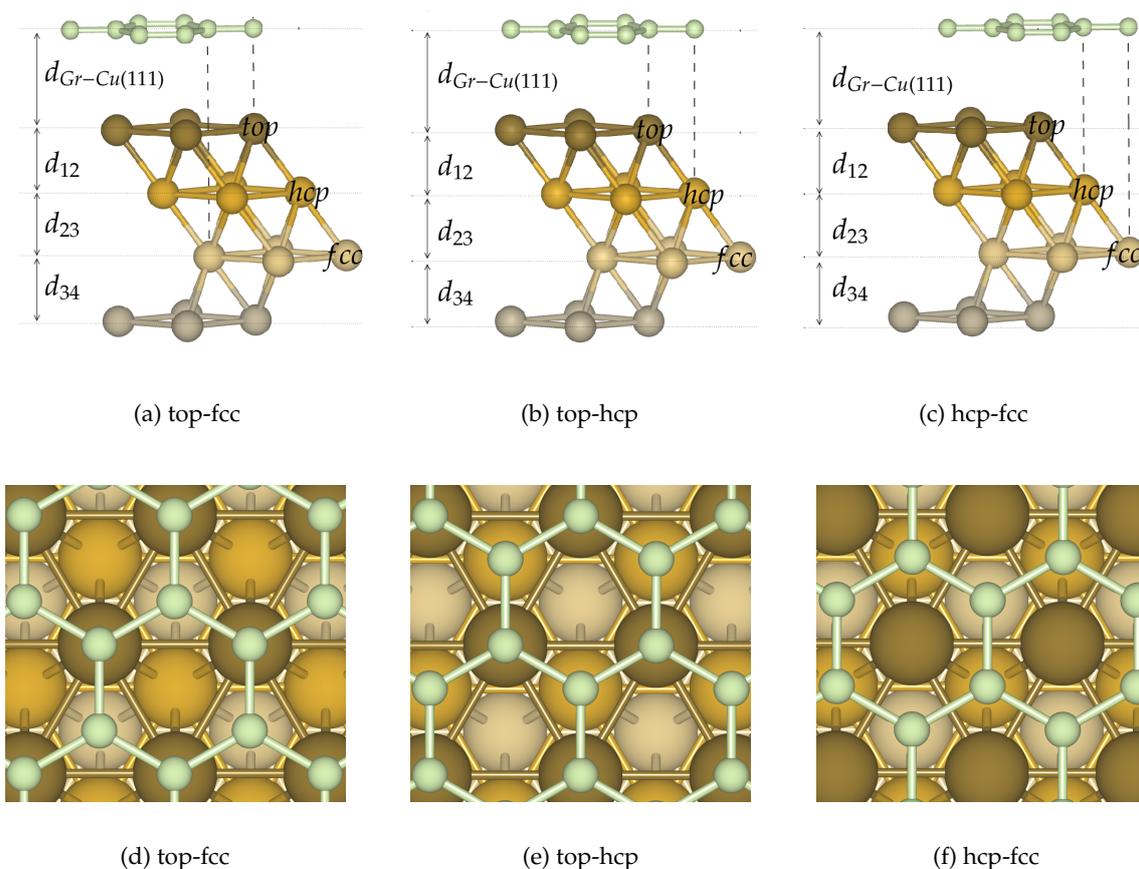


Figura 4.2. Estrutura atômica de três possíveis configurações de adsorção de monocamada de grafeno em superfície Cu(111). Configuração top-fcc:(a) vista de perfil, (d) vista superior. Configuração top-hcp: (b) vista de perfil, (e) vista superior. Configuração hcp-fcc: (c) vista de perfil, (f) vista superior. As propriedades estruturais relevantes são indicadas. As esferas Marrom, amarela, bege e cinza representam átomos de Cu da primeira, segunda, terceira e quarta camada da superfície Cu(111), respectivamente. As esferas verde claro átomos de C.

A partir das estruturas completamente otimizadas, as propriedades estruturais e de estabilidade energética foram determinadas. A estabilidade energética da monocamada de grafeno adsorvida na superfície Cu(111) em cada configuração considerada foi examinada através do cálculo da energia de adsorção, obtida a partir da seguinte expressão:

$$E_{ads} = E[Gr] + E[Cu(111)] - E^X[Gr/Cu(111)] \quad (4.2)$$

Na expressão acima $E^X[Gr/Cu(111)]$ é a energia total da heteroestrutura composta pela monocamada de grafeno sobre a superfície Cu(111) na geometria de equilíbrio da respectiva configuração de adsorção X (X = top-fcc, top-hcp ou hcp-fcc). $E[Gr]$ é a energia total da monocamada de grafeno isolada (com parâmetro de rede do metal) em sua geometria de equilíbrio. $E[Cu(111)]$ é a energia total da superfície Cu(111) isolada em sua geometria de equilíbrio (como apresentada anteriormente na seção 4.1). De acordo com a expressão 4.2, $E_{ads} > 0$ corresponde a uma adsorção exotérmica levando à um mínimo estável em relação aos componentes separados, isto é, monocamada de grafeno e superfície Cu(111). $E_{ads} < 0$, significa que a adsorção é energeticamente instável em relação aos componentes separados.

Na Tabela 4.2 apresenta-se a energia de adsorção por área da interface e por átomo de carbono na interface e também os parâmetros estruturais obtidos para o estado fundamental das três configurações de adsorção consideradas.

Tabela 4.2. Propriedades estruturais, energia de adsorção por área ($E_{ads/A}$) e por átomo de carbono na interface ($E_{ads/C}$) e diferença na energia total em relação à configuração mais estável (ΔE) para as três configurações de adsorção de monocamada de grafeno sobre superfície Cu(111) (ver Fig. 4.2). $d_{Gr-Cu(111)}$ é a distância média grafeno-Cu(111). d_{12} , d_{23} e d_{34} são as distâncias entre a primeira e a segunda, entre a segunda e a terceira e entre a terceira e quarta camada de Cu, respectivamente.

	top-fcc	top-hcp	hcp-fcc
ΔE	0,0000 eV	127,9 meV	612,0 meV
$d_{Gr-Cu(111)}$	2,898 Å	2,892 Å	3,048 Å
d_{12}	2,057 Å	2,056 Å	2,061 Å
d_{23}	2,087 Å	2,087 Å	2,087 Å
d_{34}	2,090 Å	2,090 Å	2,090 Å
$E_{ads/A}$	35,3 meV/Å ²	34,4 meV/Å ²	31,0 eV/Å ²
$E_{ads/C}$	100,3 meV/C	97,7 meV/C	88,0 meV/C

A partir da análise da energia total pode-se inferir que a configuração *top-fcc* é a energeticamente mais favorável (a configuração de mínima energia) para monocamada de grafeno em superfície Cu(111). Tem sido reportado que a configuração *top-fcc* também é mais favorável para monocamada de grafeno em Ni(111) [118]. Em particular, para grafeno sobre Ni(111) essa estrutura de adsorção foi determinada como a mais realística por Gamou et al. [115] a partir da análise de medidas de difração de elétrons de baixa energia ⁴.

⁴ver seção 2.6 do capítulo 2.

As configurações *top-hcp* e *hcp-fcc* possuem diferença significativa na energia total em relação à configuração *top-fcc* ($\Delta E = 127,9$ meV e $\Delta E = 612,0$ meV, respectivamente). Esses valores são maiores do que o de $k_B T$ (energia térmica) à temperatura ambiente ($k_B T = 25,7$ meV em $T = 298,15$ K). Se a possibilidade de flutuações na energia devido a efeito de temperatura é levada em conta (cálculos DFT são feitos tipicamente à 0 K), esse resultado indica maior estabilidade energética da configuração *top-fcc* em relação as outras duas mesmo em temperaturas acima da ambiente⁵. Observa-se também que a diferença entre as energias de adsorção por área da monocamada de grafeno em Cu(111) nas três configurações é pequena, de no máximo $3,9$ meV/Å². Isso indica que a formação da interface grafeno/Cu(111) é pouco sensível a configuração de adsorção considerada e sugere que a adsorção de monocamada de grafeno em superfície Cu(111) é regida por *adsorção física*. Esse resultado teórico obtido corrobora o sugerido em investigações experimentais de monocamada de grafeno em superfície Cu(111) por Walter et al. [24].

A partir das três configurações básicas de monocamada de grafeno em Cu(111) (*top-fcc*, *top-hcp* e *hcp-fcc*) foram construídas três possíveis configurações de adsorção de bicamada de grafeno em Cu(111) [interface BLG/Cu(111)] pela adição de uma segunda camada de grafeno com empilhamento Bernal, como indicado no desenho esquemático da Figura 4.3.

As configurações básicas de adsorção apresentadas na Fig. 4.3 foram nomeadas de acordo com uma nomenclatura em que a estrutura de adsorção é dada pela posição dos átomos de carbono dos sítios não-equivalentes da bicamada de grafeno⁶ em relação à sítios de alta-simetria da superfície Cu(111), ou seja:

- Configuração $\alpha_{top}\text{-}\beta_{hcp}$: sítio α sobre (alinhado com) átomos da primeira camada da superfície Cu(111) e sítio β sobre (alinhado com) átomos da segunda camada da superfície Cu(111).
- Configuração $\alpha_{hcp}\text{-}\beta_{fcc}$: sítio α sobre (alinhado com) átomos da segunda camada da superfície Cu(111) e sítio β sobre (alinhado com) átomos da terceira camada da superfície Cu(111).
- Configuração $\alpha_{hcp}\text{-}\beta_{top}$: sítio α sobre (alinhado com) átomos da segunda camada da superfície Cu(111) e sítio β sobre (alinhado com) átomos da primeira camada da superfície Cu(111).

⁵Temperaturas típicas utilizadas no processo de síntese de monocamada de grafeno em substrato de cobre podem chegar à 1273,2 K (1000 °C) [26] (o valor de $k_B T$ a essa temperatura é 109,7 meV).

⁶Bicamada de grafeno com empilhamento Bernal (AB) possui dois sítios atômicos não-equivalentes [62]: o sítio atômico no qual os átomos de carbono da camada superior ficam exatamente sobre os átomos da camada inferior (denominado sítio α) e sítio atômico no qual os átomos de carbono da camada superior ficam exatamente sobre o centro do hexágono formado pelos átomos de carbono da camada inferior (denominado sítio β).

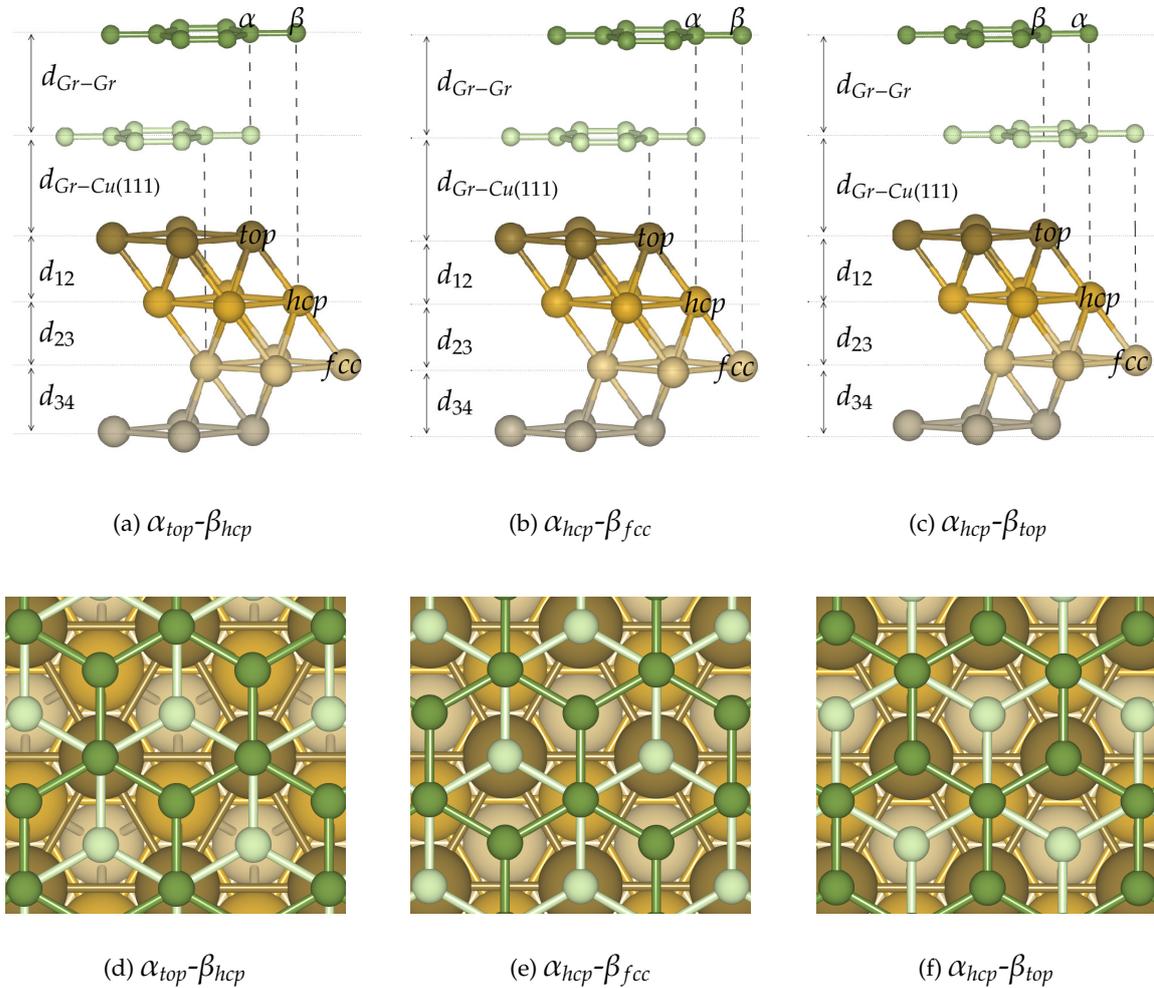


Figura 4.3. Estrutura atômica de três possíveis configurações de adsorção de bicamada de grafeno em Cu(111). Configuração $\alpha_{top}-\beta_{hcp}$: (a) vista de perfil, (d) vista superior. Configuração $\alpha_{hcp}-\beta_{fcc}$: (b) vista de perfil, (e) vista superior. Configuração $\alpha_{hcp}-\beta_{top}$: (c) vista de perfil, (f) vista superior. Os parâmetros estruturais relevantes são indicados. As esferas marrom, amarela, bege e cinza representam átomos de cobre da primeira, segunda, terceira e quarta camada da superfície Cu(111), respectivamente. As esferas verde-claro e verde-escuro representam átomos de carbono da primeira e segunda camada de grafeno, respectivamente.

A partir das estruturas completamente otimizadas as propriedades estruturais e de estabilidade energética foram determinadas. A estabilidade energética da bicamada de grafeno adsorvida na superfície Cu(111) em cada configuração considerada foi examinada através do cálculo da energia de adsorção, obtida a partir da seguinte expressão:

$$E_{ads} = E[BLG] + E[Cu(111)] - E^X[BLG/Cu(111)] \quad (4.3)$$

Na expressão acima $E^X[BLG/Cu(111)]$ é a energia total da heteroestrutura composta pela bicamada de grafeno sobre a superfície Cu(111) na geometria de equilíbrio da respectiva

configuração de adsorção X ($X = \alpha_{top}-\beta_{hcp}$, $\alpha_{hcp}-\beta_{fcc}$ ou $\alpha_{hcp}-\beta_{top}$). $E[BLG]$ é a energia total da bicamada de grafeno isolada em sua geometria de equilíbrio (com parâmetro de rede do metal). $E[Cu(111)]$ é a energia total da superfície Cu(111) em sua geometria de equilíbrio (como apresentada anteriormente na seção 4.1). De acordo com a expressão 4.3, $E_{ads} > 0$ corresponde a uma adsorção exotérmica levando à um mínimo estável em relação aos componentes separados, isto é, bicamada de grafeno e superfície Cu(111). $E_{ads} < 0$, significa que a adsorção é energeticamente instável em relação aos componentes separados.

Na Tabela 4.3 apresenta-se a energia de adsorção por área da interface e por átomo de carbono na interface e também os parâmetros estruturais obtidos para o estado fundamental das três configurações de adsorção consideradas.

Tabela 4.3. Propriedades estruturais, energia de adsorção por área ($E_{ads/A}$) e por átomo de carbono na interface ($E_{ads/C}$) e diferença na energia total em relação à configuração mais estável (ΔE) para as três configurações de adsorção de bicamada de grafeno sobre superfície Cu(111) (ver Fig. 4.3). $d_{Gr-Cu(111)}$ é a distância média grafeno-Cu(111); d_{Gr-Gr} é a distância média grafeno-grafeno; d_{12} , d_{23} e d_{34} são as distâncias entre a primeira e a segunda, entre a segunda e a terceira e entre a terceira e quarta camada de Cu, respectivamente.

	$\alpha_{top}-\beta_{hcp}$	$\alpha_{hcp}-\beta_{fcc}$	$\alpha_{hcp}-\beta_{top}$
ΔE	0,0000 eV	95,3 meV	663,6 meV
d_{Gr-Gr}	3,211 Å	3,199 Å	3,212 Å
$d_{Gr-Cu(111)}$	2,898 Å	2,892 Å	3,048 Å
d_{12}	2,057 Å	2,056 Å	2,061 Å
d_{23}	2,087 Å	2,087 Å	2,087 Å
d_{34}	2,090 Å	2,090 Å	2,090 Å
$E_{ads/A}$	39,2 meV/Å ²	38,5 meV/Å ²	34,5 meV/Å ²
$E_{ads/C}$	111,2 meV/C	109,2 meV/C	98,0 meV/C

A partir da análise da energia total das três configurações pode-se inferir que a configuração $\alpha_{top}-\beta_{hcp}$ é energeticamente mais favorável (a configuração de mínima energia). A diferença energética entre as outras duas configurações ($\alpha_{hcp}-\beta_{fcc}$ e $\alpha_{hcp}-\beta_{top}$) e a configuração mais estável $\alpha_{top}-\beta_{hcp}$ é de $\Delta E = 95,3$ meV e $\Delta E = 663,6$ meV, respectivamente. Além disso, as configurações $\alpha_{top}-\beta_{hcp}$ e $\alpha_{hcp}-\beta_{fcc}$ possuem pequena diferença na energia total (ΔE), porém, o valor de ΔE é maior do que o de $k_B T$ (energia térmica) a temperatura ambiente ($k_B T = 25,7$ meV em $T = 298,15$ K). Se a possibilidade de flutuações na energia devido a efeito de temperatura é levada em conta (cálculos DFT são feitos tipicamente a 0 K), esse resultado indica maior estabilidade energética da configuração $\alpha_{top}-\beta_{hcp}$ em relação a $\alpha_{hcp}-\beta_{fcc}$ mesmo em temperaturas um pouco acima da ambiente. Por outro lado, temperaturas típicas utilizadas no processo de síntese de bicamada de grafeno em substrato de cobre podem chegar a 1273,2 K (1000 °C) [29–31] (o valor de $k_B T$ a essa temperatura é 109,7 meV), então é possível que

dependendo das condições experimentais flutuações na energia levam de uma configuração a outra. A configuração energeticamente menos favorável, $\alpha_{hcp}-\beta_{top}$, possui diferença significativa na energia total em relação as outras duas configurações, o que permite inferir que a ocorrência dessa configuração é menos provável mesmo se a possibilidade de flutuações na energia devido a temperaturas mais elevadas for levada em conta.

Além disso, a diferença entre as energias de adsorção por área da bicamada de grafeno em Cu(111) nas três diferentes configurações é pequena, de no máximo $4,7 \text{ meV}/\text{\AA}^2$. Esse resultado indica que a formação da interface (bicamada de grafeno)/Cu(111) é pouco sensível a configuração de adsorção. Observa-se também uma relação entre energia de adsorção e distância de equilíbrio entre a camada de grafeno inferior e a superfície Cu(111) (parâmetro $d_{Gr-Cu(111)}$). A configuração $\alpha_{hcp}-\beta_{top}$ possui menor energia de adsorção, o que indica que nesse caso a bicamada de grafeno está menos ligada ao substrato, como consequência, $d_{Gr-Cu(111)}$ é maior. Por outro lado, a distância entre as folhas de grafeno (d_{Gr-Gr}) é praticamente a mesma nas três configurações ($\approx 3,20 \text{ \AA}$), porém menor do que o obtido para bicamada de grafeno na ausência do substrato ($3,31 \text{ \AA}$). Na Fig. 4.4 pode-se observar a variação dos parâmetros estruturais em relação a energia de adsorção por área da interface para as configurações investigadas.

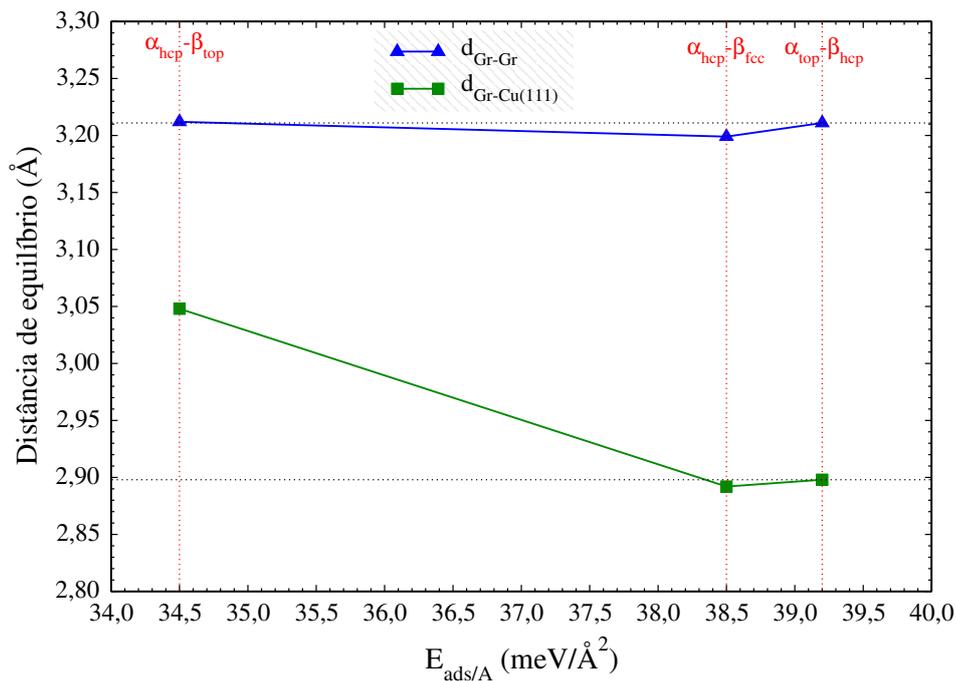


Figura 4.4. Variação dos parâmetros estruturais d_{Gr-Gr} e $d_{Gr-Cu(111)}$ em relação a energia de adsorção por área da interface ($E_{ads/A}$) para as configurações de adsorção de bicamada de grafeno em superfície Cu(111).

A seguir, as configurações energeticamente mais favoráveis para monocamada e bicamada de grafeno em superfície Cu(111) (configurações top-fcc e $\alpha_{top}-\beta_{hcp}$, respectivamente) foram utilizadas para uma análise comparativa mais detalhada entre as duas interfaces.

