

**ESTUDO TEÓRICO DE MONOCAMADA E
BICAMADA DE GRAFENO EM SUPERFÍCIE DE
ÓXIDO DE HÁFNIO AMORFO**

MOACIR CÉZAR DA VITÓRIA JÚNIOR

**ESTUDO TEÓRICO DE MONOCAMADA E
BICAMADA DE GRAFENO EM SUPERFÍCIE DE
ÓXIDO DE HÁFNIO AMORFO**

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.

ORIENTADOR: WANDERLÃ LUIS SCOPEL

Vitória
Abril de 2015

© 2015, Moacir César da Vitória Júnior.
Todos os direitos reservados.

V845e Vitória Júnior, Moacir César da, 1981-
ESTUDO TEÓRICO DE MONOCAMADA E
BICAMADA DE GRAFENO EM SUPERFÍCIE DE
ÓXIDO DE HÁFNIO AMORFO / Moacir César da
Vitória Júnior. — Vitória, 2015
xv, 70 f. : il. ; 29cm

Dissertação (mestrado) — Universidade Federal do
Espírito Santo

Orientador: Wanderlã Luis Scopel

1. Grafeno. 2. Funcionais de densidade.
3. Momento magnético. 4. Bicamada de grafeno.
5. a-HfO₂ I. Scopel Wanderlã Luis II. Universidade
Federal do Espírito Santo - Centro de Ciências Exatas.
III. Título. I. Título.

CDU 53



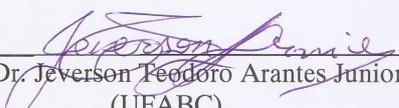
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**“Estudo Teórico de Monocamada e Bicamada de Grafeno
em Superfície de Óxido de Háfnio Amorfo”**

Moacir César da Vitória Junior

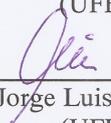
Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada por:


Prof. Dr. Jeverson Teodoro Arantes Junior
(UFABC)


Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel
(Orientador / UFES)


Prof. Dr. Edson Passamani Caetano
(UFES)


Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso
(UFES)

Vitória-ES, 30 de abril de 2015.

Esse trabalho é dedicado a memória de Marlene da Vitória.

Agradecimentos

À minha família pelo apoio irrestrito concedido que veio na forma de carinho e compreensão. Com destaque para minha adorável esposa por sua infinita tolerância;

À Wanderlã por dividir comigo seus conhecimentos de Física e Computação, além dos valiosos conselhos, que me guiarão na postura acadêmica;

Ao incrível Everson, meu coorientador emérito. Bem como, aos amigos Fábio, Wendel, Gustavo, Alan, Eddy e Alefe que foram demais. Sempre muito solícitos, a qualquer hora dispostos a investigar um problema ou simplesmente conversar. Todos eles deram muita contribuição à realização desta dissertação.

À José Carlos Coutinho da Cruz, que conduz com leveza a burocracia diária do Programa de Pós-Graduação em Física.

À CAPES, pelo apoio financeiro nesses dois anos de bolsa;

Ao CENAPAD (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho) pelas horas computacionais a mim cedidas, sem as quais esse trabalho jamais teria sido realizado.

“Não existe objetivo alcançado sem trabalho realizado”

()

Resumo

Neste trabalho foram utilizados cálculos de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional Densidade (DFT) para investigar a formação de interfaces de monocamada de grafeno (G) e bicamada de grafeno (BLG) com óxido de háfnio amorfo (a-HfO₂). Defeitos de vacâncias de Carbono (V_C) e defeito de vacância de Oxigênio (V_O) também foram considerados nas folhas de grafeno e na superfície do a-HfO₂, respectivamente. Mais especificamente, foram explorados diferentes interfaces, a citar: (i) G(V_C)/a-HfO₂, (ii) G(V_C)/a-HfO₂(V_O) e (iii) BLG(V_C)/a-HfO₂. Do ponto de vista de estabilidade energética, os resultados obtidos mostraram que a formação das interfaces são um processo exotérmico, nos casos (i) e (iii) regidos pela interação de van der Waals. Entretanto, para a interface (ii) verificou-se uma energia de interação duas vezes maior que as anteriores, além do surgimento de ligações químicas entre Hf-C na região da interface. Do ponto de vista estrutural, após a formação das interfaces surge uma corrugação nas folhas grafênicas e a distância média de equilíbrio entre a folha de grafeno interfacial e o substrato foi de 3,0 Å em ambos os casos. Além disso, determinou-se que o estado fundamental do sistema é magnético para as interfaces (i) e (iii) e não magnético para a interface (ii). Assim, os resultados indicam que as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas das folhas de grafeno são sensíveis a presença do substrato de a-HfO₂.

Palavras-chave: Grafeno, Bicamada de grafeno, a-HfO₂, momento magnético, DFT.

Abstract

In this work, we have used the first principle calculations based on Density Functional Theory (DFT) to investigate the interfaces between graphene monolayer (G) and graphene bilayer (BLG) on amorphous hafnium oxide (a-HfO₂) surface. We have also considered carbon and oxygen vacancies in graphene sheets and amorphous hafnium oxide, respectively. In particular, we have studied different interfaces: (i) G(V_C)/a-HfO₂, (ii) G(V_C)/a-HfO₂(V_O) and (iii) BLG(V_C)/a-HfO₂. From point of view energetic stability, our finds showed that the interfaces formation are an exothermic process, in the case (i) and (iii) ruled by van der Waals interactions. However, for interface (ii) the formation energy is two times higher than the others and presence of the chemical bonds was also observed. Moreover, from point of view structural, the presence of the substrate induce a corrugation on graphene sheets and the interfacial equilibrium distance between them is about 3,0 Å. Additionally, our results showed that there is a total magnetic moment for interfaces (i) and (iii). Thus, our finds reveal that the structural, electronic and magnetic properties of the graphene sheets are very sensitive to presence of the substrate.

Keywords: Graphene, Bilayer graphene, a-HfO₂, magnetic moment, DFT.