4.3 BLG/Cu(111) versus Gr/Cu(111): Propriedades gerais

Na Fig. 4.5 apresenta-se a estrutura atômica de equilíbrio da configuração energeticamente mais favorável de monocamada e bicamada de grafeno em superfície Cu(111)⁷ e na Tab. 4.4 as propriedades estruturais e de estabilidade energética.

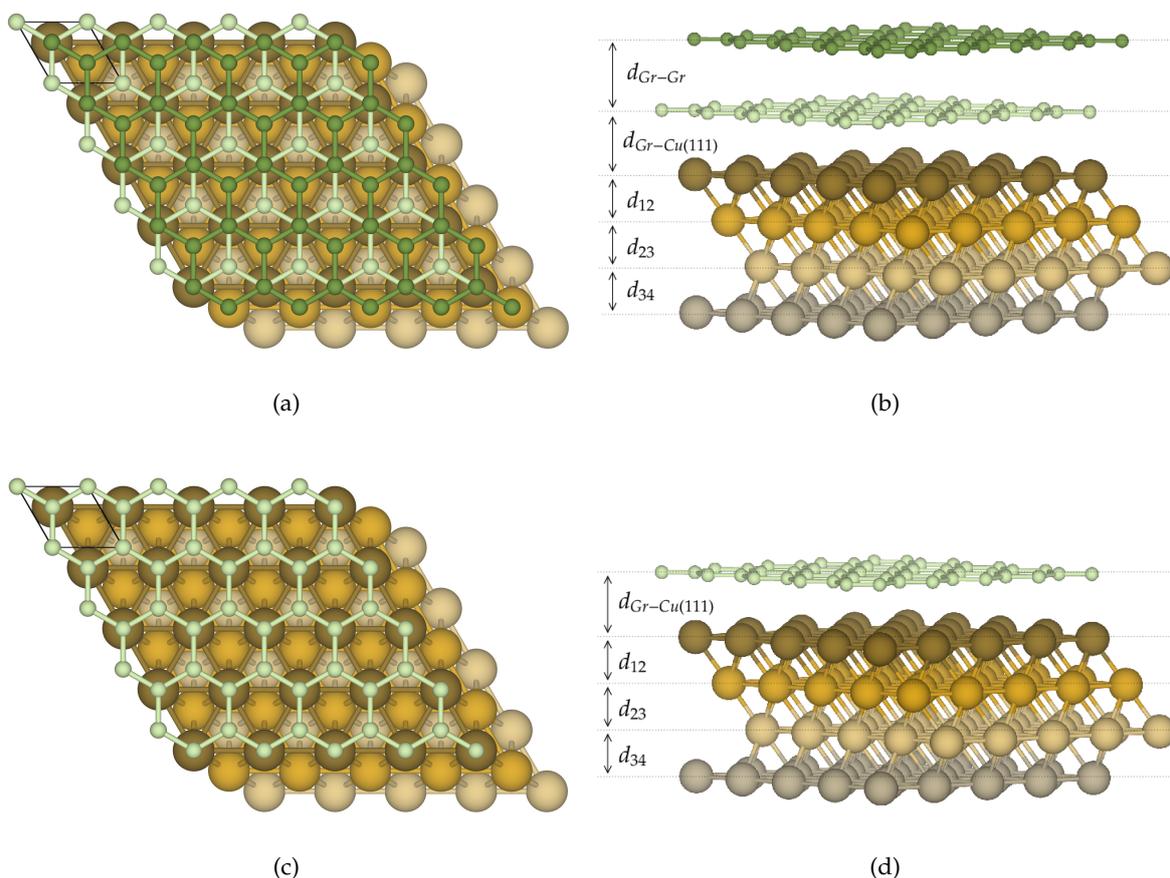


Figura 4.5. Estrutura atômica otimizada da configuração energeticamente mais favorável de bicamada de grafeno adsorvida em Cu(111): (a) vista superior, (b) vista de perfil; e monocamada de grafeno adsorvida em Cu(111): (c) vista superior, (d) vista de perfil. Os parâmetros estruturais relevantes são indicados. As esferas marrom, amarela, bege e cinza representam átomos de cobre da primeira, segunda, terceira e quarta camada atômica da superfície Cu(111), respectivamente. As esferas verde-claro e verde-escuro representam átomos de carbono da primeira e segunda camada de grafeno, respectivamente.

⁷Configuração *top-fcc* (que a partir de agora será nomeada simplesmente como Gr/Cu(111)) e configuração $\alpha_{top}\text{-}\beta_{hcp}$ (que a partir de agora será nomeada simplesmente como BLG/Cu(111)).

Tabela 4.4. Propriedades estruturais e energia de adsorção por área da interface para monocamada e bicamada de grafeno em superfície Cu(111) (ver Fig. 4.5).

	BLG/Cu(111)	Gr/Cu(111)	Cu(111)
d_{Gr-Gr}	3,211 Å	-	-
$d_{Gr-Cu(111)}$	2,898 Å	2,898 Å	-
d_{12}	2,057 Å	2,057 Å	2,061 Å
d_{23}	2,087 Å	2,087 Å	2,087 Å
d_{34}	2,090 Å	2,090 Å	2,090 Å
$E_{ads/A}$	39,2 meV/Å ²	35,3 meV/Å ²	-

A análise da estrutura atômica de equilíbrio tanto de monocamada quanto de bicamada de grafeno em Cu(111) (Fig. 4.5) não indica corrugação significativa como tem sido reportado, por exemplo, do ponto de vista experimental para monocamada de grafeno em Ru(0001) [168] ou do ponto de vista teórico para monocamada de grafeno em *a*-HfO₂ [10]. Assim, tanto a monocamada quanto a bicamada de grafeno possuem estrutura aproximadamente planar quando adsorvidas em superfície Cu(111). Esse resultado para monocamada de grafeno em Cu(111) corrobora investigações experimentais que indicam uma relação quase-epitaxial entre a malha hexagonal do grafeno e a superfície Cu(111) [25] como observado também por imagens de STM [26].

Quanto às propriedades estruturais, a partir dos resultados da Tab. 4.4 verifica-se uma pequena contração da distância interplanar entre a primeira e a segunda camada da superfície Cu(111) (parâmetro d_{12}) de 0,004 Å devido à adsorção do grafeno ou bicamada de grafeno. Esse resultado indica que a morfologia do substrato é pouco afetada pela formação das interfaces. Por outro lado, a distância média entre as duas folhas de grafeno para bicamada de grafeno em Cu(111) é menor do que o valor que foi obtido para bicamada de grafeno isolada (3,310 Å), ou seja, devido à interação com o substrato as camadas se aproximam para um valor de 3,211 Å. Essa menor distância interfacial pode ser consequência de maior sobreposição entre orbitais π das camadas de grafeno provocada por maior densidade de elétrons na camada de grafeno em contato direto com a superfície Cu(111)⁸. Em particular, a redução da distância entre as folhas de grafeno foi observada experimentalmente para bicamada de grafeno sintetizada em substrato isolante de SiC por Ohta et al. [3]⁹.

Além disso, observa-se que uma segunda folha de grafeno não modifica de forma significativa a morfologia da primeira folha em relação ao substrato de cobre. Os resultados da Tabela 4.4 para a heteroestrutura Gr/Cu(111) mostram uma distância de separação média entre a superfície Cu(111) e a primeira camada de grafeno ($d_{Gr-Cu(111)}$) de 2,898 Å e esse valor

⁸Ver análise da redistribuição de densidade de carga eletrônica pela formação da interface BLG/Cu(111) e análise de Bader mais adiante.

⁹Bicamada de grafeno em SiC é *n*-dopada. Como será mostrado mais adiante bicamada de grafeno em superfície Cu(111) também é *n*-dopada.

não é modificado para heteroestrutura BLG/Cu(111). Apesar de não existirem resultados experimentais reportando esse tipo de caracterização da estrutura de interface para monocamada e bicamada de grafeno em substrato de cobre, fenômeno semelhante é reportado para folhas de grafeno em Pt(111) [105]. Resultados experimentais obtidos a partir de medidas de microscopia de elétrons de baixa energia (LEEM - do inglês *Low-Energy Electron Microscopy*) para folhas de grafeno em Pt(111) por Sutter et al. [105] indicaram uma estrutura de interface com distância interfacial *grafeno-Pt(111)* de $(3,30 \pm 0,05) \text{ \AA}$ em domínios individuais de monocamada de grafeno em Pt(111) e um valor idêntico para domínios individuais de bicamada de grafeno em Pt(111) ¹⁰.

Outra propriedade relevante é a energia de adsorção. Esta fornece informações sobre a interação da monocamada ou bicamada de grafeno com o substrato, desde que reflète, de certa maneira, o equilíbrio das interações presentes no sistema na geometria de equilíbrio. Os resultados para energia de adsorção (Tab. 4.4) indicam característica de adsorção física tanto para monocamada quanto para bicamada de grafeno em Cu(111). Além disso, como a adição de uma segunda folha não modifica a morfologia da primeira em relação ao substrato, observa-se pelas energias de adsorção que a primeira camada de grafeno está mais ligada ao substrato do que a segunda camada. A energia de adsorção da monocamada de grafeno em superfície Cu(111) é de $35,3 \text{ meV/\AA}^2$ e da bicamada de grafeno de $39,2 \text{ meV/\AA}^2$ e portanto, a diferença entre as energias de adsorção é de apenas $3,9 \text{ meV/\AA}^2$. Esse resultado está em boa concordância com o resultado experimental da energia de adesão de monocamada de grafeno sintetizada em substrato de cobre recentemente reportada na literatura [35], cujo valor obtido foi de $(0,72 \pm 0,07) \text{ J/m}^2$ [$(44,9 \pm 4,3) \text{ meV/\AA}^2$]. Por outro lado, a energia de adsorção da monocamada de grafeno em Cu(111) é maior do que os valores reportados para grafeno em substratos isolantes, por exemplo, grafeno em $\alpha\text{-SiO}_2$ ($6,3 \pm 0,4 \text{ meV/\AA}^2$) [11] e grafeno em $\alpha\text{-HfO}_2$ (23 meV/\AA^2) [10]. Isso sugere que a monocamada de grafeno se liga mais fortemente à superfície Cu(111) do que nesses substratos isolantes.

É importante salientar que o valor obtido para a energia de adsorção da bicamada de grafeno na superfície Cu(111) ($39,2 \text{ meV/\AA}^2$) é maior do que o valor de $16,2 \text{ meV/\AA}^2$ obtido para a energia de interação (por área) entre camadas de grafeno na bicamada isolada⁽¹¹⁾. Esse resultado é interessante, pois uma vez que a interação entre as duas folhas de grafeno é menor do que a interação com o substrato e a camada inferior está mais ligada ao substrato do que a segunda, defeitos estruturais podem ocorrer no processo de transferência da bicamada de grafeno para outros substratos. Do ponto de vista experimental, Yan et al. [29] notaram, no caso particular de seu estudo, por meio de espectroscopia Raman, que o espectro para bicamada de grafeno sintetizada epitaxialmente em substrato de cobre possui diferença

¹⁰Deve-se observar, porém, que as propriedades interfaciais particulares de folhas de grafeno em Pt(111) são distintas das obtidas neste trabalho para folhas de grafeno em Cu(111). Por exemplo, é reportado na literatura que na geometria de equilíbrio monocamada de grafeno em Pt(111) é *p*-dopada, ao contrário do que ocorre para monocamada de grafeno em Cu(111) (ver resultados adiante).

¹¹A energia de interação (E_{int}) foi obtida a partir da expressão $E_{int} = E[Gr_1] + E[Gr_2] - E[BLG]$. $E[BLG]$ é a energia total da bicamada de grafeno; $E[Gr_1]$ e $E[Gr_2]$ são, respectivamente, as energias totais de cada camada componente isolada, porém fixa na geometria de equilíbrio da bicamada de grafeno.

significativa em relação ao espectro para bicamada de grafeno esfoliada, o que foi atribuído à desordem do processo de transferência e interações com o substrato.

Pode-se mostrar através de análise energética que a segunda folha de grafeno se liga à estrutura Gr/Cu(111) com menor energia de adsorção do que a monocamada de grafeno no substrato de cobre. A energia de adsorção da segunda folha de grafeno na estrutura Gr/Cu(111) para formar a interface BLG/Cu(111) pode ser obtida a partir da seguinte expressão:

$$E_{ads} = E[Gr] + E[Gr/Cu(111)] - E[BLG/Cu(111)] \quad (4.4)$$

Na expressão acima $E[BLG/Cu(111)]$ e $E[Gr/Cu(111)]$ são as energias totais dos sistemas BLG/Cu(111) e Gr/Cu(111), respectivamente. $E[Gr]$ é a energia total da monocamada de grafeno isolada em sua geometria de equilíbrio. De acordo com a expressão 4.3, $E_{ads} > 0$ corresponde a uma adsorção exotérmica levando a um mínimo estável em relação aos componentes separados, isto é, Gr/Cu(111) e Gr. $E_{ads} < 0$, significa que a adsorção é energeticamente instável em relação aos componentes separados. A energia de adsorção por área obtida a partir da expressão 4.4 é de $19,9 \text{ meV}/\text{Å}^2$, um valor típico para heteroestruturas com interação de van der Waals. Isso significa que é mais fácil retirar uma segunda camada de grafeno sintetizada no Gr/Cu(111) do que retirar a primeira camada do substrato. Esse resultado corrobora investigações experimentais que indicam que uma folha de grafeno sintetizada diretamente em substrato de cobre é mais fortemente ligada ao substrato do que uma segunda folha de grafeno posteriormente transferida [169].

Deve-se notar que uma boa descrição das propriedades de interface de monocamada ou bicamada de grafeno em metais de transição depende essencialmente de uma boa descrição das interações presentes no sistema. Em particular, os valores obtidos para $d_{Gr-Cu111}$ e $E_{ads/A}$ de monocamada de grafeno em Cu(111) corroboram os obtidos em investigações com uso de abordagem semelhante (GGA-PBE/DFT-D2), ou seja, $d_{Gr-Cu111} = 3,03 \text{ Å}$ e $E_{ads/A} = 34,5 \text{ meV}/\text{Å}^2$ [129]. Por outro lado, $d_{Gr-Cu111}$ é menor e $E_{ads/A}$ maior do que os resultados baseados na Aproximação de Densidade Local (LDA), isto é, $d_{Gr-Cu111} = 3,26 \text{ Å}$ e $18 \text{ meV}/\text{Å}^2$ [12,13]. Apesar da LDA aplicada a grafeno em Cu(111) produzir distâncias de interface razoáveis, ela subestima a energia de adsorção¹². O uso de GGA-PBE com inclusão de interações de van der Waals via método DFT-D2 parece ser uma abordagem bastante confiável para descrever interfaces grafeno-metal, pois fornece valores adequados para distância de equilíbrio e energia de adsorção de interfaces com características bastante distintas, ou seja, grafeno/Cu(111) [129] e grafeno/Ni(111) [118]. Essa abordagem também tem sido usando com sucesso em muitas investigações teóricas de folhas de grafeno em diferentes substratos [10,11].

¹²Rever seção 2.6.2 do capítulo 2 para uma discussão mais detalhada dessa questão.

4.3.1 Análise Fenomenológica

A função trabalho é uma propriedade importante dos materiais e pode ser obtida diretamente por meio de técnicas experimentais. Tem sido reportado em investigações experimentais que a função trabalho de monocamada de grafeno sobre um elétrodo de metal varia dependendo do metal [170]. Por outro lado, resultados experimentais indicam que a função trabalho de folhas de grafeno sobre metais depende fortemente do número de folhas de grafeno depositadas sobre o metal, com aumento gradativo da função trabalho com o número de camadas grafeno, dependendo do metal de contato [171]. Para verificar esse fenômeno para o caso particular de monocamada e bicamada de grafeno em Cu(111) realizou-se a análise das função trabalho.

A Função trabalho (W) pode ser definida como a energia mínima necessária para remover um elétron de um material para um ponto no vácuo fora da superfície do material e pode ser obtida pela seguinte expressão:

$$W = V_{\infty} - E_F \quad (4.5)$$

onde W é a função trabalho, V_{∞} é a potencial eletrostático no vácuo e E_F é a energia de Fermi. O valor de V_{∞} pode ser obtido, no contexto de cálculos DFT, a partir do gráfico do potencial eletrostático médio planar (V^m) ao longo da direção normal à superfície (eixo z no presente caso) sendo o potencial eletrostático médio planar definido como:

$$V^m(z) = \frac{1}{A} \iint_{cell} V(x, y, z) dx dy \quad (4.6)$$

onde A é a área da superfície e $V(x, y, z)$ é o potencial extraído a partir do cálculo DFT (sem a parte de troca-correlação) e $V^m(z)$ é computado de acordo com a expressão 4.6 no contexto dos cálculos DFT realizados.

Na Tabela 4.5 apresenta-se os valores obtidos para função trabalho teórica (W_{dft}) da monocamada e bicamada de grafeno isoladas, para a superfície Cu(111) e para as heteroestruturas Gr/Cu(111) e BLG/Cu(111).

Tabela 4.5. Função trabalho (W_{dft}) para os sistemas investigados neste trabalho e resultados experimentais reportados na literatura.

	W_{dft}	W_{exp}
Gr	4,56 eV	$4,57 \pm 0,05$ eV [172]
BLG	4,59 eV	$4,69 \pm 0,05$ eV [172]
Cu(111)	4,70 eV	4,94 eV [173] ; $(4,9 \pm 0,2)$ eV [174]
Gr/Cu(111)	4,38 eV	4,46 eV [34]
BLG/Cu(111)	4,52 eV	

A partir da Tab. 4.5 observa-se que a função trabalho da bicamada de grafeno (BLG) é pouco maior do que a função trabalho da monocamada de grafeno (Gr), em boa concordância quantitativa com resultados experimentais [172]. Além disso, é conhecido que grafite com empilhamento AB possui função trabalho de aproximadamente 4,6 eV [171]. Então, pode-se inferir a partir dos resultados para monocamada e bicamada de grafeno que a função trabalho de folhas de grafeno não são muito afetadas pela interação entre as camadas, o que está em concordância com investigações experimentais recentes [171]. Por outro lado, a função trabalho da estrutura BLG/Cu(111) é significativamente maior do que a função trabalho da estrutura Gr/Cu(111). Esse resultado indica que a função de trabalho de folhas de grafeno sobre Cu(111) possui dependência no número de camadas de grafeno e que a função trabalho da bicamada de grafeno sobre o substrato é maior em comparação com a monocamada sobre o substrato. Em particular, esse comportamento também foi verificado experimentalmente para monocamada e bicamada de grafeno crescidas epitaxialmente em superfície de SiC por Filleter et al. [175], cujos resultados indicam que a função trabalho de bicamada de grafeno em SiC é maior do que a de monocamada de grafeno em SiC por uma diferença de 135 meV. Comportamento semelhante também tem sido verificado experimentalmente para monocamada e bicamada de grafeno em Pd(111) [176].

É importante salientar que foi reportado recentemente na literatura que a medida experimental da função trabalho de um ânodo composto Cu/Grafeno é de 4,46 eV [34] em bom acordo com o resultado teórico deste trabalho. Esse resultado sugere que a função trabalho original do grafeno não é preservada quando o grafeno está sobre o metal. Por outro lado, a função trabalho da bicamada de grafeno é menos afetada pela presença do substrato de cobre do que a monocamada.

Por outro lado, observa-se que a função trabalho da superfície Cu(111) ($W_{Cu(111)} = 4,70$ eV) é maior do que as funções trabalho da monocamada e bicamada de grafeno ($W_{Gr} = 4,56$ eV e $W_{BLG} = 4,59$ eV, respectivamente). Uma análise convencional sugere que para os níveis de Fermi se tornarem iguais pela formação das interfaces, elétrons seriam transferidos do grafeno para o substrato de cobre tornando o grafeno *p*-dopado. Porém isso não acontece, pelo contrário, tanto a monocamada quanto a bicamada de grafeno em Cu(111) são *n* dopadas, como indica a análise Bader a seguir. Esse comportamento ocorre porque o equilíbrio eletrônico não é consequência apenas de troca efetiva de carga entre a monocamada/bicamada de grafeno adsorvida e a superfície Cu(111), mas também de redistribuição de densidade eletrônica induzida pelas interações diretas que surgem devido à formação das interfaces. Em geral, tem sido reportado que rearranjos de carga devido à interação de exclusão de Pauli e efeito de formação de dipolo de superfície desempenham papel importante no estudo de processos de adsorção em superfícies de metais e nas modificações provocadas nas funções trabalho [177–181].

Então, é importante visualizar a redistribuição de carga pela formação das interfaces. A redistribuição de densidade eletrônica devido à formação de uma interface *grafeno-substrato* pode ser visualizada comparando a densidade de carga total da heteroestrutura resultante

(*grafeno-substrato*) com a densidade de carga total das componentes isoladas, grafeno e substrato, porém fixas na geometria de equilíbrio da heteroestrutura final (*grafeno-substrato*) (Scopel et al. [10]). Seguindo essa perspectiva, para as heteroestruturas Gr/Cu(111) e BLG/Cu(111) calculou-se a variação da densidade de carga eletrônica total definida como:

$$\Delta\rho = \rho[X/Cu(111)] - \rho[X] - \rho[Cu(111)] \quad (4.7)$$

onde $\rho[X/Cu(111)]$ ($X = \text{Gr}$ ou BLG) é a densidade de carga total do sistema $X/Cu(111)$. $\rho[X]$ e $\rho[Cu(111)]$ representam, respectivamente, a densidade de carga eletrônica total das componentes isoladas ($X = \text{Gr}$ ou BLG) e superfície $\text{Cu}(111)$ fixas na geometria de equilíbrio do sistema $X/Cu(111)$. De acordo com a expressão 4.7, $\Delta\rho$ corresponde à redistribuição de densidade eletrônica induzida pela interação.

De forma semelhante, pode-se obter a variação da densidade de carga eletrônica ao longo do eixo z perpendicular às interfaces, ou seja:

$$\Delta\rho(z) = \rho[X/Cu(111)](z) - \rho[X](z) - \rho[Cu(111)](z) \quad (4.8)$$

Nas Figs. 4.6 e 4.7 mostra-se o resultado de $\Delta\rho$ para as interfaces Gr/Cu(111) e BLG/Cu(111), respectivamente.

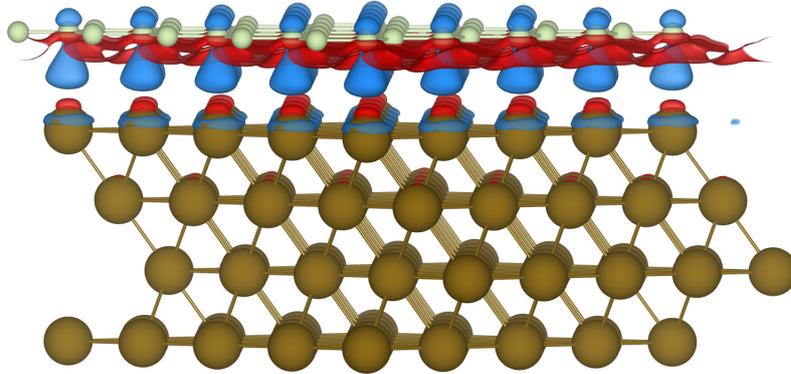


Figura 4.6. Variação da densidade de carga eletrônica $\Delta\rho$ pela formação da interface Gr/Cu(111). Regiões azuis e vermelhas indicam, aumento ($\Delta\rho > 0$) e decréscimo ($\Delta\rho < 0$) de densidade de carga em relação as sistemas isolados (Gr e Cu(111)), respectivamente. Esferas marrom e verde-claro representam as espécies atômicas Cu e C, respectivamente. O nível das isosuperfícies foi fixado em $0,003 \text{ \AA}^{-3}$.