Lista de Figuras

1.1	Estruturas derivadas do grafeno	2
1.2	Transistor utilizando bicamada de grafeno	3
1.3	Transistor utilizando bicamada de grafeno e óxido de háfnio amorfo	3
1.4	Dispositivo - transistor	5
2.1	Rede cristalina e Zona de Brillouin do grafeno	8
2.2	O cone de Dirac do grafeno	10
2.3	Bicamada de grafeno com empilhamento AA e AB	12
2.4	Dispersão de baixa energia no ponto K	14
2.5	O momento magnético em função da concentração de defeitos	15
2.6	Grafeno com monovacância em Pt(111)	16
3.1	Esquema de Autoconsistência	26
3.2	Pseudofunção e Pseudopotencial	31
4.1	Célula unitária e DOS do a-HfO ₂	34
4.2	DOS do grafeno	36
4.3	Estrutura atômica otimizada do grafeno	36
4.4	Estrutura atômica otimizada do G(V _C)	38
4.5	Estrutura atômica otimizada do sistema G(V _C)/a-HfO ₂	39
4.6	PDOS do G(V _C) antes e após a adsorção em a-HfO ₂	41
4.7	Densidade líquida de spin no G(V _C)/a-HfO ₂	42
4.8	Densidade líquida de spin no G(V _C)	42
4.9	Estrutura atômica otimizada do sistema G(V _C)/a-HfO ₂ (V _O)	44
4.10	PDOS do G(V _C) antes e após a formação da interface com o a-HfO ₂ (V _O)	46
4.11	Densidade líquida de spin no G(V _C)/a-HfO ₂ (V _O)	47
4.12	LDOS do orbital p _z do átomo (1) do G(V _C) isolado e adsorvido em a-HfO ₂ (V _O)	47
4.13	Estrutura atômica otimizada da BLG	49

4.14	Estrutura atômica otimizada BLG($2V_{C-\alpha}$)	50
4.15	Estrutura atômica otimizada do sistema BLG($2V_{C-\alpha}$)/a-HfO ₂	51
4.16	PDOS da BLG($2V_{C-\alpha}$) antes e após a adsorção em a-HfO ₂	54
4.17	Densidade líquida de spin do sistema BLG($2V_{C-\alpha}$)/a-HfO ₂	55
4.18	Estrutura atômica otimizada da BLG($V_{C-\beta}$)	56
4.19	Estrutura atômica otimizada do sistema BLG($V_{C-\beta}$)/a-HfO ₂	58
4.20	PDOS da BLG($V_{C-\beta}$) antes e após a adsorção em a-HfO ₂	60
4.21	Densidade líquida de spin do sistema BLG($V_{C-\beta}$)/a-HfO ₂	61

Lista de Tabelas

1.1	Constantes dieletricas de óxidos	4
4.1	Propriedades estruturais otimizadas da $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$	40
4.2	Energias e propriedades magnéticas da $G(V_C)$ e $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$	41
4.3	Energias e propriedades magnéticas do $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$ e $G(V_C)/a\text{-HfO}_2(V_O)$	45
4.4	Propriedades estruturais otimizadas da $BLG(2V_{C-\alpha})$ e $BLG(2V_{C-\alpha})/a\text{-HfO}_2$	52
4.5	Energias e propriedades magnéticas da $BLG(2V_{C-\alpha})$ e $BLG(2V_{C-\alpha})/a\text{-HfO}_2$	53
4.6	Propriedades estruturais otimizadas da $BLG(V_{C-\beta})$ e $BLG(V_{C-\beta})/a\text{-HfO}_2$	59
4.7	Energias e propriedades magnéticas da $BLG(V_{C-\beta})$ e $BLG(V_{C-\beta})/a\text{-HfO}_2$	60
4.8	Comparação entre os sistemas $BLG(2V_{C-\alpha})/a\text{-HfO}_2$ e $BLG(V_{C-\beta})/a\text{-HfO}_2$	62

Sumário

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	x
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	1
2 O Estado da Arte	7
2.1 Estrutura cristalina do grafeno	7
2.2 Estrutura eletrônica do grafeno	9
2.3 Estrutura cristalina da bicamada de grafeno	11
2.4 Estrutura eletrônica da bicamada de grafeno	13
2.5 Vacância de carbono em monocamada e bicamada de grafeno	15
3 Fundamentação Teórica	18
3.1 Introdução	18
3.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer	18
3.3 A Teoria do Funcional Densidade	21
3.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	22
3.3.2 As Equações Variacionais de Kohn-Sham	25
3.4 Funcionais para Troca e Correlação	27
3.4.1 A Aproximação da Densidade Local	27
3.4.2 A Aproximação do Gradiente Generalizado	28
3.4.3 Correção de dispersão de van der Waals	29
3.4.4 Aproximação de Pseudopotencial	30

3.5	A Simulação Computacional	32
4	Resultados e Discussões	33
4.1	O óxido de háfnio amorfo.	34
4.2	Grafeno com monovacância em a-HfO ₂	36
4.3	Bicamada de grafeno com duas vacâncias no sítio α adsorvida na superfície do a-HfO ₂	48
4.4	Bicamada de grafeno com monovacância no sítio β da camada superior em a-HfO ₂	56
5	Conclusões	64
	Referências Bibliográficas	66

Capítulo 1

Introdução

O grafeno, uma monocamada de grafite isolada, foi obtida experimentalmente em 2004 por um grupo de pesquisadores liderados por A. Geim e K. Novoselov [1] que receberam o prêmio Nobel de Física de 2010 utilizando-se uma técnica chamada de clivagem micromecânica. Essa técnica produz grafeno de alta qualidade em termos de integridade estrutural em domínio iônico e com propriedades elétricas e mecânicas quase ideais. Entretanto, as amostras assim obtidas tem tamanho limitado, o que inviabiliza a utilização dessa técnica para a produção em escala industrial. Mas, desde então o grafeno tem atraído considerável atenção devido a suas propriedades não-usuais [2], que são promissoras para muitas aplicações. No caso da eletrônica molecular, o interesse reside no fato de que o grafeno pode se apresentar como um semimetal ou condutor e apresenta *gap* nulo, já que na sua estrutura de bandas, as bandas de condução e valência tocam-se no cone de Dirac (K e K') e em pontos adjacentes exibem um comportamento linear. Além disso, os elétrons se movem no plano grafênico com movimento balístico, ou seja, os elétrons não sofrem nenhum espalhamento por um longo caminho em que adquirem velocidades próximas a da luz, são assim chamados *Fermions de Dirac*, partículas quase sem massa com comportamento que pode ser descrito por ondas de luz. Essas propriedades de transporte dos elétrons foram verificadas experimentalmente por Geim *et al.*[2] através do Efeito Hall Quântico.