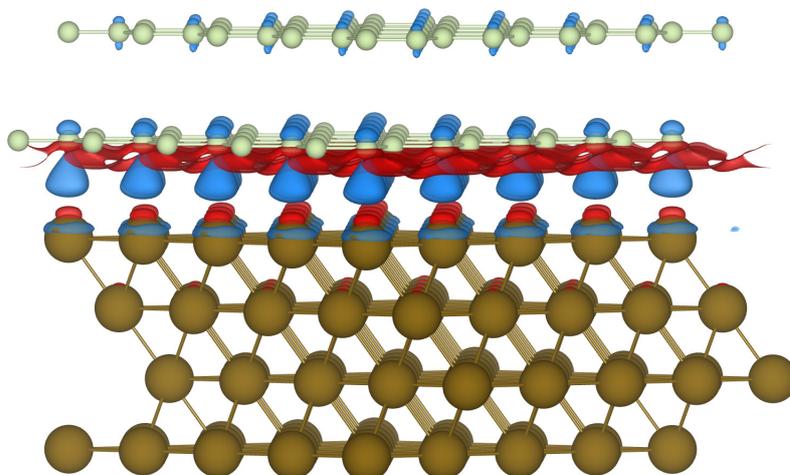


Figura 4.7. Variação da densidade de carga eletrônica $\Delta\rho$ pela formação da interface BLG/Cu(111). Regiões azuis e vermelhas indicam aumento ($\Delta\rho > 0$) e decréscimo ($\Delta\rho < 0$) de densidade de carga em relação aos sistemas isolados (BLG e Cu(111)), respectivamente. Esferas marrom e verde-claro representam as espécies atômicas Cu e C, respectivamente. O nível das isosuperfícies foi fixado em $0,003 \text{ \AA}^{-3}$.

Verifica-se a partir desses resultados que a distribuição espacial de densidade de carga nas heteroestruturas Gr/Cu(111) e BLG/Cu(111) é não-homogênea, no sentido de que existem regiões com aumento ($\Delta\rho > 0$) e decréscimo ($\Delta\rho < 0$) de densidade de carga devido à formação das interfaces. Isso é resultado de um equilíbrio delicado de interações atrativas e repulsivas que se reflete em transferência de elétrons entre os níveis eletrônicos, formação de dipolo na interface e rearranjos de carga devido à repulsão de Pauli entre orbitais internos do metal (elétrons s) e elétrons π do grafeno.

A partir da Fig. 4.6 verifica-se excesso de carga em átomos de carbono da folha grafeno. Isso é reflexo de transferência efetiva de carga da superfície Cu(111) para a monocamada de grafeno (ver análise quantitativa a seguir) indicando dopagem tipo- n da folha de grafeno. Aqui, porém, deve-se observar algo importante: a carga transferida para folha de grafeno devido ao contato com a superfície Cu(111) não se distribui de forma equívoca, ou seja, o excesso de carga não é idêntico nos átomos das subredes A e B do grafeno¹³ e como consequência os átomos das subredes A e B se tornam não-equivalentes no que diz respeito à carga. Isso pode quebrar levemente a simetria entre as subredes A e B e induzir um pequeno *gap*.

Para o caso da interface BLG/Cu(111) observa-se a partir da Fig. 4.7 que a presença da segunda folha de grafeno não afeta de forma muito significativa a distribuição de densidade de carga entre a primeira folha e o substrato de cobre, porém deve-se observar que a segunda folha de grafeno interage com o substrato de cobre via interações de van der Waals, e

¹³A nível didático pode-se consultar a seção 2.3 desta dissertação para uma revisão sobre as propriedades do grafeno.

também existe interação entre as camadas de grafeno que contribuem de forma sutil para a redistribuição eletrônica. Em especial, observa-se excesso de carga em átomos de carbono da camada de grafeno superior, isso é reflexo da carga transferida da superfície Cu(111) para camada superior da bicamada de grafeno (ver análise quantitativa a seguir).

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram o resultado de $\Delta\rho(z)$ para as interfaces Gr/Cu(111) e BLG/Cu(111), respectivamente. Esses resultados para $\Delta\rho(z)$ permitem uma visualização específica da formação de camada dipolar na região entre o substrato e a primeira folha de grafeno. A *interação química* entre grafeno e superfícies de metal pode resultar em formação de uma camada dipolar na interface. Porém a formação de dipolos de interface pode ocorrer até mesmo se a interação é fraca como no presente caso de *adsorção física*. Em interfaces com característica de *adsorção química* a hibridização orbital se deve a uma sobreposição de funções de onda entre elétrons d do metal e elétrons π do grafeno que seria maior em pequenas distâncias grafeno-metal. Por outro lado, no presente caso de *adsorção física* surgem rearranjos de carga devido à repulsão de Pauli entre orbitais internos do metal (elétrons s) e elétrons π do grafeno. Estes rearranjos de carga não são causados por uma transferência de carga efetiva, nem por interações químicas devidas à interação orbital convencional, mas se deve à interação de troca (repulsão de Pauli) que distorce a distribuição de densidade de carga. Em particular, pode ser visto pela figuras 4.9 e 4.8 que existe excesso de carga próximo a superfície do substrato de cobre. É esse excesso de carga perto da camada superior da superfície Cu(111) que efetivamente diminui a sua função trabalho.

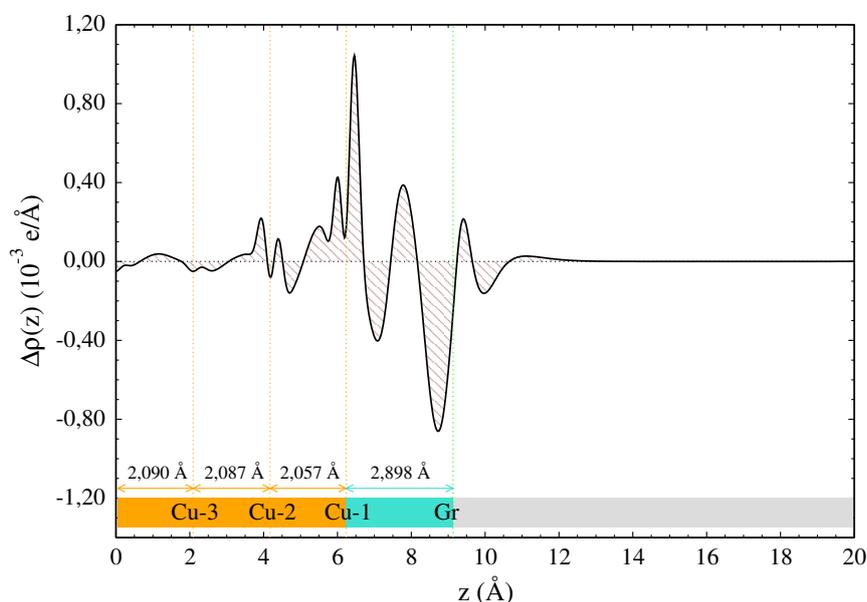


Figura 4.8. Variação da densidade de carga eletrônica $\Delta\rho(z) = \rho[\text{Gr}/\text{Cu}(111)](z) - \rho[\text{Gr}](z) - \rho[\text{Cu}(111)](z)$ pela formação da interface Gr/Cu(111).

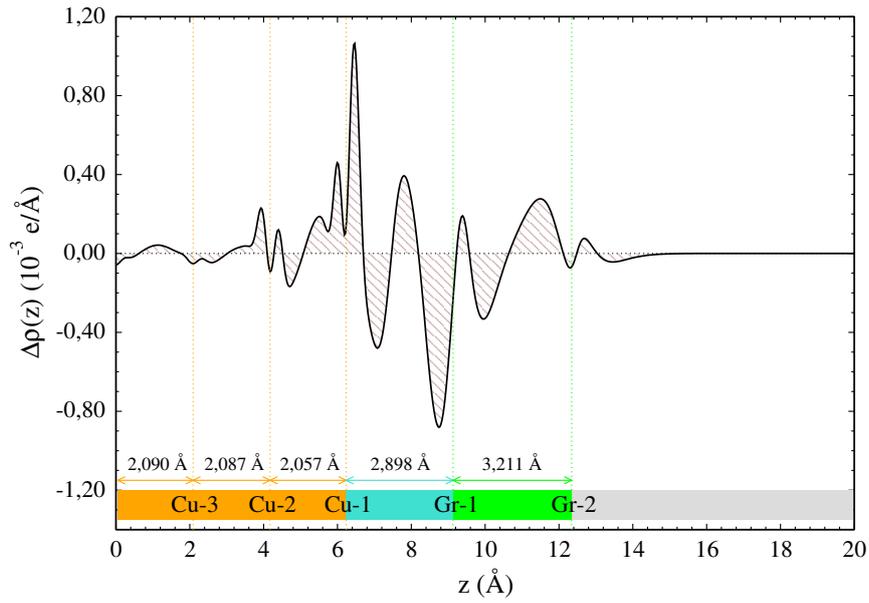


Figura 4.9. Variação da densidade de carga eletrônica $\Delta\rho(z) = \rho[BLG/Cu(111)](z) - \rho[BLG](z) - \rho[Cu(111)](z)$ pela formação da interface BLG/Cu(111).

A troca efetiva de carga devida à formação das interfaces Gr/Cu(111) e BLG/Cu(111) foi investigada com base em análise de densidade de carga Bader [182, 183]. Por meio de análise de Bader a densidade de carga eletrônica total do sistema é decomposta em contribuições dos átomos individuais, então, a transferência de carga pode ser inferida comparando-se a densidade de carga presente nos átomos da monocamada ou bicamada de grafeno e da superfície Cu(111) *antes da formação das respectivas interfaces*, com a densidade de carga presente nos mesmos átomos desses sistemas *depois da formação das respectivas interfaces*, ou seja, as heteroestruturas Gr/Cu(111) e BLG/Cu(111) na geometria de equilíbrio. Esse tipo de análise pode ser representada pela seguinte equação:

$$\rho_{trans} \equiv \sum_{i=1}^N \rho_i^{depois} - \sum_{i=1}^N \rho_i^{antes} \quad (4.9)$$

na qual ao se definir a carga eletrônica ρ positiva, $\rho_{trans} > 0$ significa que o sistema ganhou carga eletrônica e $\rho_{trans} < 0$ significa que o sistema perdeu carga eletrônica. A soma é feita para todos os N átomos do respectivo sistema (ρ_i^{antes} e ρ_i^{depois} representam a carga eletrônica em cada átomo *antes* e *depois*, respectivamente).

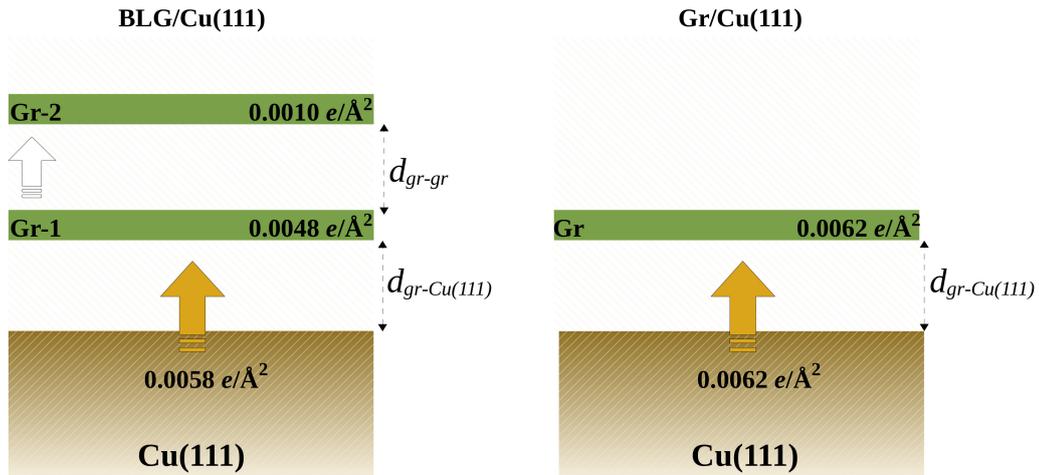


Figura 4.10. Desenho esquemático representando o resultado obtido para transferência de carga devida à formação das interfaces Gr/Cu(111) e BLG/Cu(111) de acordo com análise de Bader.

Tabela 4.6. Transferência efetiva de carga da superfície Cu(111) para a monocamada e bicamada de grafeno obtida via análise de Bader.

	BLG ($e/\text{Å}^2$)	BLG (e/C)	Gr ($e/\text{Å}^2$)	Gr (e/C)
Gr-2	0,0010	0,0028	-	-
Gr-1	0,0048	0,0136	0,0062	0,0176
total	0,0058	0,0164	0,0062	0,0176

Os resultados obtidos por meio de análise de Bader são apresentados na Fig. 4.10 e Tab. 4.6. A análise de Bader realizada para o sistema Gr/Cu(111) indica transferência efetiva de carga da superfície Cu(111) para a monocamada de grafeno. O nível de dopagem total da monocamada de grafeno devido a formação da interface Gr/Cu(111) é de $0,0062 \text{ e}/\text{Å}^2$ ($0,0176 \text{ e/C}$). Esse resultado revela que a monocamada de grafeno adsorvida em superfície Cu(111) é *n*-dopada e corrobora resultados experimentais [24, 123]. No sistema BLG/Cu(111), a análise de Bader também indica transferência efetiva de carga da superfície Cu(111) para a bicamada de grafeno. A bicamada de grafeno possui nível de dopagem total de $0,0058 \text{ e}/\text{Å}^2$ ($0,0164 \text{ e/C}$) e cada camada tem um nível de dopagem diferente, ou seja, o nível de dopagem da camada inferior (em contato direto com o substrato) e superior (contato indireto com o substrato) é de $0,0048 \text{ e}/\text{Å}^2$ ($0,0136 \text{ e/C}$) e $0,0010 \text{ e}/\text{Å}^2$ ($0,0028 \text{ e/C}$), respectivamente. Isso revela que a bicamada de grafeno em superfície Cu(111) também é *n*-dopada. A maior parte da carga transferida permanece na camada inferior (83% da carga total transferida) com uma parcela residual na camada superior (17% da carga total transferida).

A partir desses resultados observa-se que a carga total transferida para bicamada de grafeno (BLG) pela formação da interface BLG/Cu(111) é um pouco menor do que a

transferida para monocamada de grafeno pela formação da interface Gr/Cu(111). A diferença de carga total transferida é de $0,0004 \text{ e}/\text{Å}^2$, que corresponde à $4 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ menos portadores de carga efetivamente induzidos para bicamada de grafeno. No presente estudo, a menor transferência de carga para a bicamada de grafeno pode ser justificada por interações sutis entre as folhas de grafeno, mas também pela interação da segunda folha com o substrato de cobre via interações de van der Waals. Por exemplo, Kuroda et al. [184] perceberam por meio de um modelo analítico que para multicamadas de grafeno em superfície metálica de Mg (magnésio) a transferência de carga total máxima ocorre para monocamada de grafeno, e diminui uniformemente com o número de camadas. Adicionalmente, os cálculos DFT de Kuroda et al. [184] com base em LDA indicaram menor transferência para monocamada, e esse resultado foi atribuído a interações adicionais desconsideradas no modelo analítico.

Em particular, análise de Bader para monocamada de grafeno em Cu(111) foi reportada por Dev & Reinecke em cálculos com abordagem muito semelhante ao deste trabalho, indicando uma transferência de carga de aproximadamente $0,013 \text{ e}/\text{C}$ [129]. Esse valor é menor do que o verificado neste trabalho (Fig. 4.10 e Tab. 4.6), ou seja, $0,0176 \text{ e}/\text{C}$. A maior transferência de carga pode ser atribuída à menor distância de equilíbrio obtida neste trabalho ($d_{\text{Gr-Cu111}} = 2,89 \text{ Å}$, ver 4.4) em comparação com a obtida por Dev & Reinecke ($d_{\text{Gr-Cu111}} = 3,03 \text{ Å}$) [129]. Essa comparação indica que a transferência de carga em interfaces *grafeno-metal* é sensível à distância de equilíbrio.

A dopagem tipo n da monocamada e bicamada de grafeno em Cu(111) também pode ser visualizada pela densidade de estados. Na Fig 4.11 compara-se a densidade de estados da heteroestrutura Gr/Cu(111) projetada sobre a monocamada de grafeno adsorvida com a densidade de estados da monocamada de grafeno isolada antes da formação da interface Gr/Cu(111). De forma semelhante, compara-se na Fig 4.12 a densidade de estados da heteroestrutura BLG/Cu(111) projetada sobre a bicamada de grafeno adsorvida com a densidade de estados da bicamada de grafeno isolada antes da formação da interface BLG/Cu(111). Para monocamada ou bicamada de grafeno isoladas, o "ponto de Dirac"(ou em outros termos E_D , ou seja, a energia do ponto de neutralidade) coincide com o nível de Fermi. Para monocamada ou bicamada de grafeno em diferentes substratos pode ocorrer transferência de elétrons do substrato para a monocamada/bicamada de grafeno ou vice-versa para equilibrar os níveis de Fermi quando os dois sistemas são colocados em contato. Essa possível transferência de carga se reflete na posição do ponto de neutralidade da monocamada/bicamada em relação ao nível de Fermi comum da heteroestrutura: "ponto de neutralidade"abaixo do nível de Fermi indica uma dopagem tipo n , "ponto de neutralidade"acima do nível de Fermi indica uma dopagem tipo p .

Observa-se que o "ponto de neutralidade"tanto da monocamada (Fig. 4.11) quanto da bicamada de grafeno (Fig. 4.12) sobre superfície Cu(111) se encontram abaixo do nível de Fermi. Esse resultado indica uma dopagem do tipo n tanto para monocamada quanto para bicamada de grafeno em superfície Cu(111), porém esse deslocamento é maior para a monocamada do que para bicamada de grafeno, que está em bom acordo com a análise Baber

apresentada anteriormente. Em particular, o resultado para monocamada de grafeno em Cu(111) está de acordo com medidas experimentais obtidas por meio de ARPES que revelam que monocamada de grafeno em superfície Cu(111) e em substrato de cobre policristalino é *n*-dopada, com o ponto de Dirac localizado abaixo do nível de Fermi [24,26,28,39].

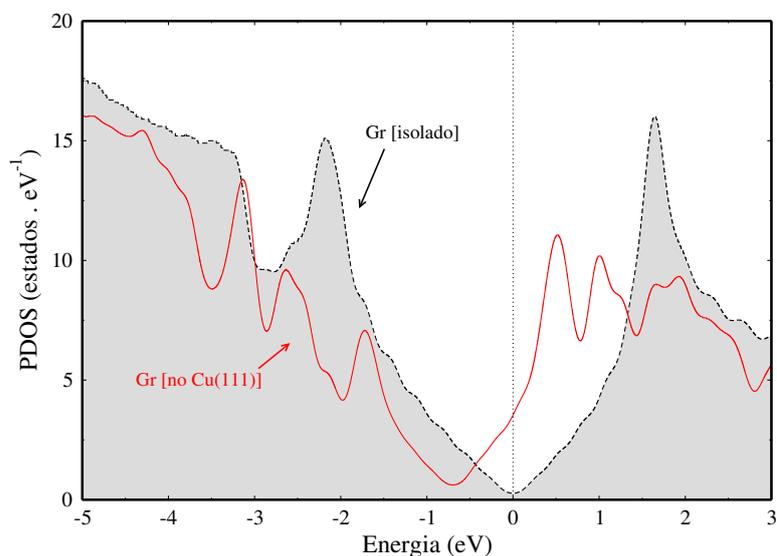


Figura 4.11. Densidade de estados para monocamada de grafeno isolada e densidade de estados do sistema Gr/Cu(111) projetada sobre a monocamada de grafeno adsorvida (PDOS). O nível de Fermi está definido para o zero do eixo de energia.

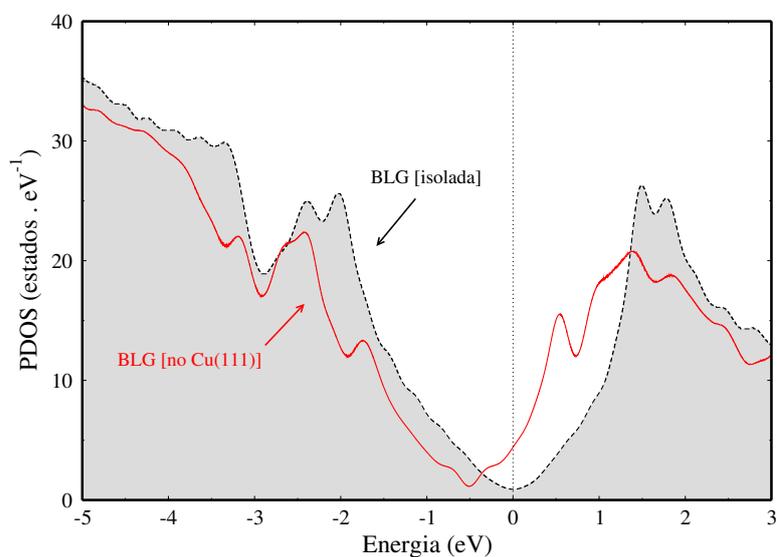


Figura 4.12. Densidade de estados para a bicamada de grafeno isolada e densidade de estados do sistema BLG/Cu(111) projetada sobre a bicamada de grafeno adsorvida (PDOS). O nível de Fermi está definido para o zero do eixo de energia.

4.4 Impureza substitucional de Cobalto em Bicamada de Grafeno

Do ponto de vista experimental tem sido reportado que a dopagem substitucional de monocamada de grafeno com átomos de metais de transição pode ser realizada em um processo de duas etapas: (i) Provocar vacância de carbono por meio de métodos de irradiação; (ii) posteriormente preencher essas vacâncias com dopantes desejados. O aumento da reatividade local provocada pelo defeito possibilita a formação de ligações estáveis entre o grafeno e os elementos dopantes. Por exemplo, Wang et al. [185] utilizaram esse procedimento experimental para implantar com sucesso átomos de Co em monocamada de grafeno. Por outro lado, do ponto de vista teórico tem sido mostrado que alguns metais de transição (por exemplo o cobalto) preferem se ligar a regiões de vacância única, com emergência de formação de momento magnético devido a essa impureza substitucional [185–187]. Esses resultados experimentais e teóricos para monocamada de grafeno serviram de motivação para o estudo de impureza substitucional de cobalto nas propriedades de bicamada de grafeno.