O grafeno que é um material bidimensional, também é uma espécie de *material primordial* na constituição das formas alotrópicas multidimensionais em que o carbono se apresenta na natureza, como os fulerenos, nanotubos e grafite, representados na Figura-1.1, também amplamente estudados atualmente.

No ano de 2007, Geim *et al.*[3] publicaram outro artigo descrevendo a construção do transistor mais fino do mundo e com comprimento de 1 nm . Em 2008,

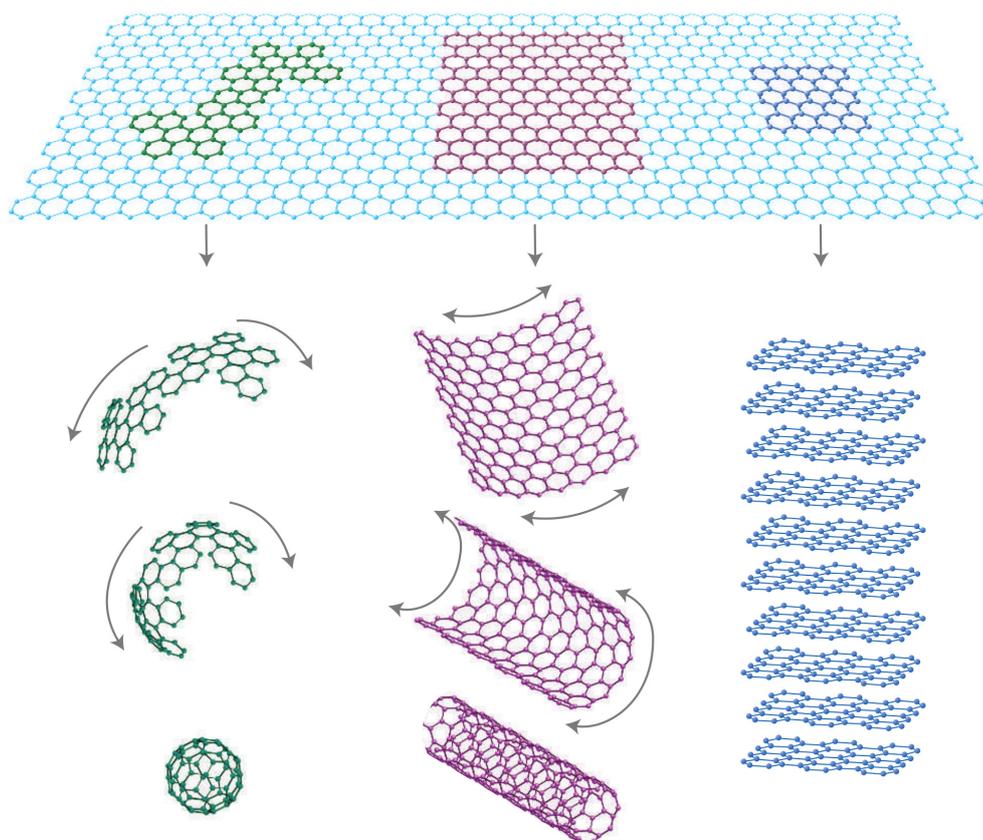


Figura 1.1: Extraída do trabalho de Geim *et al.*[3]. Em cima, o grafeno e embaixo as estruturas derivadas do grafeno: Fulereño, nanotubo e grafite.

pesquisadores do *Massachusetts Institute of Technology* (MIT)[4] fabricaram um chip de grafeno, que opera como multiplicador de frequências. Esse chip, construído com um único transistor, produz um sinal de saída livre de ruídos e pode operar com frequências da ordem de terahertz (THz).

Nesse mesmo cenário projetos de dispositivos também incluem bicamada de grafeno, onde a densidade de portadores pode ser controlada, modificando-se a ocupação de estados eletrônicos perto do nível de Fermi e produzindo a abertura de *gap*[5]. As bicamadas de grafeno (BLG) apresentam algumas propriedades físicas semelhantes às de monocamadas. 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. 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 (FET - do inglês *Field-Effect Transistor*), como o descrito no trabalho experimental de

Zhang *et al.*[5], pode ser visto na Figura-1.2.

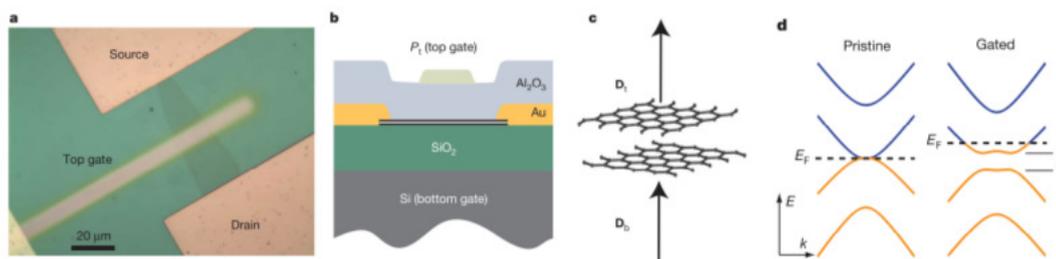


Figura 1.2: Figura ilustrativa de um Transistor utilizando bicamada de grafeno, retirado do trabalho de Zhang *et al.*[5]: (a) vista superior do FET, (b) vista de perfil do FET, (c) A bicamada de grafeno que integra o dispositivo e em (d) o *gap* de energia.