Para investigar os efeitos de impureza substitucional de cobalto nas propriedades de bicamada de grafeno, considerou-se a bicamada de grafeno com empilhamento Bernal [supercélula 5x5 (100 átomos de carbono, 50 átomos de carbono por camada de grafeno) com parâmetro de rede 2,56 Å, para permitir o estudo posterior sobre a superfície Cu(111)] e a dopagem substitucional foi feita na camada superior da bicamada de grafeno em cada um dos sítios atômicos não-equivalentes (denominados α e β) [ver Fig. 4.13 e Fig. 4.14]. Com o modelo teórico utilizado a concentração de cobalto na bicamada de grafeno foi de 1,01% (1Co/99C) e a menor distância entre átomos de cobalto foi de 12,80 Å. Em termos práticos, o seguinte procedimento para otimização estrutural foi realizado:

- (i) Provocou-se vacância de carbono no sítio α (sítio β) da bicamada de grafeno (retirou-se um átomo de carbono) e a otimização estrutural foi realizada para se obter a geometria de equilíbrio. A estrutura com vacância no sítio α (sítio β) foi denominada BLG-vac- α (BLG-vac- β).
- (ii) A partir da estrutura anterior, adicionou-se um átomo de cobalto na região da vacância no sítio α (sítio β) e nova otimização estrutural foi realizada para se obter a geometria de equilíbrio. As estruturas com cobalto no sítio α e β foram denominadas BLG-Co- α e BLG-Co- β , respectivamente.

O cálculo realizado na etapa (i) para as bicamadas de grafeno com vacância no sítio α (sítio β) representa uma etapa intermediária neste estudo, porém, duas propriedades desses sistemas são de fundamental interesse e serão apresentadas:

- Energia de formação
- Momento magnético.

Na Tabela 4.7 apresenta-se os resultados para momento magnético total e energia de formação das bicamadas de grafeno com vacância¹⁴ no sítio α (BLG-vac- α) e β (BLG-vac- β).

A energia de formação da vacância nos sítios α e β da bicamada de grafeno foi obtida a partir da seguinte expressão¹⁵:

$$E_f^{vacX} = E[BLG] - \mu_C - E[BLG-CX] \quad (4.10)$$

na qual $E[BLG-CX]$ é a energia total da bicamada de grafeno com vacância no sítio X ($X = \alpha$ ou β , respectivamente), $E[BLG]$ a energia total da bicamada de grafeno e μ_C é o potencial químico do carbono (considerado como a energia total por átomo da bicamada de grafeno). De acordo com a expressão 4.10, E_f^{vacX} representa o custo energético necessário para formar vacância de carbono nos respectivos sítios α ou β da bicamada de grafeno. $E_f^{vacX} < 0$ representa um processo endotérmico.

Tabela 4.7. Momento magnético total (M_{tot}^{vac}) e energia de formação (E_f^{vac}) para monocamada e bicamada de grafeno com vacância.

	Gr-vac	BLG-vac- α	BLG-vac- β
E_f^{vac}	-7,655 eV	-7,720 eV	-7,648 eV
M_{tot}^{vac}	1,90 μ_B	1,89 μ_B	1,76 μ_B

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.7 pode-se fazer os seguintes apontamentos:

- i. Provocar vacância no sítio α da bicamada de grafeno induz maior momento magnético na estrutura. Esse resultado teórico está de acordo com o resultado experimental reportado por Ugeda et al. para superfície de grafite que indica que a remoção de um átomo de carbono a partir do sítio α gera um momento magnético mais forte [188].
- ii. A energia de formação de uma vacância em monocamada de grafeno corrobora outros resultados teóricos reportados na literatura, por exemplo, por Paz et al. [85] que reportam uma energia de formação de 7,6 eV.
- iii. Para bicamada de grafeno provocar vacância no sítio β possui custo energético um pouco menor do que provocar vacância no sítio α por uma diferença de 0,072 eV. Essa pequena diferença pode ser justificada devido à interação direta do átomo de carbono do sítio α com o átomo de carbono da camada inferior.

¹⁴O cálculo para monocamada de grafeno com vacância (sistema Gr-vac) também foi realizado a nível de comparação e são apresentados.

¹⁵De forma semelhante para vacância em monocamada de grafeno. Nesse caso: $E_f^{vac} = E[Gr] - \mu_C - E[Gr-vac]$, onde $E[Gr-vac]$ é a energia total da monocamada de grafeno com vacância, $E[Gr]$ é a energia total da monocamada de grafeno e μ_C o potencial químico do carbono (considerado como a energia total por átomo da monocamada de grafeno).

- iv. Comparando-se as energias de formação de vacância em monocamada e bicamada de grafeno observa-se diferença de no máximo 0,065 eV. Isso indica que a interação entre camadas de grafeno não tem influência muito significativa no processo de formação da vacância.
- v. Em termos quantitativos o valor do momento magnético total para bicamada de grafeno com vacância no sítio α corrobora outros resultados teóricos obtidos com uso do mesmo tamanho de supercélula, por exemplo, por Palacios & Ynduráin [189].

Depois desses cálculos intermediários, foi feita a descrição das propriedades estruturais, estabilidade energética e momento magnético total das bicamadas de grafeno com impureza substitucional de cobalto. Nas Figs. 4.13 e 4.14 apresenta-se a estrutura atômica de equilíbrio da bicamada de grafeno com impureza substitucional de cobalto no sítio α e β em duas perspectivas diferentes.

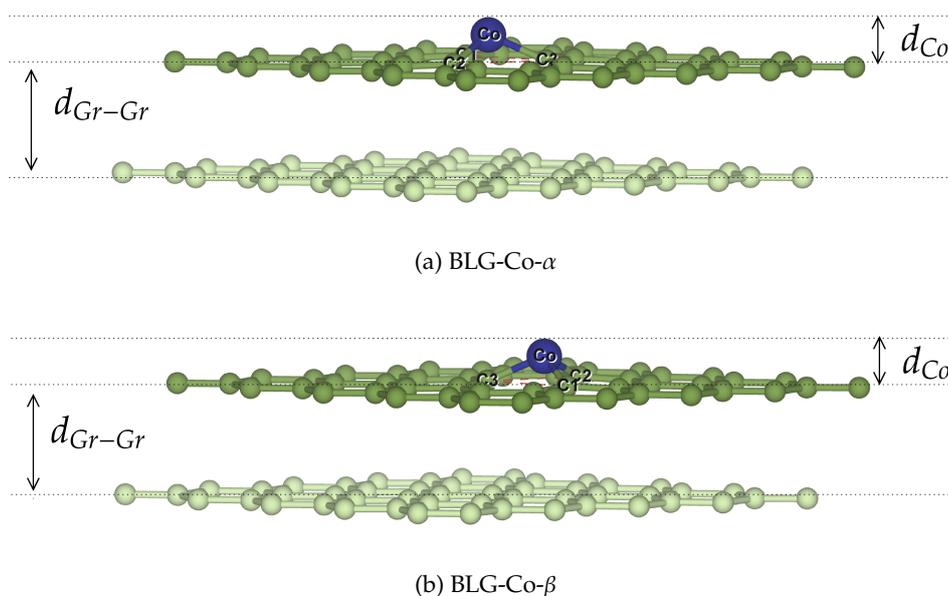


Figura 4.13. Estrutura atômica otimizada de (a) bicamada de grafeno com Co substitucional no sítio α (BLG-Co- α) e (b) bicamada de grafeno com Co substitucional no sítio β (BLG-Co- β). As esferas verde-claro e verde-escuro representam átomos de carbono da primeira e segunda camada de grafeno, respectivamente. A esfera azul representa a espécie atômica Co.

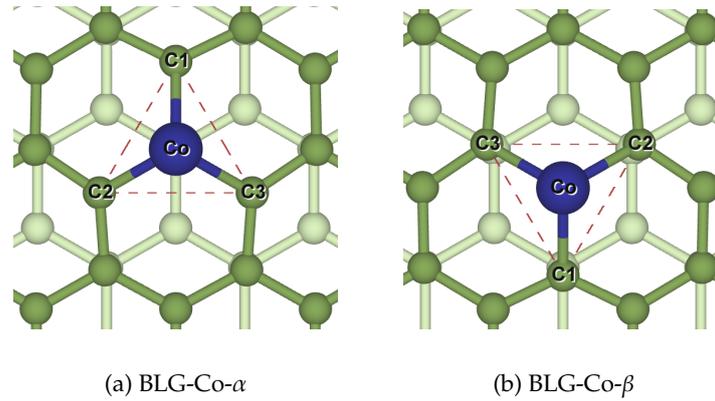


Figura 4.14. Visão local da estrutura atômica otimizada de (a) bicamada de grafeno com Co substitucional no sítio α (BLG-Co- α) e (b) bicamada de grafeno com Co substitucional no sítio β (BLG-Co- β). As esferas verde-claro e verde-escuro representam átomos de carbono da primeira e segunda camada de grafeno, respectivamente. A esfera azul representa a espécie atômica Co.

Para analisar a estabilidade energética dos sistemas BLG-Co- α e BLG-Co- β obteve-se a energia de ligação do Co nos respectivos sítios α e β da bicamada de grafeno (com vacância de carbono nesses respectivos sítios), de acordo com a seguinte expressão:

$$E_{lig}^X = E[BLG_{-CX}] + E[Co] - E[BLG_{+CoX}] \quad (4.11)$$

Na expressão acima, $E[BLG_{+CoX}]$ é a energia total da bicamada de grafeno com impureza substitucional de cobalto no sítio X ($X = \alpha$ ou β , respectivamente), $E[BLG_{-CX}]$ é a energia total da bicamada de grafeno com vacância no sítio X ($X = \alpha$ ou β , respectivamente) e $E[Co]$ é a energia total do átomo de cobalto isolado. De acordo com a expressão 4.11, $E_{lig}^X > 0$ corresponde a um processo exotérmico levando a um mínimo estável em relação aos componentes separados.

Na Tab. 4.8 apresentam-se os valores obtidos para as propriedades estruturais, estabilidade energética e momento magnético total das bicamadas de grafeno com impureza substitucional de cobalto. A partir da Tab. 4.8 observa-se que a energia de ligação da impureza substitucional de cobalto no sítio α da bicamada de grafeno é $E_{lig}^\alpha = 8,834$ eV e no β é $E_{lig}^\beta = 8,821$ eV. A ligação do Co ao sítio β é um pouco mais favorável. Porém, a diferença entre as energias de ligação da impureza de Co no sítio α e β é de apenas 0,013 eV e, portanto, não é suficiente para justificar a ligação preferencial da impureza substitucional de cobalto em um desses sítios em particular. Esses resultados indicam que a impureza substitucional de cobalto se liga à bicamada de grafeno com grande estabilidade. É importante salientar que para comparação também foi realizado o cálculo para monocamada de grafeno com impureza substitucional de cobalto (sistema denominado Gr-Co) e obteve-se $E_{lig} = 8,778$ eV.

Tabela 4.8. Propriedades estruturais, energia de ligação (E_{lig}) e momento magnético total (M_{tot}) para bicamada de grafeno com impureza substitucional de cobalto no sítio α e β . d_{Co} é a distância que o átomo de Co permanece acima do plano médio formado pelos átomos de carbono da folha de grafeno superior e d_{Gr-Gr} é a distância média entre as duas folhas de grafeno (ver Fig. 4.13). d_{Co-C1} , d_{Co-C2} e d_{Co-C3} são as distâncias de ligação cobalto-carbono; d_{C1-C2} , d_{C1-C3} e d_{C2-C3} são as distâncias entre os átomos de carbono C1, C2 e C3; $\angle C1\hat{C}oC2$, $\angle C1\hat{C}oC3$ e $\angle C2\hat{C}oC3$ são os ângulos formados entre o átomo de Co e os átomos de carbono C1, C2 e C3; $\angle C1\hat{C}2C3$, $\angle C2\hat{C}1C3$ e $\angle C1\hat{C}3C2$ são os ângulos definidos pelos átomos de carbono C1, C2, e C3 (ver Fig. 4.14).

	BLG-Co- α	BLG-Co- β
M_{tot}	0,78 μ_B	0,64 μ_B
d_{Gr-Gr}	3,221 \pm 0,036 Å	3,214 \pm 0,031 Å
d_{Co}	0,822 Å	0,800 Å
d_{Co-C1}	1,787 Å	1,785 Å
d_{Co-C2}	1,787 Å	1,785 Å
d_{Co-C3}	1,787 Å	1,785 Å
d_{C1-C2}	2,834 Å	2,835 Å
d_{C1-C3}	2,834 Å	2,835 Å
d_{C2-C3}	2,834 Å	2,836 Å
$\angle C1\hat{C}oC2$	104,904°	105,125°
$\angle C1\hat{C}oC3$	104,915°	105,133°
$\angle C2\hat{C}oC3$	104,886°	105,185°
$\angle C1\hat{C}2C3$	59,995°	59,999°
$\angle C2\hat{C}1C3$	60,003°	60,023°
$\angle C1\hat{C}3C2$	60,002°	59,986°
E_{lig}	8,834 eV	8,821 eV

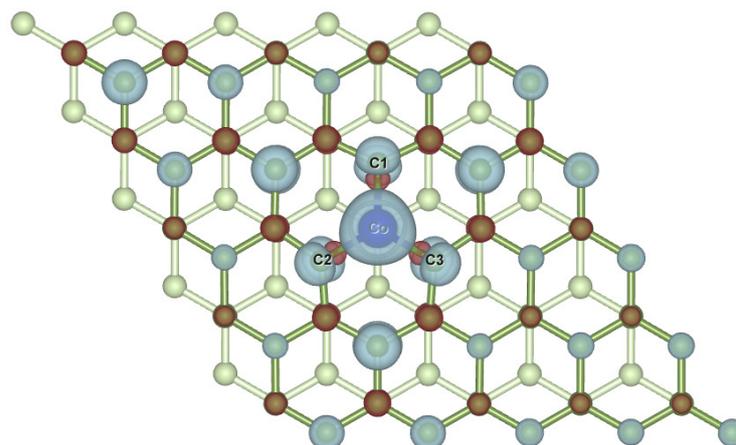
Quanto às propriedades estruturais observa-se que o átomo de cobalto ligado ao sítio α (β) permanece 0,82 Å (0,80 Å) acima do plano médio formado pelos átomos de carbono da folha de grafeno superior (ver Fig. 4.13). Essa pequena diferença pode ser atribuída à repulsão Coulombiana entre o átomo de cobalto no sítio α e o átomo de carbono diretamente abaixo na camada inferior de grafeno. A distância de ligação do cobalto aos três átomos de carbono adjacentes (d_{Co-C1} , d_{Co-C2} e d_{Co-C3}) é de \approx 1,79 Å nos dois casos e a distância entre os átomos de carbono que se ligam ao cobalto (d_{C1-C2} , d_{C2-C3} e d_{C1-C3}) de \approx 2,83 Å (ver Fig. 4.14). Além disso, a distância média entre as folhas de grafeno é de \approx 3,22 Å para ambos os sítios de substituição¹⁶, com pequeno desvio padrão¹⁷. Esses resultados indicam que apesar

¹⁶A distância interfacial obtida para bicamada de grafeno sem impureza foi de 3,31 Å como já reportado anteriormente nesta dissertação.

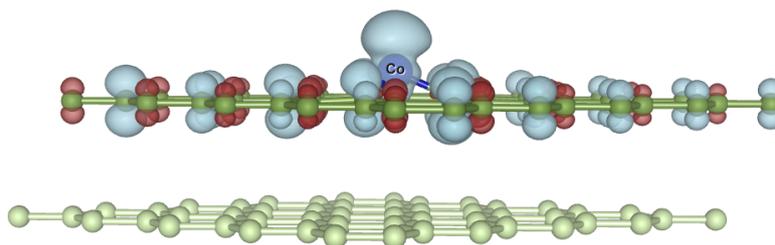
¹⁷Os valores \pm 0,036 Å e \pm 0,031 Å acrescentados aos valores de d_{Gr-Gr} na Tab. 4.8 representam desvio padrão e não incertezas. Isso reflete a pequena "corrugação" local provocada pela impureza de Co na camada superior da bicamada de grafeno.

da pequena modificação estrutural local da folha de grafeno superior, a estrutura atômica da bicamada de grafeno não é muito afetada pela presença da impureza substitucional.

Por outro lado, o momento magnético da estrutura BLG-Co- α é $0,14 \mu_B$ maior do que o da estrutura BLG-Co- β ¹⁸ o que indica que o momento magnético total é sensível ao sítio de substituição. Nas Figs. 4.15 e 4.16 apresenta-se a distribuição de densidade de spin para os sistemas BLG-Co- α e BLG-Co- β , respectivamente.



(a) BLG-Co- α vista do topo



(b) BLG-Co- α vista de perfil

Figura 4.15. Distribuição da densidade de spin para o sistema BLG-Co- α . As isosuperfícies azuis e vermelhas correspondem a excesso de carga de *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. Esferas azul-escuro, verde-claro e verde-escuro representam o átomo de cobalto e átomos de Carbono da camada inferior e superior, respectivamente.

¹⁸Deve-se salientar que o cálculo para monocamada de grafeno com impureza substitucional de cobalto indicou momento magnético total de $0,78 \mu_B$.

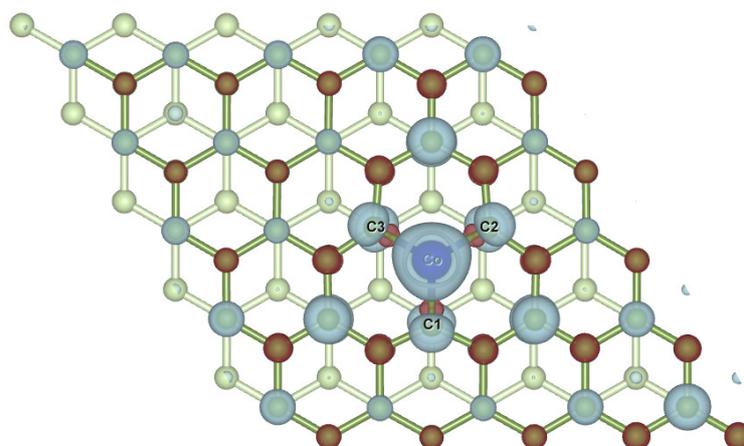
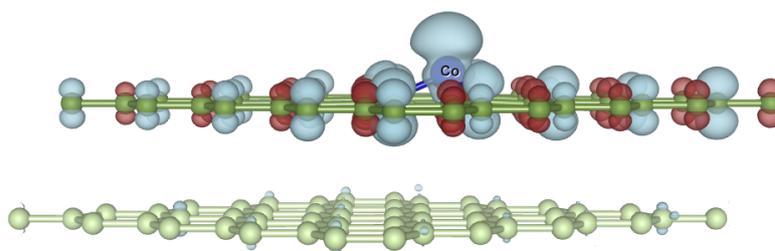
(a) BLG-Co- β vista do topo(b) BLG-Co- β vista de perfil

Figura 4.16. Distribuição da densidade de spin para o sistema BLG-Co- β . As isosuperfícies azuis e vermelhas correspondem a excesso de carga de *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. Esferas azul-escuro, verde-claro e verde-escuro representam o átomo de cobalto e átomos de Carbono da camada inferior e superior, respectivamente.

A partir das Figs. 4.15 e 4.16 observa-se que a concentração de *spin-up* se distribui em átomos de carbono e também no átomo de cobalto e a distribuição de densidade de spin é não-homogênea para os dois sistemas. A maior concentração *spin-up* está na impureza e nos átomos adjacentes. Em particular, o excesso de carga de *spin-up* em átomos de Carbono do sistema BLG-Co- α se localiza nos sítios β enquanto que o excesso de carga de *spin-up* em átomos de Carbono do sistema BLG-Co- β se localiza em sítios α .

Para se ter uma caracterização quantitativa da localização do momento magnético nos sistemas BLG-Co- α e BLG-Co- β utilizou-se análise de carga Bader [182, 183]. Na Tabela 4.9 apresentam-se os valores obtidos para o momento magnético líquido localizado nos átomos de carbono da camada de grafeno superior (M_{Gr2}) e inferior (M_{Gr1}), no átomo de Co (M_{Co}) e o momento magnético total (M_t). Em particular, os resultados para monocamada de grafeno com impureza substitucional de cobalto (sistema denominado Gr-Co) também são apresentados para comparação.

Tabela 4.9. Distribuição do momento magnético para os sistemas BLG-Co- α , BLG-Co- β e Gr-Co. M_t é o momento magnético total, M_{Gr2} e M_{Gr1} representa o momento magnético nos átomos de carbono da camada de grafeno superior e inferior, respectivamente; M_{Co} é o momento magnético no átomo de cobalto.

	Gr-Co	BLG-Co- α	BLG-Co- β
M_{total}	0,78 μ_B	0,78 μ_B	0,64 μ_B
M_{Gr2}	0,45 μ_B	0,44 μ_B	0,31 μ_B
M_{Gr1}	x	0,00 μ_B	0,06 μ_B
M_{Co}	0,33 μ_B	0,34 μ_B	0,27 μ_B
M_{Gr2}	57,7 %	56,4 %	48,4 %
M_{Gr1}	x	0,00 %	9,4 %
M_{Co}	42,3 %	43,6 %	42,2 %

A partir da Tab.4.9 observa-se que o momento magnético total do sistema BLG-Co- α é idêntico ao do sistema Gr-Co (0,78 μ_B) e a concentração de momento magnético no átomo de Co muito semelhante (0,34 μ_B e 0,33 μ_B , respectivamente). Além disso, o momento magnético total do sistema BLG-Co- β é 0,64 μ_B e o átomo de Co permanece com 0,27 μ_B . Para o sistema Gr-Co o átomo de cobalto permanece com 42,3% do momento magnético total e o restante (57,7 %) se distribui nos átomos de Carbono. Para o sistema BLG-Co- α o átomo de cobalto permanece com 43,6% do momento magnético total e o restante (56,4 %) se distribui nos átomos de carbono da camada superior. Para o sistema BLG-Co- β o átomo de cobalto permanece com 42,2% do momento magnético total e o restante se distribui nos átomos de carbono da camada superior (48,4 %) e inferior (9,4%) (a concentração de momento magnético na camada inferior é consistente com a distribuição da densidade de spin apresentada Fig. 4.16).

Por outro lado, o momento magnético total *por átomo* de cobalto obtido para o cobalto metálico em estrutura cristalina *hcp* foi de 1,62 μ_B (em concordância quantitativa com resultados experimentais [190]) e de 1,64 μ_B em estrutura cristalina *fcc*. Adicionalmente, o momento magnético total obtido para o átomo de cobalto livre (isolado dentro de sua respectiva supercélula) foi de 3,00 μ_B . Esse resultado para o cobalto isolado é esperado considerando sua configuração eletrônica e as regras de Hund [81]. O estado fundamental de um átomo de cobalto corresponde à um estado quarteto $3d^7 4s^2$, que possui um número quântico de spin eletrônico total igual $S = 3/2$ [81]. O cobalto possui 27 elétrons e camada eletrônica $3d$ incompleta com três elétrons desemparelhados, porém quando ele é colocado em ambiente cristalino específico sua configuração eletrônica de átomo livre não é mantida e seu momento magnético muda. O comportamento do momento magnético no átomo de cobalto para ele isolado e ligado aos sistemas Gr-Co, BLG-Co- α , BLG-Co- β e cobalto metálico *fcc* é apresentado no gráfico da Fig. 4.17.