Em 2010, no trabalho experimental de Fallahazad *et al.*[6], as propriedades eletrônicas de monocamada/bicamada de grafeno adsorvidas em óxido de háfnio amorfo (a-HfO₂) também foram exploradas na construção de um transistor, que pode ser visto esquematizado na Figura-1.3. No mesmo ano, no trabalho de Liao *et al.*[7] temos outro exemplo experimental de FET obtido pela sintetização de dielétricos em grafeno, num processo conhecido como deposição de camada atômica (ALD - do inglês *atomic layer deposition*).

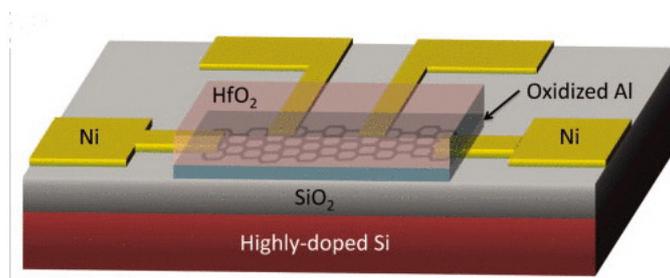


Figura 1.3: Figura ilustrativa de um Transistor, retirado do trabalho de Fallahazad *et al.*[6]

Nos dias atuais muitos trabalhos investigam as aplicações do grafeno, na perspectiva de um novo horizonte da tecnologia de dispositivos eletrônicos [8–10]. O meio acadêmico e centros de pesquisa já provaram a viabilidade técnica desses dispositivos, com a execução de operações lógicas, entretanto a sua viabilidade econômica ainda não é vigente. Outro exemplo de aplicação de materiais grafênicos é a construção do led orgânico, o OLED, onde átomos de carbono envolvidos por dois eletrodos, formam um diodo emissor de luz, de modo que ao receberem elétrons as moléculas de carbono emitem luz. De forma semelhante, existe a célula eletroquímica emissora de luz (LEC - do inglês *light-emitting electrochemical cell*)[11], onde o eletrodo transparente, necessário ao funcionamento do dispositivo, é feito de

grafeno. Diferentemente dos transistores de grafeno, os OLED já são comercializados.

Nesse contexto, por causa de sua relevância prática para processos de produção e fabricação de dispositivos nanoestruturados, o interesse em heteroestruturas compostas por folhas de grafeno e outros materiais é crescente [6, 7, 12–14]. Em particular, compreender os efeitos provocados pela presença de defeitos, impurezas ou diferentes substratos nas propriedades eletrônicas, estruturais ou magnéticas de monocamada e bicamada de grafeno é fundamental para orientar possíveis aplicações.

As impurezas e defeitos podem estar presentes devido as imperfeições do processo de produção de monocamada e bicamada de grafeno e modificam o desempenho desses dispositivos. Assim, simulações de estrutura eletrônica com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) têm sido uma importante ferramenta junto às investigações experimentais à busca de melhor entendimento sobre o funcionamento desses dispositivos [15, 16].

Além disso, uma vez que muitas dessas aplicações exigem diferentes substratos para a síntese do grafeno e de dispositivos, a adsorção do grafeno a substratos é um grande campo de estudo. Temos por exemplo, o trabalho de S. M. Song *et al.* [14] que verificaram as propriedades de heteroestruturas grafências com diferentes óxidos e associaram as diferentes interações guiados pelas constantes dielétricas dos óxidos apresentadas na Tabela-1.1, reportando maior adsorção do grafeno aos substratos, em ordem decrescente, para os sistemas formados com: o óxido de háfnio (HfO_2), o óxido de alumínio (Al_2O_3), e o óxido de silício (SiO_2).

Tabela 1.1: Constantes dielétricas de óxidos (*valores aproximados*) retirado de S. M. Song *et al.*[14]

Oxido	Constante Dielétrica
HfO_2	20
Al_2O_3	9
SiO_2	4

Os dispositivos a base de grafeno/ HfO_2 podem ser obtidos experimentalmente por métodos como o utilizado por Alles *et al.*[13]. Tendo HfCl_4 e H_2O como precursores, os pesquisadores usam ALD pra sintetizar HfO_2 em grafeno. Com o auxílio de espectroscopia Raman e microscopia de força atômica (AFM - do inglês *Atomic Force*

Microscopy), os pesquisadores controlaram a quantidade e qualidade das camadas depositadas e obtiveram capacitores de alta constante dielétrica (k).

Em 2013, Ganapathi *et al.*[12], usando *electron beam evaporation*, empreenderam a construção de um *back-gated graphene transistor*, (ver Figura-1.4) com o óxido de háfnio (HfO_2/Si) para comprovar a melhor performance desse dispositivo, em detrimento aos constituídos de óxido de alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$) e ou óxido de silício (SiO_2/Si). A vantagem do dispositivo que emprega o óxido de háfnio, foi novamente atribuída a sua alta constante dielétrica (~ 20), que permite melhor controle de impurezas de carga e de defeitos intrínsecos na interface grafeno/óxido, o que confere ao HfO_2 uma posição de destaque como substrato para dispositivos a base de grafeno como reportado também por S. M. Song *et al.*[14].

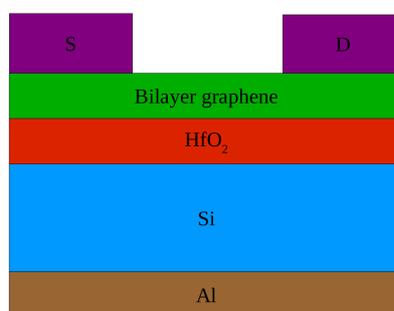


Figura 1.4: Ilustração do *back-gated graphene transistor* de Ganapathi *et al.*[12]

A interação do grafeno com substratos amorfos também já foi explorada usando-se DFT por Miwa *et al.*[17]. Neste trabalho de 2011, são levantadas as propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno adsorvido na superfície amorfa de óxido de silício ($a\text{-SiO}_2$). Da mesma forma W. L. Scopel *et al.*[15], usando DFT fazem uma caracterização das propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno adsorvido em óxido de háfnio amorfo ($a\text{-HfO}_2$), onde a heteroestrutura foi avaliada no seu estado pristino e também com defeitos de vacância de oxigênio na superfície do óxido.

Entretanto, ainda há questões em aberto no entendimento do comportamento das propriedades de interface formadas por estruturas grafênicas e o óxido de háfnio [6, 15]. Por exemplo, ainda há a necessidade de se caracterizar a interface formada por monocamada com defeitos de vacância e multicamadas de grafeno com defeitos de vacância adsorvidas em óxido de háfnio amorfo ($a\text{-HfO}_2$). Assim, utilizando métodos de cálculos de estrutura eletrônica com base na Teoria do Funcional da Densidade, o objetivo desse trabalho é obter uma caracterização das propriedades

estruturais, eletrônicas e magnéticas de monocamada e bicamada de grafeno com defeitos de monovacância isoladas e em seguida explorar as propriedades da interface formada pelas estruturas grafênicas, quando da sua adsorção em óxido de háfnio amorfo (a-HfO₂).

Assim, esse trabalho foi organizado do seguinte modo: No *Capítulo 2* serão descritas as propriedades estruturais e eletrônicas de monocamada e bicamada de grafeno. Em seguida, no *Capítulo 3* se descreve a Fundamentação Teórica que alicerça esse trabalho, como a implementação da DFT e uso de Pseudopotenciais. No *Capítulo 4* são apresentados os resultados obtidos pela simulação computacional atômica no estudo de monocamada e bicamadas de grafeno com defeitos de vacância, quando isoladas e adsorvidas em a-HfO₂ e, finalmente no *Capítulo 5* são feitas as considerações finais.

Capítulo 2

O Estado da Arte

Nesse capítulo, serão apresentadas as propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno (G) e das bicamadas de grafeno (BLG) prístinos. Em seguida, há uma breve discussão sobre os efeitos de defeitos de vacância de carbono e presença de substratos nas propriedades de monocamada/bicamada de grafeno.

2.1 Estrutura cristalina do grafeno

A Monocamada de grafeno é constituída de átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal. Esse arranjo de átomos de carbono pode ser decomposto em duas subredes triangulares, interpenetrantes, relacionadas uma com a outra por simetria de inversão. Assim, a estrutura do grafeno pode ser vista como uma rede de Bravais triangular com uma base de dois átomos de carbono por célula unitária, rotulados como *A* e *B*, cada um pertencendo a uma subrede conforme a Figura-2.1. Os vetores da rede no espaço real podem ser escritos em coordenadas cartesianas:

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

Na expressão acima $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ é o parâmetro de rede, com $a = 2,46 \text{ \AA}$. Observe 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 vizinhos mais próximos de carbono). Os vetores correspondentes no espaço recíproco são dados por:

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

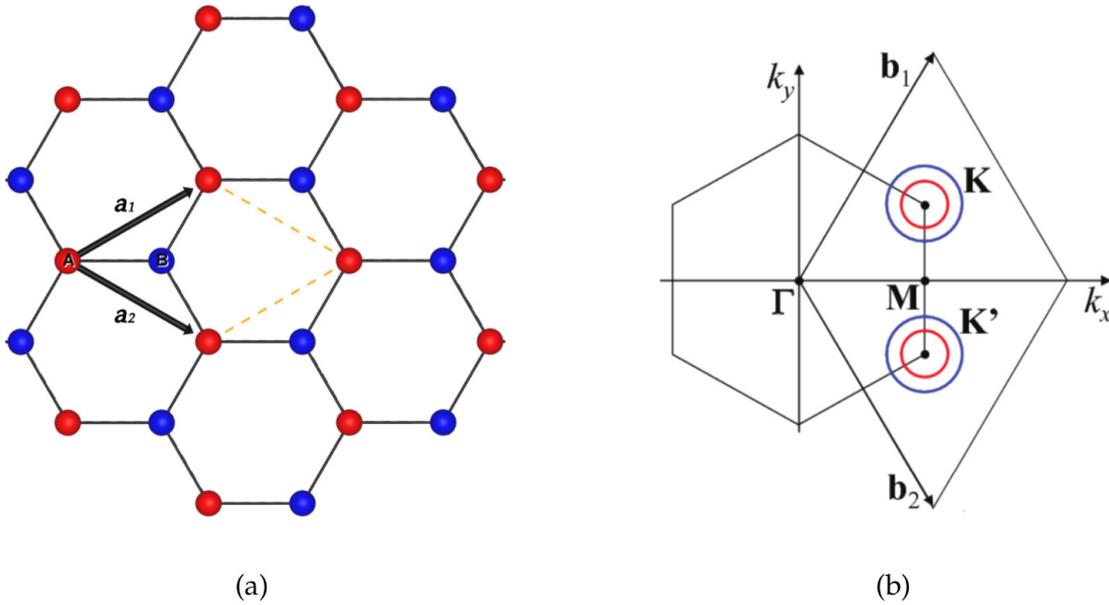


Figura 2.1: Rede cristalina e Zona de Brillouin do grafeno: (a) Célula unitária de dois átomos A e B, com vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e (b) Os pontos de Dirac (K e K') e os vetores do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . (Figura gerada com uso do VESTA [18]).