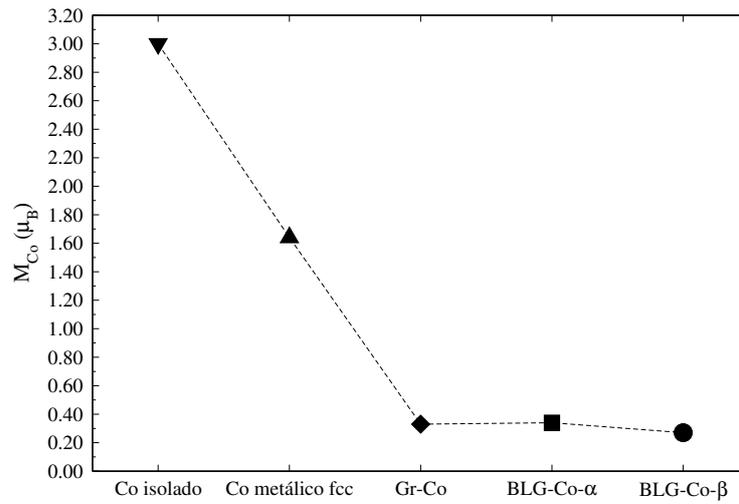


Figura 4.17. Momento magnético para o átomo de cobalto em diferentes estruturas.

Nas Figs. 4.18(a) e 4.18(b) apresenta-se a densidade de estados total spin-polarizada para os sistemas BLG-Co- α e BLG-Co- β , respectivamente. Para efeitos de comparação, a densidade de estados obtida para bicamada de grafeno sem impureza também é apresentada.

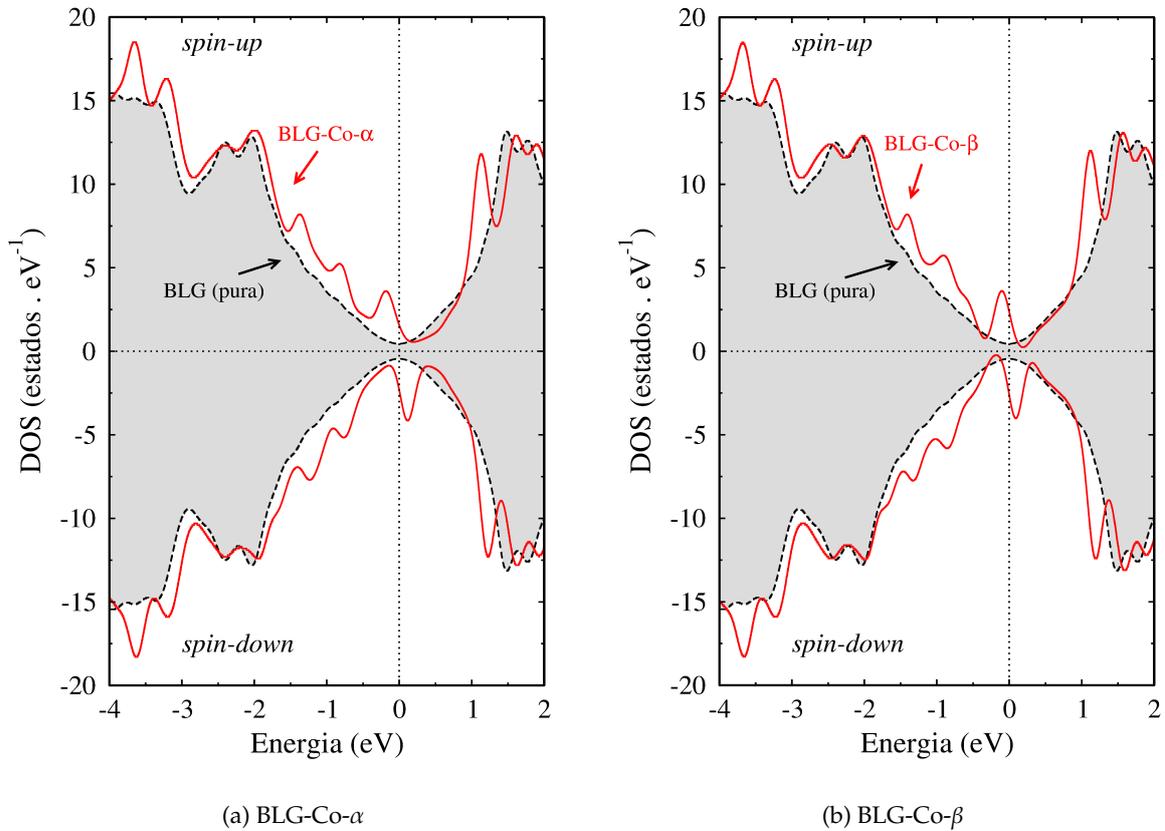


Figura 4.18. Densidade de estados (DOS) total para os sistemas (a) BLG-Co- α e (b) BLG-Co- β . O nível de Fermi está definido para o zero do eixo de energia.

Para bicamada de grafeno isolada sem impureza, os estados de *spin-up* e *spin-down* são igualmente ocupados, porém, nos sistemas BLG-Co- α e BLG-Co- β os estados de *spin-up* e *spin-down* não são igualmente ocupados (Figs. 4.18(a) e 4.18(b)). Observa-se nos dois casos (BLG-Co- α e BLG-Co- β) um pico na densidade de estados perto do nível de Fermi associado à contribuição de estados ocupados de *spin-up*. A contribuição de estados do Co e dos carbonos para a densidade de estados total do sistema BLG-Co- α (BLG-Co- β) pode ser visualizada na Fig. 4.19(a) (4.19(b)) na apresenta-se a densidade de estados do sistema BLG-Co- α (BLG-Co- β) projetada sobre os átomos de carbono e sobre o átomo de cobalto. Observa-se que a contribuição de estados do cobalto para o momento magnético total é menor do que a contribuição de estados dos carbonos para os dois sistemas (BLG-Co- α e BLG-Co- β) e isso corrobora a análise de Bader (rever Tab. 4.9).

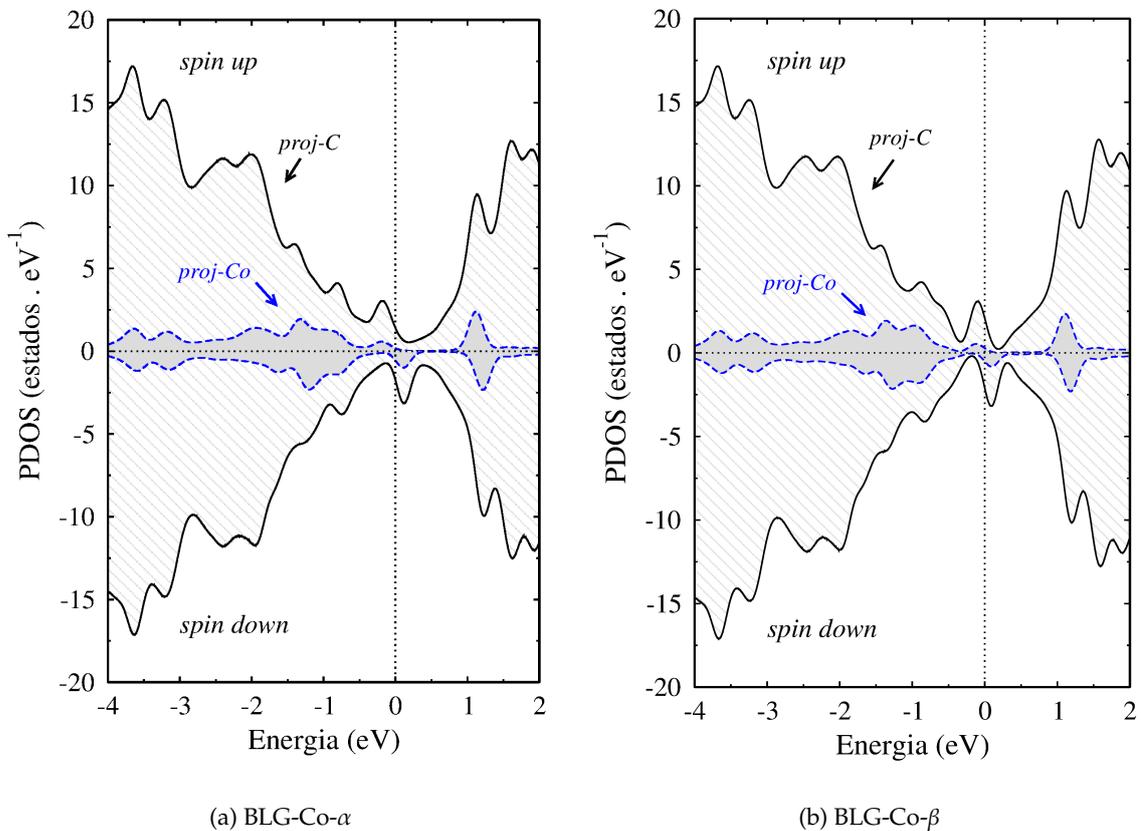


Figura 4.19. Projeção da densidade de estados (PDOS) do sistema (a) BLG-Co- α e (b) BLG-Co- β sobre os átomos de carbono e sobre o átomo de cobalto.

4.5 Cobalto substitucional em Bicamada de grafeno/Cu(111)

É importante compreender como a interação entre a bicamada de grafeno e a superfície Cu(111) vai mudar quando a bicamada de grafeno é funcionalizada com a impureza substitucional de cobalto e como o substrato de cobre vai afetar o momento magnético induzido pela funcionalização na ausência do substrato. Nesse sentido, a bicamada de grafeno com impureza substitucional de cobalto no sítio β foi adsorvida na superfície Cu(111) (sistema denominado BLG-Co- β /Cu(111)) e examinou-se as propriedades estruturais, estabilidade energética e momento magnético. Essas propriedades foram comparadas com as obtidas para os sistemas BLG-Co- β (seção 4.4) e BLG/Cu(111) (seção 4.3). A estrutura atômica otimizada do sistema BLG-Co- β /Cu(111) é apresentada nas Figs. 4.20 e 4.21.

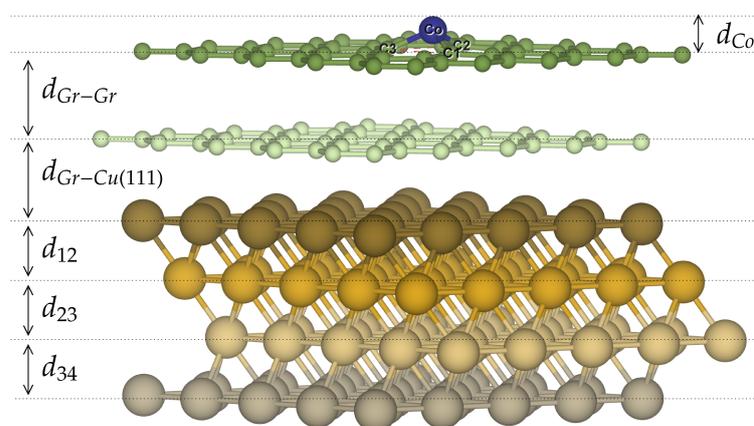


Figura 4.20. Estrutura atômica otimizada do sistema BLG-Co- β /Cu(111) (vista de perfil).

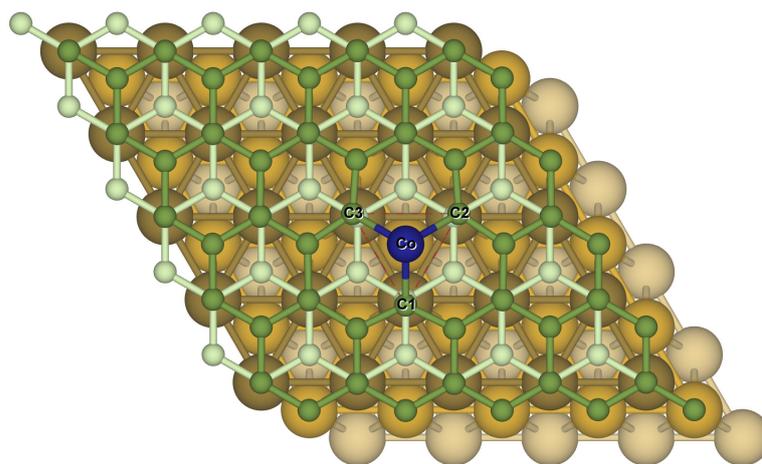


Figura 4.21. Estrutura atômica otimizada do sistema BLG-Co- β /Cu(111) (vista de cima).

A estabilidade energética da heteroestrutura BLG-Co- β /Cu(111) foi examinada através do cálculo da energia de adsorção, obtida a partir da expressão:

$$E_{ads} = E[Cu(111)] + E[BLG_{+Co\beta}] - E[BLG_{+Co\beta}/Cu(111)] \quad (4.12)$$

na qual $E[BLG_{+Co\beta}]$ é a energia total da bicamada de grafeno com impureza substitucional de cobalto no sítio β , $E[BLG_{+Co\beta}/Cu(111)]$ é a energia total do sistema BLG-Co- β /Cu(111) e $E[Cu(111)]$ é a energia total da superfície Cu(111). De acordo com a expressão 4.12, $E_{ads} > 0$ corresponde a uma adsorção exotérmica levando à um mínimo estável em relação aos componentes separados, isto é, BLG-Co- β e superfície Cu(111). $E_{ads} < 0$, significa que a adsorção é energeticamente instável em relação aos componentes separados.

Os resultados para as propriedades estruturais, estabilidade energética e momento magnético total do sistema BLG-Co- β /Cu(111) são apresentados na Tab. 4.10. Os resultados obtidos anteriormente para os sistemas BLG-Co- β e BLG/Cu(111) também são apresentados para permitir melhor análise comparativa. A partir dos dados da Tab. 4.10 pode-se fazer os seguintes apontamentos:

- i. A presença da impureza substitucional de cobalto na bicamada de grafeno não modifica de forma significativa a energia de adsorção da bicamada de grafeno na superfície Cu(111). De fato, a energia de adsorção do sistema BLG-Co- β na superfície Cu(111) é apenas 0,9 meV/Å² maior do que a energia de adsorção da bicamada de grafeno pura (BLG) na superfície Cu(111). Isso sugere que a presença da impureza de cobalto não aumenta de forma significativa a interação BLG/Cu(111). Um motivo para esse resultado é que a interação entre a camada de grafeno funcionalizada e o substrato de cobre é mediada pela camada de grafeno intermediária.
- ii. Um efeito importante da formação da interface BLG-Co- β /Cu(111) é a extinção do momento magnético que existia no sistema BLG-Co- β antes da formação da interface. Isso indica que o momento magnético do sistema BLG-Co- β não é preservado na presença do substrato de cobre.

A extinção do momento magnético presente no sistema BLG-Co- β , devido à formação da interface BLG-Co- β /Cu(111), pode estar associada aos seguintes fatores:

- i. Pequenas modificações estruturais provocadas pela interação com o Cu(111) (ver as propriedades estruturais na Tab. 4.10 que indicam pequenas modificações na estrutura do sistema BLG-Co- β devido a formação da heteroestrutura BLG-Co- β /Cu(111)).
- ii. Redistribuição eletrônica provocada pela interação. Em particular, transferência de carga da superfície Cu(111) para bicamada de grafeno.

Tabela 4.10. Propriedades obtidas para os sistemas BLG-Co- β /Cu(111), BLG-Co- β e BLG/Cu(111) (ver Figs. 4.20 e 4.22 para relacionar estrutura atômica otimizada e propriedades estruturais).

	BLG-Co- β /Cu(111)	BLG-Co- β	BLG/Cu(111)
M_{tot}	0,00 μ_B	0,64 μ_B	0,00 μ_B
d_{Gr-Gr}	3,152 \pm 0,047 Å	3,214 \pm 0,031 Å	3,211 Å
$d_{Gr-Cu111}$	2,918 \pm 0,017 Å	-	2,898 Å
d_{12}	2,059 \pm 0,001 Å	-	2,057 Å
d_{23}	2,090 \pm 0,001 Å	-	2,087 Å
d_{34}	2,090 Å	-	2,090 Å
d_{Co}	0,808 Å	0,800 Å	-
d_{Co-C1}	1,779 Å	1,785 Å	-
d_{Co-C2}	1,779 Å	1,785 Å	-
d_{Co-C3}	1,779 Å	1,785 Å	-
d_{C1-C2}	2,829 Å	2,835 Å	-
d_{C1-C3}	2,829 Å	2,835 Å	-
d_{C2-C3}	2,829 Å	2,836 Å	-
$\angle C1\hat{C}oC2$	105,271°	105,125°	-
$\angle C1\hat{C}oC3$	105,271°	105,133°	-
$\angle C2\hat{C}oC3$	105,274°	105,185°	-
$\angle C1\hat{C}2C3$	59,999°	59,999°	-
$\angle C2\hat{C}1C3$	60,001°	60,023°	-
$\angle C1\hat{C}3C2$	59,999°	59,986°	-
$E_{ads/A}$	40,1 meV/Å ²	-	39,2 meV/Å ²

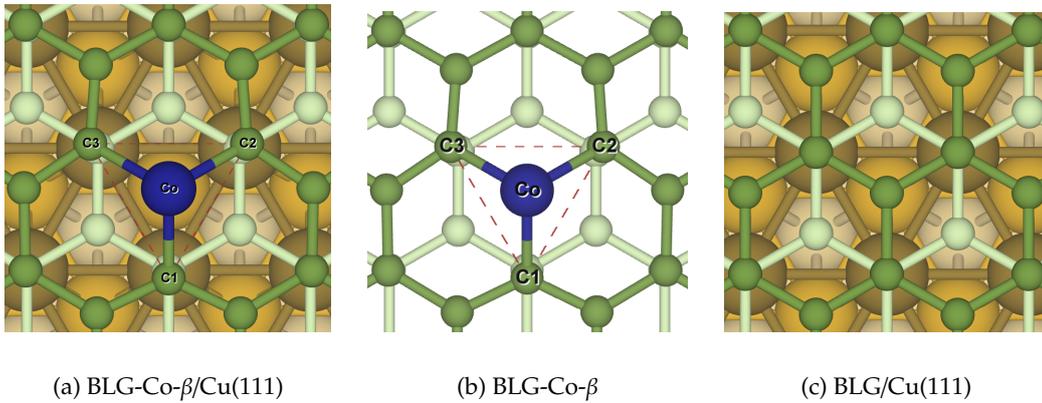


Figura 4.22. Visão local da estrutura atômica otimizada dos sistemas (a) BLG-Co- β /Cu(111) ; (b) BLG-Co- β e (c) BLG/Cu(111).

Para verificar a contribuição de (i) para a extinção do momento magnético, considerou-se o sistema BLG-Co- β sozinho, porém congelado na geometria de equilíbrio do sistema BLG-Co- β /Cu(111), isto é, retirou-se a interação direta com o substrato e se realizou novo cálculo autoconsistente. O momento magnético total encontrado foi de $0,59 \mu_B$, valor apenas $0,05 \mu_B$ menor do que o obtido anteriormente para o sistema sem as modificações estruturais provocadas pela interação com o substrato. Na Tab. 4.11, apresenta-se a distribuição do momento magnético obtido por meio de análise de Bader para o sistema BLG-Co- β sozinho congelado na geometria de equilíbrio do sistema BLG-Co- β /Cu(111) e para ele antes da formação da interface BLG-Co- β /Cu(111).

Tabela 4.11. Distribuição do Momento Magnético para o sistema BLG-Co- β antes da formação da interface BLG-Co- β /Cu(111) e congelado na geometria de equilíbrio do sistema BLG-Co- β /Cu(111). M_t é o momento magnético total, M_{Gr2} e M_{Gr1} representa o momento magnético nos átomos de carbono da camada de grafeno superior e inferior, respectivamente; M_{Co} é o momento magnético no átomo de cobalto.

	BLG-Co- β <i>fixo-depois</i>	BLG-Co- β <i>antes</i>
M_{total}	$0,59 \mu_B$	$0,64 \mu_B$
M_{Gr2}	$0,28 \mu_B$	$0,31 \mu_B$
M_{Gr1}	$0,08 \mu_B$	$0,06 \mu_B$
M_{Co}	$0,23 \mu_B$	$0,27 \mu_B$
M_{Gr2}	47,5 %	48,4 %
M_{Gr1}	13,6 %	9,4 %
M_{Co}	38,9 %	42,2 %

Observa-se, a partir da Tab. 4.11, que além da redução do momento magnético total a distribuição do momento magnético muda de forma sutil e a camada inferior passa a ter maior parcela do momento magnético total. Esse resultado indica que a pequena modificação estrutural provocada pela interação contribui para a redução do momento magnético, porém essa contribuição independente não é um fator predominante para extinção do mesmo. Então a extinção do momento magnético pode ser consequência principalmente da redistribuição eletrônica provocada pelas interações diretas entre o sistema BLG-Co- β e o Cu(111).

Para visualizar a redistribuição de densidade eletrônica total induzida pela interação calculou-se a variação da densidade de carga eletrônica total definida como:

$$\Delta\rho = \rho[BLG-Co-\beta/Cu(111)] - \rho[BLG-Co-\beta] - \rho[Cu(111)] \quad (4.13)$$

onde $\rho[BLG-Co-\beta/Cu(111)]$ é a densidade de carga total do sistema BLG-Co- β /Cu(111). $\rho[BLG-Co-\beta]$ e $\rho[Cu(111)]$ representam, respectivamente, a densidade de carga eletrônica

total das componentes isoladas BLG-Co- β e superfície Cu(111) fixas na geometria de equilíbrio do sistema BLG-Co- β /Cu(111).

Na Fig. 4.23 mostra-se o resultado de $\Delta\rho$ obtido para o sistema BLG-Co- β /Cu(111). Esse resultado pode ser comparado com o $\Delta\rho$ obtido para o sistema BLG/Cu(111) (rever Fig. 4.7) para se observar que a redistribuição de densidade de carga eletrônica total nas duas heteroestruturas é um pouco diferente.

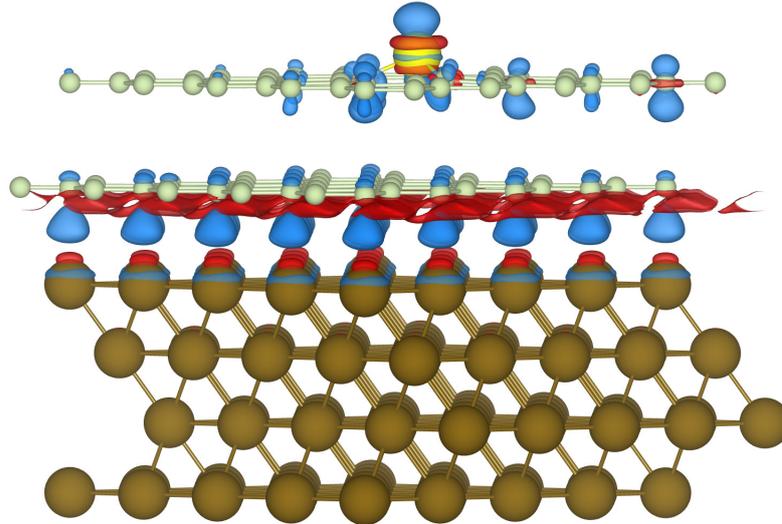


Figura 4.23. Variação da densidade de carga eletrônica $\Delta\rho$ pela formação da interface BLG-Co- β /Cu(111). Regiões azuis e vermelhas indicam aumento ($\Delta\rho > 0$) e decréscimo ($\Delta\rho < 0$) de densidade de carga em relação às componentes isoladas (BLG-Co- β e Cu(111)), respectivamente. Esferas marrom, amarela e verde-claro representam as espécies atômicas Cu, Co e C, respectivamente. O nível das isosuperfícies foi fixado em $0,003 \text{ \AA}^{-3}$.