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:

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

Como pode ser observado na Figura-2.1, a zona de Brillouin do grafeno é um hexágono. Os seis vértices formam dois grupos inequivalentes de pontos **K**, rotulados de **K** e **K'** (são os “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. Suas posições no espaço recíproco são dadas por:

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

A rede cristalina do grafeno no espaço recíproco é rotacionada de 30° em relação à rede direta. Também é importante observar que a rede cristalina do grafeno possui simetria de inversão espacial $(x, y) \rightarrow (-x, -y)$.

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, havendo uma fraca ligação π formada pela sobreposição de orbitais parcialmente preenchidos $2p_z$ com outros orbitais $2p_z$ vizinhos [19, 20].

2.2 Estrutura eletrônica do grafeno

Dessa forma, a estrutura eletrônica de monocamada de grafeno pode ser descrita usando a aproximação de ligação forte, considerando-se apenas a interação entre 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)), podem ser desprezadas em cálculos semi-empíricos, mantendo apenas as duas bandas π restantes. As funções de onda eletrônica de diferentes átomos na rede hexagonal podem se sobrepor. Entretanto, não há sobreposição entre orbitais $p_z(\pi)$ e orbitais s ou orbitais p_x e p_y devido a simetria do material, assim os elétrons p_z que formam as ligações π podem ser tratados de forma independente dos outros elétrons de valência. Dentro dessa aproximação de banda π , fica mais fácil [20] descrever o espectro eletrônico do Hamiltoniano total para obter a relação de dispersão dos elétrons próximos aos pontos K/K'.

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

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 a 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.

Vale destacar que uma descrição completa da estrutura de banda do grafeno também deve considerar as bandas σ , já que elas são as bandas de mais baixa energia, perto do centro da zona de Brillouin. 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 em cálculos DFT.

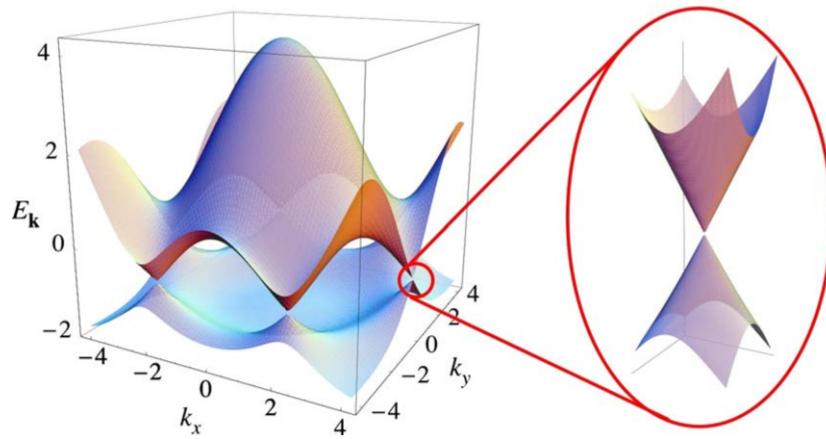


Figura 2.2: O cone de Dirac do grafeno: Retirado de Castro Neto *et al.* [20]

A estrutura de bandas apresentada na Figura-2.2 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.

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

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

Onde, \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 [19]. 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-2.2) 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 . Além disso, a velocidade de Fermi na Equação-2.6 não depende da energia ou do momento.

2.3 Estrutura cristalina da bicamada de grafeno

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 em torno de $20 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, um valor típico para heteroestruturas de van der Waals [21].

Bicamada de grafeno são encontradas principalmente no chamado empilhamento AB, também conhecido como Bernal [22]. 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 [23]. Nestes sistemas, é possível existirem regiões com empilhamento AB e regiões que exibem empilhamento do tipo AA.

Conforme Figura-2.3, 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 Figura-2.3, apresenta-se um modelo ilustrativo da estrutura atômica de bicamada de grafeno com empilhamento AA e AB. 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 da 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 [19, 20, 24]:

- (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);

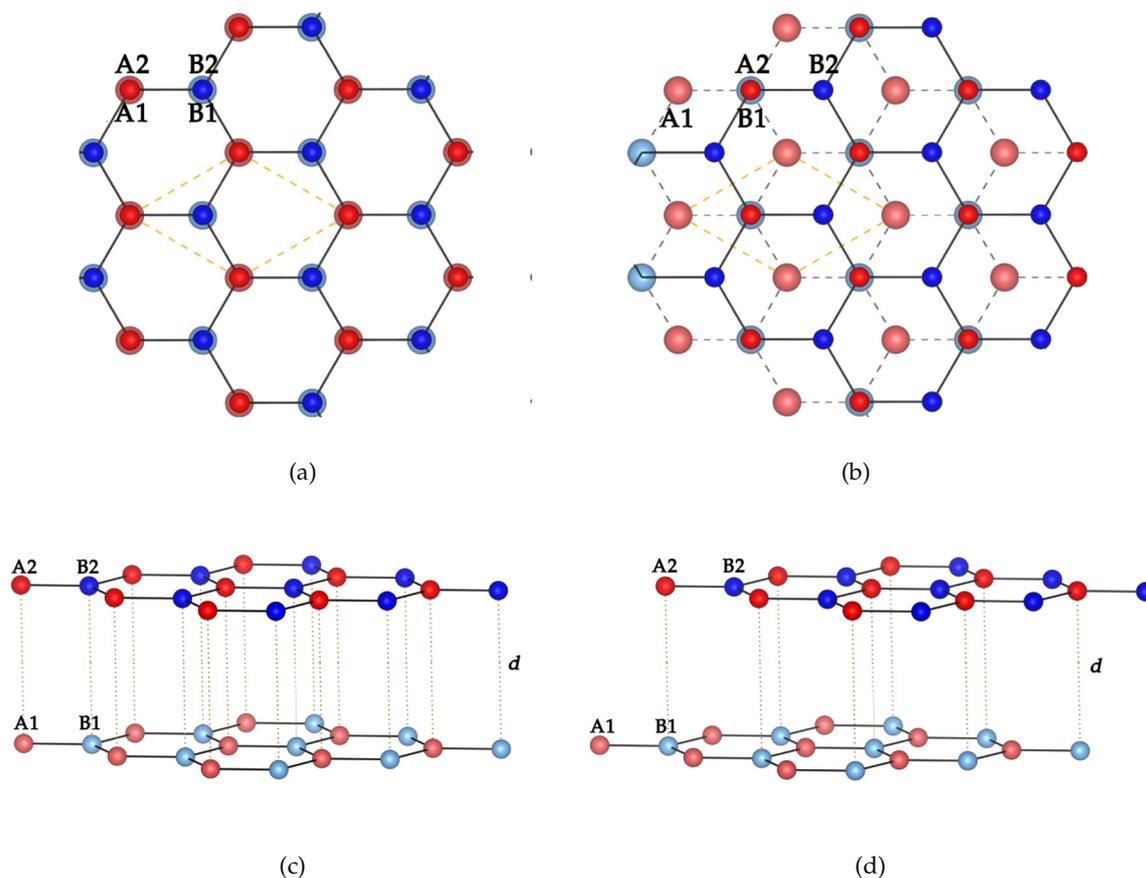


Figura 2.3: Figura ilustrativa do arranjo atômico da bicamada de grafeno com empilhamento AA e AB: (a) e (c) Bicamada de grafeno com empilhamento AA vista de cima e de perfil, respectivamente. (b) e (d) Bicamada de grafeno com empilhamento AB vista de cima e de perfil, respectivamente. Os átomos da subrede A e B da camada inferior (rotulados por $A1$ e $B1$ respectivamente) e camada superior (rotulados por $A2$ e $B2$ respectivamente) são indicados, bem como a célula unitária. (Figura gerada com uso do VESTA [18]).

- (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 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 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.

2.4 Estrutura eletrônica da bicamada de grafeno

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, principalmente devido às simetrias dos átomos de carbono e as diferentes distância interplanares. Em geral, as propriedades eletrônicas de materiais compostos por camadas atômicas dependem não somente do número de camadas, mas também do tipo de empilhamento.

A descrição de ligação forte, já utilizada no caso da monocamada de grafeno, pode ser adaptada para estudar a estrutura eletrônica de bicamada de grafeno assumindo-se um tipo específico de empilhamento entre as duas camadas (o que controla o termo de salto). Considerando-se o tipo de empilhamento Bernal, a estrutura eletrônica de bicamada de grafeno é descrita pela seguinte relação de dispersão de energia [20]:

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

Na Equação-2.7, t_{\perp} é a energia de salto entre camadas, t e v_F são a energia de salto no plano e a velocidade Fermi para o caso de monocamada, respectivamente. Já a quantidade V , com dimensões de energia, corresponde à possibilidade de um deslocamento real no potencial eletroquímico entre as duas camadas, o que se traduziria em abertura de *gap* de energia entre as bandas de condução e de valência perto do ponto de Dirac.

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

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

A partir da Equação-2.8, pode-se concluir para a descrição de ligação forte, para a bicamada de grafeno com empilhamento Bernal que:

- 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.

Este comportamento, também pode ser verificado com auxílio da Figura-2.4, onde também é apresentada a dispersão de baixa energia da bicamada de grafeno com empilhamento AA e de monocamada de grafeno. Assim, a descrição da dispersão de baixa energia de bicamadas de grafeno com ambos os tipos de empilhamento, obtida por meio de cálculos com base na DFT, corrobora a obtida com base na aproximação de ligação forte [25] e apesar de terem características semelhantes em ambos os sistemas, as estruturas de bandas são diferentes, quando se observa o ponto de Dirac.

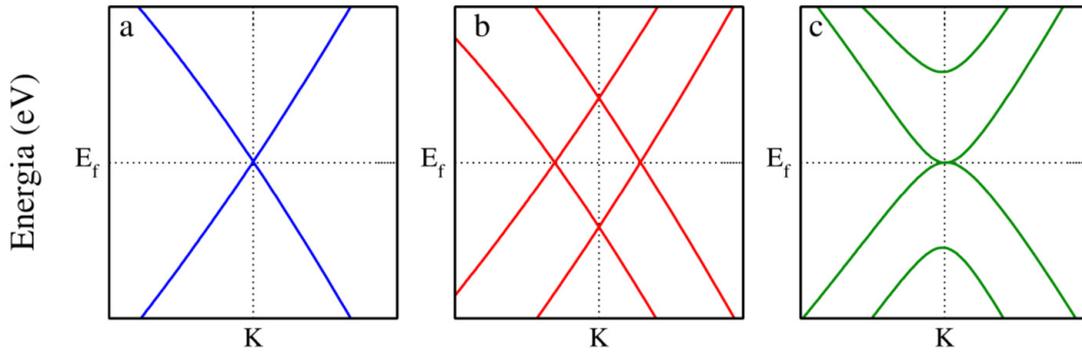


Figura 2.4: Dispersão de baixa energia no ponto K obtido por cálculos com base na DFT: (a) monocamada de grafeno, (b) BLG com empilhamento AA e (c) BLG com empilhamento AB

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. Rakhmanov *et al.*[25] demonstraram 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. Além disso, o estado fundamental antiferromagnético é possível nesse sistema e pode ser estabilizado por uma forte interação de Coulomb local. Este estado antiferromagnético, podendo ser alterado por imperfeições da amostra, efeitos de substrato, dopagens, ou outras interações [25].

2.5 Vacância de carbono em monocamada e bicamada de grafeno

Os defeitos de vacância de carbono em monocamada/bicamadas de grafeno são inerentes ao processo de sua obtenção, sua origem podendo ser um processo mecânico, como a clivagem micromecânica ou uma técnica conhecida como deposição de vapor químico (CVD - do inglês *chemical vapor deposition*) ou ainda na eventual transferência de monocamada/bicamada de grafeno para diferentes substratos, existindo inúmeros trabalhos dedicados a essa questão [26–30].