Apesar dessa diferença na redistribuição eletrônica pela formação das interfaces BLG-Co- β /Cu(111) e BLG/Cu(111), a análise de Bader realizada para o sistema BLG-Co- β /Cu(111) também indica transferência efetiva de carga da superfície Cu(111) para o sistema BLG-Co- β . O nível de dopagem total do sistema BLG-Co- β devido à formação da interface BLG-Co- β /Cu(111) é cerca de $0,0059 \text{ e/\AA}^2$, esse valor é apenas $0,0001 \text{ e/\AA}^2$ maior do que o nível de dopagem obtido para bicamada de grafeno sem impureza sobre Cu(111) (rever Fig. 4.10 e Tab. 4.6). Isso indica que a presença da impureza de cobalto não interfere de forma significativa na transferência de carga do substrato para bicamada de grafeno.

Então, para verificar a contribuição independente dessa transferência de carga para a extinção do momento magnético do sistema BLG-Co- β , considerou-se o sistema BLG-Co- β sozinho congelado na geometria de equilíbrio do sistema BLG-Co- β /Cu(111), como reportado acima, e adicionou-se $0,0059 \text{ e/\AA}^2$ ao sistema (esse sistema denominamos BLG-Co- $\beta^{(+e)}$). O momento magnético obtido para o sistema BLG-Co- $\beta^{(+e)}$ foi de $0,02 \mu_B$.

Na Fig. 4.24(a) apresenta-se a densidade de estados spin-polarizada total (DOS) do sistema BLG-Co- $\beta^{(+e)}$ considerado acima, em comparação com a do sistema BLG-Co- β . Na

Fig. 4.24(b) apresenta-se a projeção da densidade de estados do sistema $\text{BLG-Co-}\beta^{(+e)}$ sobre o átomo de cobalto e sobre os átomos de carbono da estrutura.

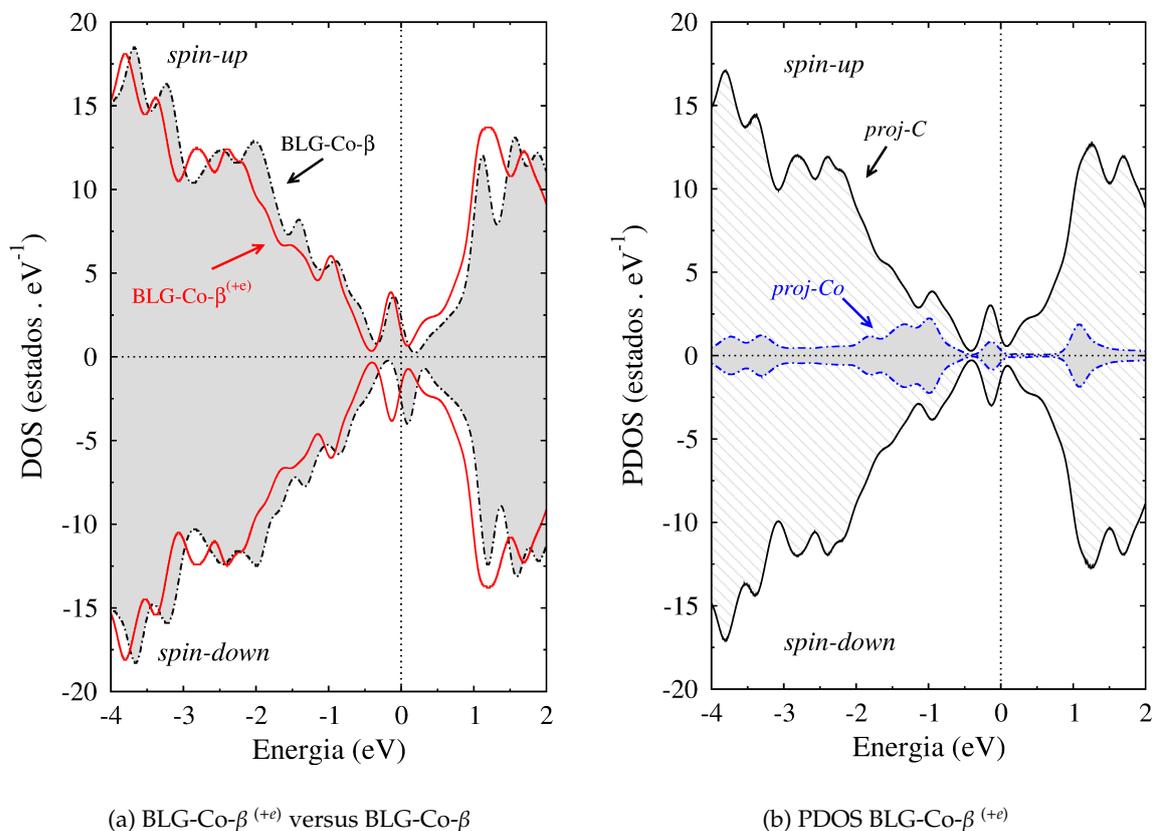


Figura 4.24. Densidade de estados total para (a) $\text{BLG-Co-}\beta^{(+e)}$ versus $\text{BLG-Co-}\beta$ e (b) projeção da densidade de estados do sistema $\text{BLG-Co-}\beta^{(+e)}$ sobre o átomo de cobalto e sobre os átomos de Carbono. O nível de Fermi está definido para o zero do eixo de energia.

A partir da Fig. 4.24(a) pode-se observar a contribuição independente da "dopagem de contato" para extinção do momento magnético do sistema $\text{BLG-Co-}\beta$. Verifica-se que estados de *spin-down* (*spin minoritário*) (contribuição de estados dos carbonos e cobalto) são deslocados abaixo do nível de Fermi e compensa o pico associado a contribuição de estados de *spin-up* (*spin majoritário*) ocupados próximo ao nível de Fermi, e portanto, o momento magnético do sistema $\text{BLG-Co-}\beta$ se reduz para o valor de $0,02 \mu_B$. A partir da Fig. 4.24b observa-se que estados de *spin-down* tanto do cobalto quanto dos carbonos são deslocados abaixo do nível de Fermi e os estados de *spin-up* e *spin-down* se tornam igualmente ocupados¹⁹ e não se verifica mais a contribuição descompensada de estados de *spin-up* e *spin-down* próximo ao nível de Fermi que dava origem ao momento magnético da estrutura $\text{BLG-Co-}\beta$ (rever Fig. 4.18).

¹⁹A não ser pela pequena descompensação que se reflete no momento magnético de $0,02 \mu_B$.

A partir desse resultado pode-se inferir que a transferência de carga do Cu(111) para o sistema BLG-Co- β é um fator importante para a extinção do momento magnético. O efeito de dopagem devido ao contato com um substrato metálico também foi considerado um dos fatores para a extinção do momento magnético associado com vacância de carbono em grafeno sobre Pt(111) no trabalho experimental de Ugeda et al. [127], porém apesar da redução do momento magnético devido a esse efeito, ele não foi o fator decisivo para extinção do momento magnético²⁰.

Esse resultado também é diferente do reportado por Dev & Reinecke com análise semelhante para monocamada de grafeno funcionalizada com hidrogênio (flúor) atômico e adsorvida em superfície Cu(111) [129]. Apesar de Dev & Reinecke terem verificado a extinção do momento magnético induzido pela impureza de hidrogênio (flúor) adsorvida em monocamada de grafeno, devido à presença do substrato, o efeito da dopagem tipo- n não foi considerado o fator predominante para a extinção do momento magnético [129], mas a formação de ligação química na interface devido ao aumento da interação grafeno-substrato provocada pela presença das impurezas [129]. Em particular, Dev & Reinecke [129] reportam que devido a presença da impureza de hidrogênio (flúor) a energia de adsorção do grafeno no Cu(111) aumenta de 34,5 meV/Å² para 66,8 meV/Å² (77,1 meV/Å², no caso de flúor adsorvido), indicando aumento significativo da interação grafeno-substrato por causa da presença das respectivas impurezas.

A partir da Tab. 4.10 observa-se que a energia de adsorção por área da bicamada de grafeno com impureza substitucional de cobalto no sítio β na superfície Cu(111) (sistema BLG-Co- β /Cu(111)) é apenas de 0,9 meV/Å² maior do que a energia de adsorção da bicamada de grafeno sem impureza na superfície Cu(111) (sistema BLG/Cu(111)), quer dizer, observa-se um pequeno aumento de 39,2 meV/Å² para 40,1 meV/Å², indicando que a presença da impureza substitucional não aumenta de forma significativa a interação entre a bicamada de grafeno e o substrato. Então a extinção do momento magnético total do sistema BLG-Co- β não pode ser atribuída ao aumento da interação entre a bicamada de grafeno e o substrato, pois a folha de grafeno intermediária media a interação do substrato com a folha de grafeno funcionalizada com Co. Embora não haja um aumento significativo da energia de adsorção ou ligação química na interface grafeno-substrato, o momento magnético total do sistema BLG-Co β é extinto quando depositado no substrato de cobre. Assim, nós temos sugerido que a transferência de carga a partir do substrato de cobre para BLG-Co β é um fator predominante para extinção do momento magnético total.

Na discussão acima considerou-se a contribuição independente de modificações estruturais e transferência de carga para extinção do momento magnético devido à formação da interface BLG-Co- β /Cu(111). Porém esses fatores estão relacionados pelas características da interface. Então, é importante visualizar a projeção da densidade de estados (PDOS) da

²⁰Monocamada de grafeno em Pt(111) é p -dopada. O efeito de dopagem provoca deslocamento de estados π (de ambos os spins) dos carbonos acima do nível de Fermi, e sua contribuição para o momento magnético é perdida ([127] - material suplementar com cálculos DFT).

heteroestrutura BLG-Co- β /Cu(111) sobre a BLG-Co- β e comparar com a BLG-Co- β antes da formação da interface. Isso é apresentado na Fig. 4.25.

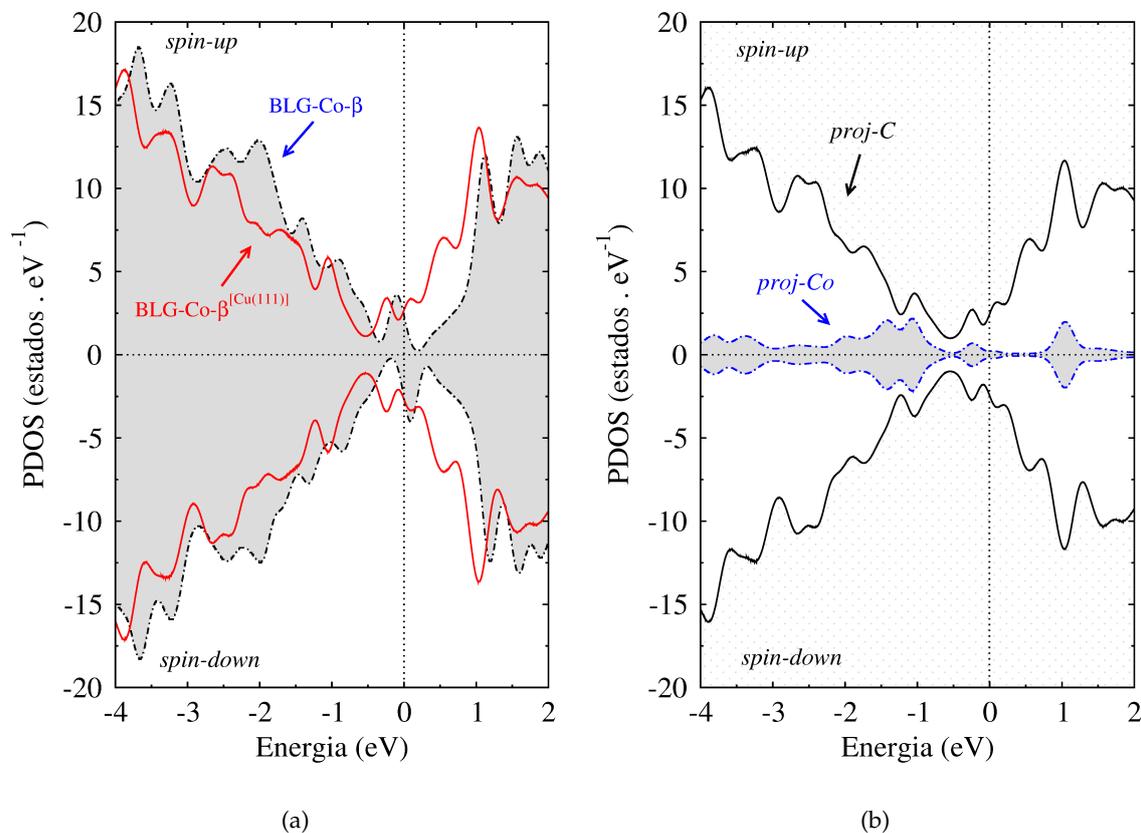


Figura 4.25. (a) Projeção da densidade de estados da heteroestrutura BLG-Co- β /Cu(111) sobre a BLG-Co- β adsorvida em comparação com a densidade de estados da BLG-Co- β antes da formação da interface. (b) Projeção da densidade de estados da BLG-Co- β em Cu(111) sobre os átomos de carbono e sobre o átomo de cobalto. O nível de Fermi está definido para o zero do eixo de energia.

A densidade de estados apresentada na Fig. 4.24 não é idêntica à densidade de estados apresentada na Fig. 4.25, pois nesta última todas características da interface são levadas em conta e não apenas a contribuição de transferência de carga. Porém, a análise da Fig. 4.25(b) indica que a contribuição do átomo de cobalto para o momento magnético total do sistema BLG-Co β é extinto (comparar com Fig. 4.24(b)) essencialmente por causa da transferência de carga a partir do substrato.

Em síntese, esses resultados servem para mostrar que a presença de substratos de suporte pode afetar as propriedades obtidas por meio da funcionalização de bicamada de grafeno com impurezas substitucionais que induzem formação de momento magnético. Apesar da folha de grafeno intermediária mediar a interação direta do substrato com a folha de grafeno funcionalizada, isso não garante a preservação do momento magnético total desse sistema quando adsorvido em substrato de cobre. Por outro lado, a presença da

impureza substitucional de cobalto não aumenta de forma significativa a interação entre a bicamada de grafeno e o substrato. Então sugere-se que é possível realizar a incorporação de Co substitucional em bicamada de grafeno diretamente sintetizada em substrato de cobre e posteriormente transferir a bicamada de grafeno funcionalizada para outros substratos.

Para concluir, observa-se que apenas o efeito do substrato na bicamada de grafeno com impureza de Co no sítio β foi considerado. Uma análise para bicamada de grafeno com impureza de Co no sítio α seria importante para mostrar que a extinção do momento magnético não depende do sítio atômico no qual a impureza de Co se encontra. Porém, é importante salientar que o estudo reportado nesta dissertação exige um modelo atômico com supercélula de tamanho grande (além de incluir polarização de spin) e isso aumenta consideravelmente o custo computacional dos cálculos. Então essa análise complementar não foi realizada para esta dissertação, porém pode vir a ser objeto de investigações futuras.

Capítulo 5

Conclusões

- Considerando três possíveis diferentes configurações de adsorção para grafeno em Cu(111) (*interface Gr/Cu(111)*) verificou-se que a formação dessa interface é regida por adsorção física e pouco sensível a configuração de adsorção considerada. Mostrou-se que a estrutura de adsorção energeticamente mais favorável para monocamada de grafeno em Cu(111) é a *top-fcc* (curiosamente a mesma estrutura de adsorção que é considerada a mais realística e mais favorável para grafeno em Ni(111) [115,118]), com energia de adsorção por área de $35,3 \text{ meV}/\text{Å}^2$, em boa concordância com resultados experimentais recentes [35].
- Considerando três possíveis diferentes configurações de adsorção para bicamada de grafeno em Cu(111) (*interface BLG/Cu(111)*) verificou-se que a formação dessa interface também é regida por adsorção física e pouco sensível a configuração de adsorção considerada, sendo que a configuração energeticamente mais favorável possui energia de adsorção por área de $39,2 \text{ meV}/\text{Å}^2$.
- Verificou-se que a formação da bicamada de grafeno em Cu(111) não modifica a morfologia da primeira camada em relação ao substrato, fenômeno semelhante ao reportado experimentalmente para folhas de grafeno em Pt(111) [105].
- Verificou-se que a energia de adsorção por área da segunda folha de grafeno no Gr/Cu(111) é de $19,9 \text{ meV}/\text{Å}^2$, um valor típico para heteroestruturas de van der Waals. Esse valor é menor do que o de $35,3 \text{ meV}/\text{Å}^2$ obtido para monocamada de grafeno em Cu(111). Isso sugere a possibilidade de sintetizar bicamada de grafeno em substrato de cobre e transferir apenas a camada superior para outros substratos, uma forma de se obter monocamada de grafeno com qualidade e minimizando os defeitos estruturais decorrentes do processo de transferência. Observa-se que investigações experimentais indicam que uma folha de grafeno sintetizada diretamente em substrato de cobre é mais fortemente ligada ao substrato do que uma segunda folha de grafeno posteriormente transferida [169].

- Análise das funções trabalho da monocamada e bicamada de grafeno isoladas e sobre o Cu(111) indicaram que a função trabalho da bicamada de grafeno sobre o substrato é maior em comparação com a monocamada sobre o substrato. Esse comportamento também foi verificado experimentalmente para monocamada e bicamada de grafeno crescidas epitaxialmente em superfície de Carbetto de Silício (SiC) [175] e em Pd(111) [176]. Em particular o valor da função trabalho obtido para Gr/Cu(111) (4,38 eV) está em boa concordância com o resultado experimental da função trabalho de um ânodo composto Cu/Grafeno (4,46 eV) [34] recentemente reportado na literatura.
- Observou-se que a formação das interfaces Gr/Cu(111) e BLG/Cu(111) leva à redistribuição eletrônica e dopagem tipo- n da monocamada de grafeno (em concordância com resultados experimentais [24,123]) e da bicamada de grafeno. Com base em análise de Bader a dopagem foi quantificada e revelou que a bicamada de grafeno possui nível de dopagem total um pouco menor do que a monocamada de grafeno. Além disso, para bicamada de grafeno o nível de dopagem da camada inferior (em contato direto com o substrato) e superior (contato indireto com o substrato) são diferentes.
- Provocar vacância de carbono no sítio α da bicamada de grafeno induz maior momento magnético na estrutura do que provocar vacância de carbono no sítio β . Esse resultado teórico está de acordo com o resultado experimental reportado por Ugeda et al. para superfície de grafite que indica que a remoção de um átomo de carbono a partir do sítio α gera um momento magnético mais forte [188].
- Na ausência de substratos de suporte, verificou-se que a impureza substitucional de cobalto se liga aos respectivos sítios α e β da bicamada de grafeno com alta estabilidade energética devido a presença de vacância de carbono nesses sítios. Além disso, bicamada de grafeno com impureza substitucional de cobalto possui momento magnético que é sensível ao sítio de substituição.
- Observou-se que presença da impureza substitucional de cobalto no sítio β da bicamada de grafeno não modifica de forma significativa a energia de adsorção da bicamada de grafeno na superfície Cu(111). Isso sugere que a presença da impureza de cobalto não aumenta de forma significativa a interação BLG/Cu(111). Um motivo para esse resultado é que a interação entre a camada de grafeno funcionalizada e o substrato de cobre é mediada pela camada de grafeno intermediária.
- Observou-se que a formação da interface BLG-Co- β /Cu(111) suprime o momento magnético que existia no sistema BLG-Co- β antes da formação da interface e verificou-se que a transferência de carga do Cu(111) para o sistema BLG-Co- β (dopagem tipo- n) é um fator relevante para a extinção do momento magnético.

Referências Bibliográficas

- [1] Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666 (2004). <http://dx.doi.org/10.1126/10.1021/10.1126/science.1102896>.
- [2] Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197 (2005). <http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>.
- [3] Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K. & Rotenberg, E. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science* **313**, 951 (2006). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1130681>.
- [4] Castro, E. V. *et al.* Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 216802 (2007). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.216802>.
- [5] Zhang, Y. *et al.* Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature* **459**, 820 (2009). <http://dx.doi.org/10.1038/nature08105>.
- [6] Zhang, W. *et al.* Opening an electrical band gap of bilayer graphene with molecular doping. *ACS Nano* **5**, 7517–7524 (2011). <http://dx.doi.org/10.1021/nn202463g>.
- [7] Park, J. *et al.* Single-gate bandgap opening of bilayer graphene by dual molecular doping. *Advanced Materials* **24**, 407 (2012). <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201103411>.
- [8] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [9] Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [10] Scopel, W. L., Fazzio, A., Miwa, R. H. & Schmidt, T. M. Graphene on amorphous HfO₂ surface: An *ab initio* investigation. *Phys. Rev. B* **87**, 165307 (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.165307>.

- [11] Miwa, R. H., Schmidt, T. M., Scopel, W. L. & Fazzio, A. Doping of graphene adsorbed on the a-SiO₂ surface. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 163108 (2011). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3653261>.
- [12] Giovannetti, G. *et al.* Doping Graphene with Metal Contacts. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026803 (2008). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026803>.
- [13] Khomyakov, P. A. *et al.* First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals. *Phys. Rev. B* **79**, 195425 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.195425>.
- [14] Gong, C., Lee, G., Bin Shan, E. M. V., Wallace, R. M. & Cho, K. First-principles study of metal-graphene interfaces. *J. Appl. Phys.* **108**, 123711 (2010). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3524232>.
- [15] Hamada, I. & Otani, M. Comparative van der Waals density-functional study of graphene on metal surfaces. *Phys. Rev. B* **82**, 153412 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.153412>.
- [16] Vanin, M. *et al.* Graphene on metals: A van der Waals density functional study. *Phys. Rev. B* **81**, 081408 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.081408>.
- [17] Olsen, T. & Thygesen, K. S. Random phase approximation applied to solids, molecules, and graphene-metal interfaces: From van der Waals to covalent bonding. *Phys. Rev. B* **87**, 075111 (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.075111>.
- [18] Zheng, J. *et al.* Interfacial properties of bilayer and trilayer graphene on metal substrates. *Sci. Rep.* **3**, 2081 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/srep02081>.
- [19] Voloshina, E. & Dedkov, Y. Graphene on metallic surfaces: problems and perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13502 (2012). <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP42171B>.
- [20] Wintterlin, J. & Bocquet, M. L. Graphene on metal surfaces. *Surface Science* **603**, 1841 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2008.08.037>.
- [21] Xia, F., Perebeinos, V., Lin, Y., Wu, Y. & Avouris, P. The origins and limits of metal-graphene junction resistance. *Nature Nanotechnology* **6**, 179 (2011). <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2011.6>.
- [22] Smith, J. T., Franklin, A. D., Farmer, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. Reducing contact resistance in graphene devices through contact area patterning. *ACS Nano* **7**, 3661 (2013). <http://dx.doi.org/10.1021/nn400671z>.

- [23] Venugopal, A., Colombo, L. & Vogel, E. M. Contact resistance in few and multilayer graphene devices. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 013512 (2010). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3290248>.
- [24] Walter, A. L. *et al.* Electronic structure of graphene on single-crystal copper substrates. *Phys. Rev. B* **84**, 195443 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195443>.
- [25] Wood, J. D., Schmucker, S. W., Lyons, A. S., Pop, E. & Lyding, J. W. Effects of polycrystalline cu substrate on graphene growth by chemical vapor deposition. *Nano Lett.* **11**, 4547 (2011). <http://dx.doi.org/10.1021/nl201566c>.
- [26] Gao, L., Guest, J. R. & Guisinger, N. P. Epitaxial graphene on cu(111). *Nano Letters* **10**, 3512–3516 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/nl1016706>.
- [27] Li, X. *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* **324**, 1312–1314 (2009). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1171245>.
- [28] Avila, J. *et al.* Exploring electronic structure of one-atom thick polycrystalline graphene films: A nano angle resolved photoemission study. *Sci. Rep.* **3**, 2439 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/srep02439>.
- [29] Yan, K., Peng, H., Zhou, Y., Li, H. & Liu, Z. Formation of bilayer bernal graphene: Layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition. *Nano Letters* **11**, 1106–1110 (2011). <http://dx.doi.org/10.1021/nl104000b>.
- [30] Liu, L. *et al.* High-yield chemical vapor deposition growth of high-quality large-area ab-stacked bilayer graphene. *ACS Nano* **6**, 8241 (2012). <http://dx.doi.org/10.1021/nn302918x>.
- [31] Lee, S., Lee, K. & Zhong, Z. Wafer scale homogeneous bilayer graphene films by chemical vapor deposition. *Nano Letters* **10**, 4702 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/nl1029978>.
- [32] Goli, P. *et al.* Thermal properties of graphene–copper–graphene heterogeneous films. *Nano Lett.* **14**, 1497 (2014). <http://dx.doi.org/10.1021/nl404719n>.
- [33] Yu, T., Lee, E.-K., Briggs, B., Nagabhirava, B. & Yu, B. Bilayer graphene/copper hybrid on-chip interconnect: A reliability study. *Nanotechnology, IEEE Transactions on* **10**, 710 (2011). <http://dx.doi.org/10.1109/TNANO.2010.2071395>.
- [34] Meng, H. *et al.* Top-Emission Organic Light-Emitting Diode with a Novel Copper/Graphene Composite Anode. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 3324 (2013). <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201203283>.

- [35] Yoon, T. *et al.* Direct Measurement of Adhesion Energy of Monolayer Graphene As-Grown on Copper and Its Application to Renewable Transfer Process. *Nano Lett.* **12**, 1448 (2012). <http://dx.doi.org/10.1021/nl204123h>.
- [36] Zhang, J. *et al.* Low-Temperature Growth of Large-Area Heteroatom-Doped Graphene Film. *Chem. Mater.* **26**, 2460 (2014). <http://dx.doi.org/10.1021/cm500086j>.
- [37] Wei, D. *et al.* Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Lett.* **9**, 1752–1758 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/nl803279t>.
- [38] Xue, Y. *et al.* Low Temperature Growth of Highly Nitrogen-Doped Single Crystal Graphene Arrays by Chemical Vapor Deposition. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11060–11063 (2012). <http://dx.doi.org/10.1021/ja302483t>.
- [39] Cattelan, M. *et al.* Microscopic View on a Chemical Vapor Deposition Route to Boron-Doped Graphene Nanostructures. *Chem. Mater.* **25**, 1490–1495 (2013). <http://dx.doi.org/10.1021/cm302819b>.
- [40] Zhou, Y. *et al.* Epitaxial Growth of Asymmetrically-Doped Bilayer Graphene for Photocurrent Generation. *Small* **10**, 2245 (2014). <http://dx.doi.org/10.1002/smll.201303696>.
- [41] Neto, A. H. C. & Novoselov, K. New directions in science and technology: two-dimensional crystals. *Rep. Prog. Phys* **74**, 082501 (2011). <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/74/8/082501>.
- [42] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56 (1991). <http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>.
- [43] Curl, R. F. Dawn of the fullerenes: experiment and conjecture. *Rev. Mod. Phys.* **69**, 691 (1997). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.69.691>.
- [44] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [45] Landau, L. D. Zur theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26 (1937). <http://dx.doi.org/>.
- [46] Peierls, R. E. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincare* **5**, 177 (1935). <http://dx.doi.org/>.
- [47] Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. *Statistical Physics, volume 5* (Pergamon, Oxford, 1980). ISBN: 978-0-750-63372-7.

- [48] Mermin, N. D. & Wagner, H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.1133>.
- [49] Mermin, N. D. Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.* **176**, 250 (1968). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.176.250>.
- [50] Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl Acad. Sci.* **102**, 10451 (2005). <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
- [51] Meyer, J. C. *et al.* The structure of suspended graphene sheets. *Nature* **446**, 60 (2007). <http://dx.doi.org/10.1038/nature0554>.
- [52] Nelson, D. R. & Peliti, L. Fluctuations in membranes with crystalline and hexatic order. *J. Phys. France* **48**, 1085 (1987). <http://dx.doi.org/10.1051/jphys:019870048070108500>.
- [53] Le Doussal, P. & Radzihovsky, L. Self-consistent theory of polymerized membranes. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1209 (1992). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.1209>.
- [54] Nelson, D. R., Piran, T. & Weinberg, S. *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces* (World Scientific, Singapore, 2004). ISBN: 978-981-238-760-8.
- [55] Geim, A. K. & Grigorieva, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature* **499**, 419 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/nature12385>.
- [56] Chhowalla, M. *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry* **5**, 263 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1589>.
- [57] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- [58] Shim, G. W. *et al.* Large-Area Single-Layer MoSe₂ and Its van der Waals Heterostructures. *ACS Nano* **0**, 0 (2014). <http://dx.doi.org/10.1021/nm405685j>.
- [59] Zhang, Y. *et al.* Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂. *Nature Nanotechnology* **9**, 111 (2014). <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.277>.
- [60] Cong, C. *et al.* Synthesis and Optical Properties of Large-Area Single-Crystalline 2D Semiconductor WS₂ Monolayer from Chemical Vapor Deposition. *Advanced Optical Materials* **2**, 131 (2014). <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201300428>.

- [61] Huang, J.-K. *et al.* Large-Area Synthesis of Highly Crystalline WSe₂ Monolayers and Device Applications. *ACS Nano* **8**, 923 (2014). <http://dx.doi.org/10.1021/nn405719x>.
- [62] Novoselov, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 837 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.83.837>.
- [63] "The Nobel Prize in Physics 2010". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2013. Disponível em: www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/. Acesso em: 23 Jan 2014.
- [64] Geim, A. K. Nobel lecture: Random walk to graphene. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 851 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.83.851>.
- [65] Peres, N. M. R. Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2673 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.82.2673>.
- [66] Das Sarma, S., Adam, S., Hwang, E. H. & Rossi, E. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 407 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.83.407>.
- [67] Abergel, D. S. L., Apalkov, V., Berashevich, J., Ziegler, K. & Chakraborty, T. Properties of graphene: a theoretical perspective. *Advances in Physics* **59**, 261 (2010). <http://dx.doi.org/10.1080/00018732.2010.487978>.
- [68] Fuhrer, M. S., Lau, C. N. & MacDonald, A. H. Graphene: Materially better carbon. *MRS Bulletin* **35**, 289 (2010). <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2010.551>.
- [69] Young, A. F. & Kim, P. Electronic transport in graphene heterostructures. *Annual Review of Condensed Matter Physics* **2**, 101 (2011). <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-062910-140458>.
- [70] Avouris, P. Graphene: Electronic and photonic properties and devices. *Nano Lett.* **10**, 4285 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/nl102824h>.
- [71] Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics* **4**, 611 (2010). <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>.
- [72] Schwierz, F. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology* **5**, 487 (2010). <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.89>.
- [73] Bonaccorso, F. *et al.* Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today* **15**, 564 (2012). [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(13\)70014-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(13)70014-2).
- [74] McCann, E. & Koshino, M. The electronic properties of bilayer graphene. *Rep. Prog. Phys.* **76**, 056503 (2013). <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/76/5/056503>.

- [75] Kim, K. S. *et al.* Coexisting massive and massless Dirac fermions in symmetry-broken bilayer graphene. *Nature Materials* **12**, 887 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3717>.
- [76] McCann, E. & Fal'ko, V. I. Landau-level degeneracy and quantum hall effect in a graphite bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086805 (2006). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.086805>.
- [77] Novoselov, K. S. *et al.* Unconventional quantum hall effect and berry's phase of 2π in bilayer graphene. *Nature Physics* **2**, 177 (2006). <http://dx.doi.org/10.1038/nphys245>.
- [78] Tsukagoshi, K., Li, S.-L., Miyazaki, H., Aparecido-Ferreira, A. & Nakaharai, S. Semi-conducting properties of bilayer graphene modulated by an electric field for next-generation atomic-film electronics. *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**, 094003 (2014). <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/47/9/094003>.
- [79] Miyazaki, H., Tsukagoshi, K., Kanda, A., Otani, M. & Okada, S. Influence of disorder on conductance in bilayer graphene under perpendicular electric field. *Nano Lett.* **10**, 3888–3892 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/nl1015365>.
- [80] Martin, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2008). ISBN: 978-0-521-53440-6.
- [81] Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids* (Cambridge University Press, New York, 2003). ISBN: 978-0-521-52339-4.
- [82] Wallace, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>.
- [83] Slonczewski, J. C. & Weiss, P. R. Band structure of graphite. *Phys. Rev.* **109**, 272 (1958). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.109.272>.
- [84] Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998). ISBN: 978-981-238-760-8.
- [85] Paz, W. S., Scopel, W. L. & Freitas, J. C. C. On the connection between structural distortion and magnetism in graphene with a single vacancy. *Solid State Communications* **175-176**, 71 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2013.05.004>.
- [86] Xue, J. *et al.* Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Materials* **10**, 282 (2011). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2968>.
- [87] Sutton, A. P. *Electronic structure of materials* (Oxford University Press, New York, 1993). ISBN: 978-0198517542.

- [88] Zhou, S. Y. *et al.* Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nature Materials* **6**, 770 (2007). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2003>.
- [89] Björkman, T., Gulans, A., Krasheninnikov, A. V. & Nieminen, R. M. van der Waals Bonding in Layered Compounds from Advanced Density-Functional First-Principles Calculations. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 235502 (2012). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.235502>.
- [90] Bernal, J. D. The Structure of Graphite. *Proc. R. Soc. Lond. A* **106**, 749 (1924). <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1924.0101>.
- [91] Li, G. *et al.* Observation of Van Hove singularities in twisted graphene layers. *Nature Physics* **6**, 109 (2010). <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1463>.
- [92] Luican, A. *et al.* Single-Layer Behavior and Its Breakdown in Twisted Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 126802 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.126802>.
- [93] Rakhmanov, A. L., Rozhkov, A. V., Sboychakov, A. O. & Nori, F. Instabilities of the aa-stacked graphene bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 206801 (2012). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.206801>.
- [94] Sboychakov, A. O., Rakhmanov, A. L., Rozhkov, A. V. & Nori, F. Metal-insulator transition and phase separation in doped aa-stacked graphene bilayer. *Phys. Rev. B* **87**, 121401(R) (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.121401>.
- [95] Sboychakov, A. O., Rozhkov, A. V., Rakhmanov, A. L. & Nori, F. Antiferromagnetic states and phase separation in doped aa-stacked graphene bilayers. *Phys. Rev. B* **88**, 045409 (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.045409>.
- [96] Tabert, C. J. & Nicol, E. J. Dynamical conductivity of aa-stacked bilayer graphene. *Phys. Rev. B* **86**, 075439 (2012). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075439>.
- [97] Liu, Z., Suenaga, K., Harris, P. J. F. & Iijima, S. Open and closed edges of graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 015501 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.015501>.
- [98] Borysiuk, J., Soltys, J. & Piechota, J. Stacking sequence dependence of graphene layers on sic (0001) experimental and theoretical investigation. *J. Appl. Phys.* **109**, 093523 (2011). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3585829>.
- [99] Momma, K. & Izumi, F. **VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data.** *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272 (2011). <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889811038970>.

- [100] Koshino, M. & McCann, E. Parity and valley degeneracy in multilayer graphene. *Phys. Rev. B* **81**, 115315 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.115315>.
- [101] McCann, E. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. *Phys. Rev. B* **74**, 161403 (2006). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.161403>.
- [102] Bostwick, A. *et al.* Symmetry breaking in few layer graphene films. *New J. Phys.* **9**, 385 (2006). <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/9/10/385>.
- [103] Eom, D. *et al.* Structure and Electronic Properties of Graphene Nanoislands on Co(0001). *Nano Lett.* **9**, 2844–2848 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/nl900927f>.
- [104] Varykhalov, A. *et al.* Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157601 (2008). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.157601>.
- [105] Sutter, P., Sadowski, J. T. & Sutter, E. Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction. *Phys. Rev. B* **80**, 245411 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.245411>.
- [106] Kwon, S.-Y. *et al.* Growth of Semiconducting Graphene on Palladium. *Nano Lett.* **9**, 3985–3990 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/nl902140j>.
- [107] Oznuluer, T. *et al.* Synthesis of graphene on gold. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 183101 (2011). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3584006>.
- [108] Starodub, E. *et al.* Graphene growth by metal etching on Ru(0001). *Phys. Rev. B* **80**, 235422 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.235422>.
- [109] Sutter, P. W., Flege, J.-I. & Sutter, E. A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials* **7**, 406 (2008). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2166>.
- [110] Coraux, J. *et al.* Growth of graphene on Ir(111). *New J. Phys.* **11**, 023006 (2009). <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/11/2/023006>.
- [111] Yan, Z. *et al.* Growth of bilayer graphene on insulating substrates. *ACS Nano* **5**, 8187–8192 (2011). <http://dx.doi.org/10.1021/nm202829y>.
- [112] Mattevi, C., Kima, H. & Chhowalla, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.* **21**, 3324 (2011). <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM02126A>.
- [113] Robertson, A. W. & Warner, J. H. Hexagonal single crystal domains of few-layer graphene on copper foils. *Nano Lett.* **11**, 1182–1189 (2011). <http://dx.doi.org/10.1021/nl104142k>.

- [114] Fang, W. *et al.* Rapid identification of stacking orientation in isotopically labeled chemical-vapor grown bilayer graphene by raman spectroscopy. *Nano Letters* **13**, 1541 (2013). <http://dx.doi.org/10.1021/nl304706j>.
- [115] Gamo, Y., Nagashima, A., Wakabayashi, M., Terai, M. & Oshima, C. Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111). *Surf. Sci.* **370**, 61 (1997). [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)00785-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(96)00785-6).
- [116] Dedkov, Y. S., Fonin, M., Rüdiger, U. & Laubschat, C. Rashba Effect in the Graphene/Ni(111) System. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 107602 (2008). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.107602>.
- [117] Dedkov, Y. S. & Fonin, M. Electronic and magnetic properties of the graphene-ferromagnet interface. *New J. Phys.* **12**, 125004 (2010). <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/12/12/125004>.
- [118] Hasegawa, M., Nishidate, K., Hosokai, T. & Yoshimoto, N. Electronic-structure modification of graphene on ni(111) surface by the intercalation of a noble metal. *Phys. Rev. B* **87**, 085439 (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.085439>.
- [119] Gardin, D., Barbieri, A., Batteas, J., Hove, M. V. & Somorjai, G. Tensor LEED analysis of the Ni(111)-p(2 x 2)-CH₃CN structure. *Surf. Sci.* **304**, 316 (1994). [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)91342-0](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(94)91342-0).
- [120] Weser, M. (2013). Electronic and magnetic properties of graphene-based systems. PhD Thesis, Freie Universität, Berlin., <http://pubman.mpg.de/pubman/faces/viewItemOverviewPage.jsp?itemId=escidoc:1836513:3>.
- [121] Weser, M. *et al.* Induced magnetism of carbon atoms at the graphene/Ni(111) interface. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 012504 (2010). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3280047>.
- [122] Sutter, P., Hybertsen, M. S., Sadowski, J. T. & Sutter, E. Electronic Structure of Few-Layer Epitaxial Graphene on Ru(0001). *Nano Lett.* **9**, 2654–2660 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/nl901040v>.
- [123] Jeon, C. *et al.* Rotated domains in chemical vapor deposition-grown monolayer graphene on cu(111): an angle-resolved photoemission study. *Nanoscale* **5**, 8210 (2013). <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR01700A>.
- [124] Scheffler, M. *et al.* Probing local hydrogen impurities in quasi-free-standing graphene. *ACS Nano* **6**, 10590–10597 (2012). <http://dx.doi.org/10.1021/nl303485c>.
- [125] Balog, R. *et al.* Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature Materials* **9**, 315–319 (2010). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2710>.

- [126] Blanc, N., Jean, F., Krasheninnikov, A. V., Renaud, G. & Coraux, J. Strains induced by point defects in graphene on a metal. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 085501 (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.085501>.
- [127] Ugeda, M. M. *et al.* Point defects on graphene on metals. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 116803 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.116803>.
- [128] Tkatchenko, A. & Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073005 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.073005>.
- [129] Dev, P. & Reinecke, T. L. Substrate effects: Disappearance of adsorbate-induced magnetism in graphene. *Phys. Rev. B* **89**, 035404 (2014). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035404>.
- [130] Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion Correction. *J. Comp. Chem.* **27**, 1787 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- [131] Parr, R. G. & Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989). ISBN: 978-0-19-509276-9.
- [132] Kohn, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>.
- [133] Jones, R. O. & Gunnarsson, O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>.
- [134] Burke, K. Perspective on density functional theory. *J. Chem. Phys.* **136**, 150901 (2012). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4704546>.
- [135] Vianna, J. D. M., Canuto, S. & Fazzio, A. *TEORIA QUÂNTICA DE MOLÉCULAS E SÓLIDOS* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004). ISBN: 978-8-588-32516-6.
- [136] Sholl, D. & Steckel, J. A. *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (Wiley, New Jersey, 2009). ISBN: 978-0-470-37317-0.
- [137] Giannozzi, P. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009). <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [138] Schrödinger, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.* **28**, 1049 (1926). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.

- [139] Szabo, A. & Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, New York, 1996). ISBN: 978-0-48-669186-2.
- [140] Born, M. & Oppenheimer, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927). <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [141] Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928). <http://dx.doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [142] Fock, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Z. Phys.* **61**, 126 (1930). <http://dx.doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [143] "The Nobel Prize in Chemistry 1998". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2013. Disponível em: www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/. Acesso em: 23 Jan 2014.
- [144] Levine, I. N. *Quantum Chemistry* (Prentice Hall, New York, 2008). ISBN: 978-0-13-613106-9.
- [145] Ceperley, D. M. & Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [146] Perdew, J. P. & Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [147] Perdew, J. P. & Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [148] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [149] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [150] Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D. C. & Lundqvist, B. I. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401 (2004). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.246401>.

- [151] Thonhauser, T. *et al.* Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond. *Phys. Rev. B* **76**, 125112 (2007). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.125112>.
- [152] Lee, K., Murray, E. D., Kong, L., Lundqvist, B. I. & Langreth, D. C. Higher-accuracy van der Waals density functional. *Phys. Rev. B* **82**, 081101 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.081101>.
- [153] Cooper, V. R. Van der Waals density functional: An appropriate exchange functional. *Phys. Rev. B* **81**, 161104 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.161104>.
- [154] Furche, F. Molecular tests of the random phase approximation to the exchange-correlation energy functional. *Phys. Rev. B* **64**, 195120 (2001). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.195120>.
- [155] Lebègue, S. *et al.* Cohesive properties and asymptotics of the dispersion interaction in graphite by the random phase approximation. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 196401 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.196401>.
- [156] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. & Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>.
- [157] Phillips, J. C. & Kleinman, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.116.287>.
- [158] Troullier, N. & Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>.
- [159] Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E. & Joannopoulos, J. D. Optimized Pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1227>.
- [160] Wandelt, K. *Surface and Interface Science*, vol. 1 (Wiley-VCH, Weinheim, 2012). ISBN: 978-3-527-41157-3.
- [161] Lipkowitz, K. B., Larter, R. & Cundari, T. R. *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 21 (Wiley-VCH, New Jersey, 2005). ISBN: 978-0-471-68239-4.
- [162] Tyson, W. R. & Miller, W. A. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science* **62**, 267–276 (1977). [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(77\)90442-3](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(77)90442-3).
- [163] Boer, F. R. *Cohesion in metals: Transition metal alloys* (North-Holland, Amsterdam, 1988). ISBN: 978-0-444-87098-8.

- [164] Chae, K. H., Lu, H. C. & Gustafsson, T. Medium-energy ion-scattering study of the temperature dependence of the structure of Cu(111). *Phys. Rev. B* **54**, 14082 (1996). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.14082>.
- [165] Lindgren, S. A., Walldén, L., Rundgren, J. & Westrin, P. Low-energy electron diffraction from cu(111): Subthreshold effect and energy-dependent inner potential; surface relaxation and metric distances between spectra. *Phys. Rev. B* **29**, 576 (1984). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.29.576>.
- [166] Brillson, L. J. *Surfaces and Interfaces of Electronic Materials* (Wiley-VCH, Weinheim, 2010). ISBN: 978-3-527-40915-0.
- [167] Sekiba, D. *et al.* Strain-induced change in electronic structure of Cu(100). *Phys. Rev. B* **75**, 115404 (2007). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.115404>.
- [168] Moritz, W. *et al.* Structure Determination of the Coincidence Phase of Graphene on Ru(0001). *Phys. Rev. Lett.* **104**, 136102 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.136102>.
- [169] Hong, S. K., Song, S. M., Sul, O. & Cho, B. J. Reduction of metal-graphene contact resistance by direct growth of graphene over metal. *Carbon letters* **14**, 171 (2013). <http://dx.doi.org/10.5714/CL.2013.14.3.171>.
- [170] Song, S. M., Park, J. K., Sul, O. J. & Cho, B. J. Determination of Work Function of Graphene under a Metal Electrode and Its Role in Contact Resistance. *Nano Lett.* **12**, 3887 (2012). <http://dx.doi.org/10.1021/nl300266p>.
- [171] Song, S. M., Bong, J. H. & Cho, B. J. Work function tuning of metal/graphene stack electrode. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 083512 (2014). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4866337>.
- [172] Yu, Y.-J. *et al.* Tuning the graphene work function by electric field effect. *Nano Lett.* **9**, 3430 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/nl901572a>.
- [173] Gartland, P. O., Berge, S. & Slagsvold, B. J. Photoelectric work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111), and (112) faces. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 738 (1972). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.28.738>.
- [174] Rojas, G. *et al.* Surface state engineering of molecule-molecule interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 4971 (2012). <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp40254h>.
- [175] Filleter, T., Emtsev, K. V., Seyller, T. & Bennewitz, R. Local work function measurements of epitaxial graphene. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 133117 (2008). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2993341>.
- [176] Murata, Y. *et al.* Growth structure and work function of bilayer graphene on pd(111). *Phys. Rev. B* **85**, 205443 (2012). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205443>.

- [177] Roman, T. & Groß, A. Periodic density-functional calculations on work-function change induced by adsorption of halogens on cu(111). *Phys. Rev. Lett.* **110**, 156804 (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.156804>.
- [178] Bagus, P. S., Käfer, D., Witte, G. & Wöll, C. Work function changes induced by charged adsorbates: Origin of the polarity asymmetry. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 126101 (2008). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.126101>.
- [179] Bagus, P. S., Staemmler, V. & Wöll, C. Exchangelike effects for closed-shell adsorbates: Interface dipole and work function. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 096104 (2002). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.096104>.
- [180] Gossenberger, F., Roman, T., Forster-Tonigold, K. & Groß, A. Change of the work function of platinum electrodes induced by halide adsorption. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 152–161 (2014). <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.5.15>.
- [181] Gebhardt, J., Viñes, F. & Görling, A. Influence of the surface dipole layer and pauli repulsion on band energies and doping in graphene adsorbed on metal surfaces. *Phys. Rev. B* **86**, 195431 (2012). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195431>.
- [182] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford University Press, New York, 1990). ISBN: 978-0-19-855865-1.
- [183] Tang, W., Sanville, E. & Henkelman, G. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 084204 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/nl104000b>.
- [184] Kuroda, M. A., Tersoff, J., Nistor, R. A. & Martyna, G. J. Optimal thickness for charge transfer in multilayer graphene electrodes. *Phys. Rev. Applied* **1**, 014005 (2014). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevApplied.1.014005>.
- [185] Wang, H. *et al.* Doping monolayer graphene with single atom substitutions. *Nano Letters* **12**, 141–144 (2012). <http://dx.doi.org/10.1021/nl2031629>.
- [186] Krasheninnikov, A. V., Lehtinen, P. O., Foster, A. S., Pyykkö, P. & Nieminen, R. M. Embedding transition-metal atoms in graphene: Structure, bonding, and magnetism. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 126807 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.126807>.
- [187] Santos, E. J. G., Sanchez-Portal, D. & Ayuela, A. Magnetism of substitutional co impurities in graphene: Realization of single π vacancies. *Phys. Rev. B* **81**, 125433 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.125433>.
- [188] Ugeda, M. M., Brihuega, I., Guinea, F. & Gómez-Rodríguez, J. M. Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 096804 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.096804>.

- [189] Palacios, J. J. & Ynduráin, F. Critical analysis of vacancy-induced magnetism in monolayer and bilayer graphene. *Phys. Rev. B* **85**, 245443 (2012). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.245443>.
- [190] Chen, C. T. *et al.* Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.152>.
- [191] Utilizamos os pseudopotenciais Cu.pbe-d-rrkjus.UPF, C.pbe-rrkjus.UPF e Co.pbe-nd-rrkjus.UPF, disponíveis a partir de: www.quantum-espresso.org.
- [192] Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [193] Setyawan, W. & Curtarolo, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Comp. Mat. Sci* **49**, 299 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>.
- [194] Curtarolo, S. *et al.* AFLOWLIB.ORG: a distributed materials properties repository from high-throughput ab initio calculations. *Comp. Mater. Sci* **58**, 227 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.02.002>.

Apêndice A

Modelagem Computacional

A.1 Detalhes computacionais

Todos os cálculos deste trabalho foram realizados no contexto da Teoria do Funcional da Densidade [8,9] como implementada na distribuição Quantum ESPRESSO¹ [137], com uso de conjunto de base de ondas planas; aproximação de Gradiente Generalizado com parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE) [148] para o funcional de troca-correlação; pseudopotenciais ultrasuaves [191] gerados com a abordagem de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos [159] para descrever os elétrons de caroço e uma aproximação semi-empírica seguindo a fórmula de Grimme (método DFT-D2) [130] para descrever interações de dispersão de van der Waals. As energias de corte para expansão em termos de ondas planas foram 625,6 eV para funções de onda e 6256 eV para densidade de carga e a zona de Brillouin foi mapeada com uma malha de pontos-k $5 \times 5 \times 1$ do tipo Monkhorst-Pack [192]. Todas as estruturas investigadas foram totalmente otimizadas com critérios de convergência de 10^{-4} eV para energia total até que as forças agindo nos átomos do sistema (computada de acordo com o teorema de Hellmann-Feynman para forças em DFT) fossem menores que 0,025 eV/Å. Em particular, para analisar a distribuição de carga eletrônica nos sistemas estudados uma análise de carga do tipo Bader [182,183] foi realizada.

Todas as figuras ilustrativas de estrutura atômica e de densidade eletrônica volumétrica para os sistemas investigados neste trabalho foram geradas com uso do VESTA² [99].

¹Quantum ESPRESSO (*opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*) é um conjunto integrado de códigos de fonte-aberta para cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais em nanoescala. Quantum ESPRESSO está disponível gratuitamente para pesquisadores de todo o mundo a partir de www.quantum-espresso.org.

²VESTA é um programa de visualização 3D para modelos estruturais, dados volumétricos e morfologia cristalina. VESTA é distribuído gratuitamente para usuários acadêmicos e científicos: jp-minerals.org/vesta/en/.

A.2 Testes de convergência para o cobre

Os testes iniciais de convergência constituem uma etapa fundamental do processo de simulação computacional de materiais via cálculos DFT. É por meio desses testes que se determinam certos parâmetros que serão utilizados na aproximação metodológica, com o objetivo de conciliar uma boa descrição do sistema estudado com o mínimo custo computacional possível. Neste apêndice apresenta-se os testes de convergência realizados para o cobre metálico e os conceitos básicos envolvidos. O esquema básico para realização dos testes de convergência foi o seguinte:

- Escolheu-se o funcional de troca-correlação a ser utilizado: Aproximação de Gradiente Generalizado com parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE) [148].
- Escolheu-se o pseudopotencial: Pseudopotencial ultra-suave *Cu.pbe-d-rrkjus.UPF*, gerado com a abordagem de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos [159], disponíveis a partir de www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/.
- Determinou-se energia de corte para funções de onda.
- Determinou-se a malha de pontos-k para o mapeamento da zona de Brillouin.
- Para verificar a coerência dos parâmetros determinados nos testes de convergência e a eficiência da abordagem metodológica obteve-se propriedades físicas do sistema e verificou-se se elas concordam com resultados experimentais. Em particular, obteve-se o parâmetro de rede (a_{Cu}) e a estrutura de bandas.

Na prática, fazer esses testes consiste em realizar um cálculo auto-consistente ("scf") para um determinado conjunto de valores do parâmetro que se deseja otimizar. Dessa forma se obtêm valores do parâmetro em função da energia total do sistema e pode-se gerar um gráfico para analisar a convergência.

A.2.1 Energia de corte E_{cut}

O Teorema de Bloch afirma que as funções de onda eletrônica em cada ponto-k podem ser expandidas em termos de um conjunto discreto de base de ondas planas [156]. Em princípio, um conjunto de base de ondas planas infinito é necessário para expandir as funções de onda eletrônica. Porém, computacionalmente, uma expansão completa em termos de um número infinito de ondas planas não é possível. Na prática, o conjunto de base de onda plana pode ser truncado para incluir somente ondas planas que têm energias cinéticas menores do que a de uma energia de corte particular. O truncamento em uma energia de corte finita vai conduzir a um erro na energia total calculada. Assim sendo, a escolha da energia de corte finita adequada deve ser obtida por meio da análise da convergência da energia total em relação a energia de corte (E_{cut}).

Para determinar a energia de corte suficiente para uma boa descrição do sistema, modelou-se o cobre metálico (que possui estrutura cristalina cúbica de face centrada) com a célula unitária e com parâmetros estruturais de entrada experimentais. A zona de Brillouin foi mapeada inicialmente com uma malha de pontos-k $15 \times 15 \times 15$ do tipo Monkhorst-Pack [192]. Na Fig. A.1 apresenta-se o gráfico da energia total por átomo versus E_{cut} .

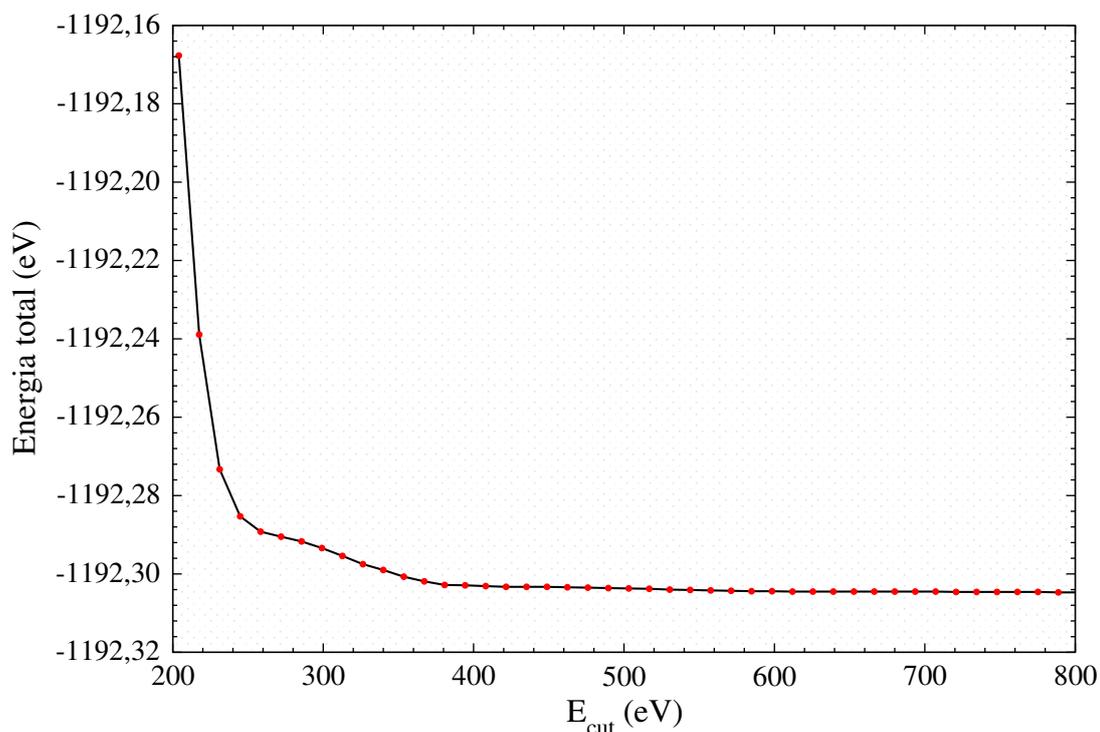


Figura A.1. Convergência da energia de corte para funções de onda (E_{cut}).

Pela análise do gráfico observa-se a característica de convergência da energia de corte E_{cut} em relação à energia total. Escolheu-se o valor de 625,6 eV para a energia de corte pois a partir desse valor a diferença na energia total entre dois passos consecutivos é menor do que o critério utilizado para convergência da energia total nos cálculos, ou seja, 10^{-4} eV.

A.2.2 Malha de pontos-k

Em um cálculo prático DFT, uma grande parte do trabalho é avaliar integrais que são definidas no espaço recíproco sobre os possíveis valores de k na zona de Brillouin. Propriedades físicas são obtidas a partir desse tipo de integrais. Consequentemente uma convergência adequada dessas propriedades exige uma amostragem adequada de pontos-k. Com o uso de métodos que utilizam conjuntos especiais de pontos-k na zona de Brillouin (Neste caso o esquema de Monkhorst-Pack [192]) pode-se obter uma aproximação acurada com um pequeno número de pontos-k. Para utilizar o método de Monkhorst-Pack, basta especificar quantos pontos-k devem ser utilizados em cada direção do espaço recíproco para gerar a amostragem de pontos-k. Para cálculos com supercélulas que têm o mesmo compri-

mento ao longo de cada um dos vetores da estrutura e, portanto, o mesmo comprimento ao longo de cada vector da rede recíproca, é natural usar o mesmo número de pontos-k em cada direção. Se M pontos são usados em cada direção, é usual dizer que se usou uma malha de pontos-k $M \times M \times M$.

Para o teste de convergência da malha de pontos-k, neste caso ($M \times M \times M$), utilizou-se o valor de E_{cut} determinado anteriormente. Na Fig. A.2 apresenta-se o gráfico da energia total por átomo versus malha de pontos-k ($M \times M \times M$, com $M = 1, 2, 3 \dots$).

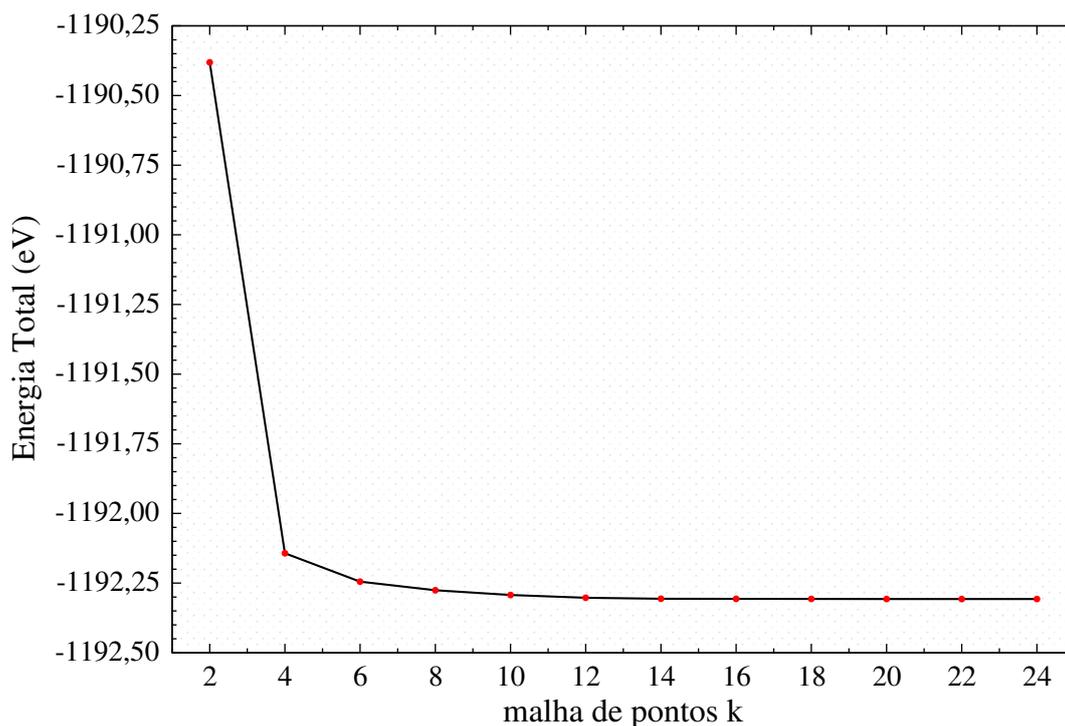


Figura A.2. Convergência da malha de pontos-k ($M \times M \times M$).

A partir do gráfico (Fig. A.2) observa-se que uma malha de pontos-k $15 \times 15 \times 15$ é suficiente para garantir a convergência adequada para o Cobre como modelado nesse teste. Deve-se observar que existe uma relação entre tamanho de supercélula e convergência em relação à pontos-k. Uma malha de pontos-k menor do que $15 \times 15 \times 15$ pode ser utilizada quando o sistema é modelado com uma supercélula de tamanho maior. Aumentar o tamanho da supercélula reduz o número de pontos-k necessários para alcançar a convergência porque o aumento no espaço real corresponde a uma diminuição no espaço recíproco, ou seja, para uma mesma malha de pontos-k a densidade de pontos-k aumenta [136].

A.2.3 Parâmetro de rede

Com uso dos parâmetros determinados nos dois testes anteriores, o teste para obter o parâmetro de rede otimizado do cobre metálico foi realizado. Na Fig. A.3 apresenta-se o gráfico da energia total por átomo versus parâmetro de rede.

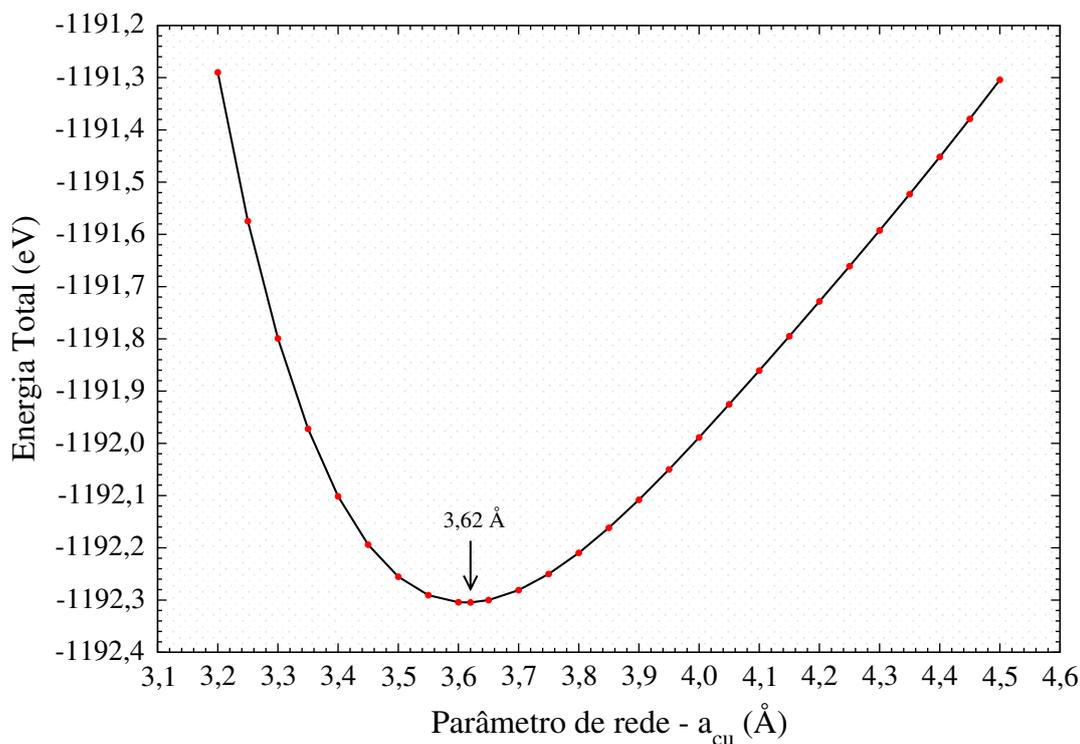


Figura A.3. Parâmetro de rede otimizado para o Cobre.

O valor obtido ($a_{Cu} = 3,62$ Å) é exatamente o valor reportado experimentalmente. Em particular, o parâmetro de rede otimizado do bulk Cu ($a_{Cu} = 3,62$ Å) foi utilizado para se obter os parâmetros estruturais para construção inicial do modelo teórico da superfície Cu(111) como reportado no capítulo 4 desta dissertação.

A.2.4 Estrutura de bandas

Com uso dos parâmetros anteriores a estrutura de bandas para cobre foi obtida. O resultado é apresentado na Fig A.4.

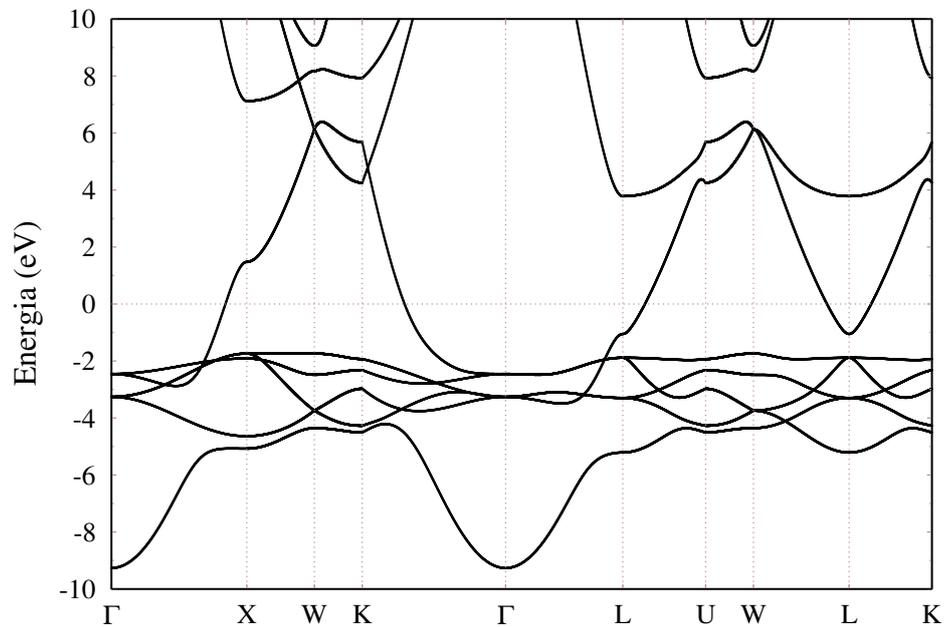


Figura A.4. Estrutura de bandas para o cobre.

O caminho de simetria utilizado foi Γ -X-W-K- Γ -L-U-W-L-K, de acordo com o desenho esquemático da zona de Brillouin de uma rede cúbica de face centrada.

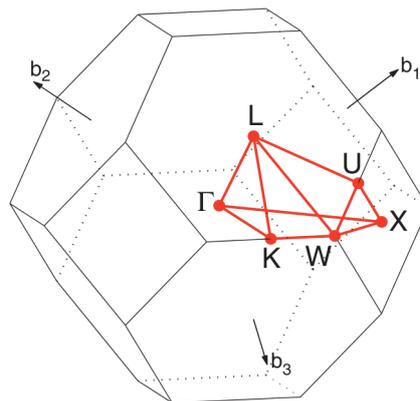


Figura A.5. Zona de Brillouin de uma rede cúbica de face centrada. ([193]).

Pode-se comparar o resultado obtido com o disponível, por exemplo, no banco de dados de estrutura eletrônica *AflowLib*³ [194].

³<http://afloplib.org>

Apêndice B

Notas adicionais

(1) *Estrutura de bandas apresentada nas Figuras 2.4, 2.7 e 2.8 do capítulo 2*

A descrição da estrutura de bandas da monocamada e bicamada de grafeno com empilhamento AA e AB realizamos a nível de estudo didático para esta dissertação, uma vez que não encontramos na literatura uma descrição comparativa para os três sistemas com uso de mesmos parâmetros computacionais. Ela foi obtida dentro do contexto da Teoria do Funcional da Densidade como implementado na distribuição Quantum ESPRESSO [137], com uso de conjunto de base de ondas planas, aproximação de Gradiente Generalizado com parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE) [148] para o funcional de troca-correlação, pseudopotencial ultrasuave (*C.pbe-rrkjus.UPF* disponível a partir de: www.quantum-espresso.org) gerados com a abordagem de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos [159] para descrever os elétrons de caroço e uma aproximação semi-empírica seguindo a fórmula de Grimme (método DFT-D2) [130] para descrever a interação de van der Waals. A monocamada e bicamadas de grafeno foram modeladas com a célula unitária (2 átomos para a monocamada e 4 átomos para as bicamadas de grafeno). As energias de corte para expansão em termos de ondas planas foram 625,6 eV para funções de onda e 6256 eV para densidade de carga. As estruturas foram totalmente otimizadas com critérios de convergência de 10^{-4} eV para energia total e 0,025 eV/Å para forças. A zona de Brillouin foi mapeada com uma malha de pontos-k $15 \times 15 \times 1$ do tipo Monkhorst-Pack [192]. Todos parâmetros foram obtidos via testes de convergência.