Esses defeitos de vacância de carbono em monocamada/bicamadas de grafeno podem gerar momentos magnéticos, que dependendo da concentração de defeitos, pode variar entre 1-2 μ_B , como descrito no trabalho de Palacios *et al.*[31] e apresentado na Figura-2.5.

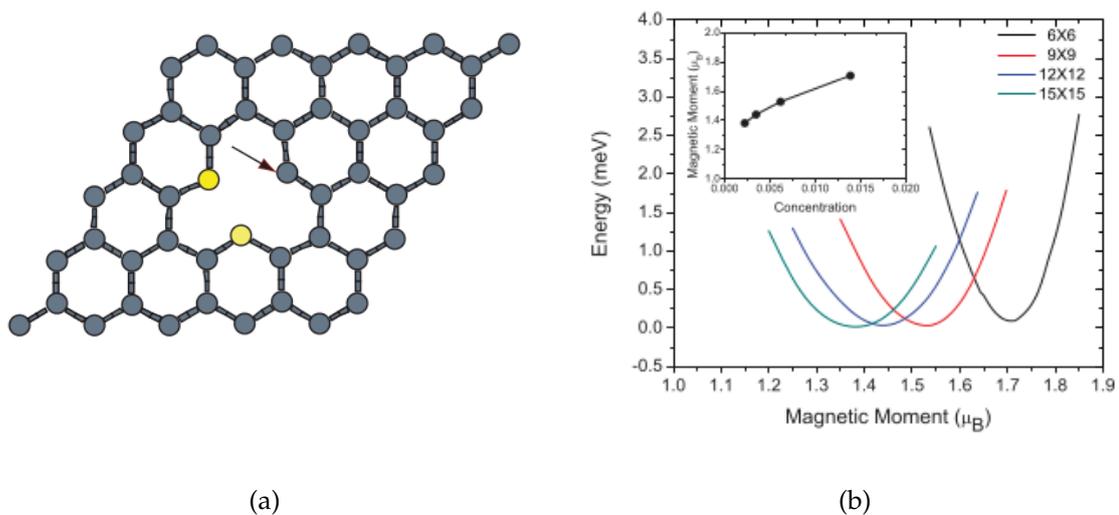


Figura 2.5: Grafeno com monovacância, obtido do trabalho de Palacios *et al.*[31] (a) Estrutura atômica do grafeno com vacância e (b) O comportamento do momento magnético em função da concentração de defeitos.

A existência de dispositivos onde se possa controlar além do efeito de campo elétrico, também o efeito de campo magnético é uma nova fronteira da ciência de dispositivos nanoestruturados, conhecida como spintrônica, baseada na idéia de se poder armazenar informações lógicas em dispositivos associadas também a uma dada configuração de spin.

Esses dispositivos, podem ser obtidos utilizando-se o grafeno, que vem se

apresentando como uma melhor alternativa se comparado aos metais e semicondutores [32]. Entretanto, essa alternativa ainda precisa ser melhor explorada. O grafeno pristino é extremamente diamagnético, mas, o grafeno com monovacância tem momento magnético, resultado de uma polarização de spin local, no entorno da vacância. Outra forma de se induzir momento magnético no grafeno é através de dopagem ou funcionalização do grafeno.

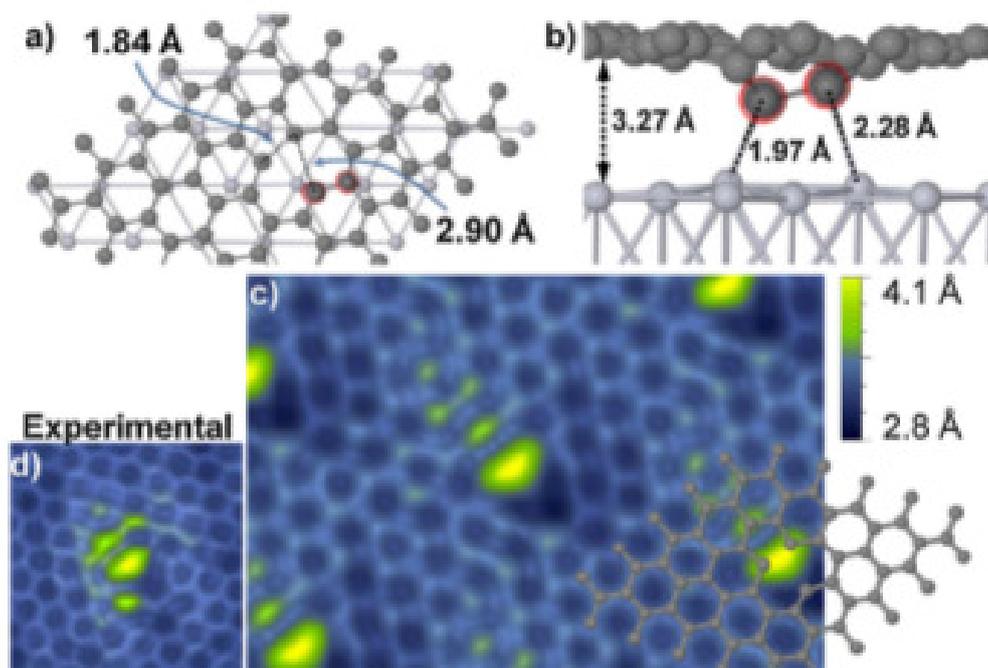


Figura 2.6: Grafeno com monovacância em Pt(111): Estrutura atômica e imagens de STM (*scanning tunneling microscope*) mais detalhes podem ser encontrado no trabalho de Ugeda *et al.*[33]. Em (a) Estrutura vista de cima em (b) Vista lateral da estrutura em (c) Resultado obtido por simulação de STM e (d) Resultado experimental obtido por STM.

Como há necessidade de substratos sejam metálicos ou isolantes para a síntese desses dispositivos, há grande interesse em compreender como as propriedades eletrônicas de transporte e momentos magnéticos de monocamada/bicamada de grafeno são modificadas, pela presença de substratos ou existência de defeitos intrínsecos e extrínsecos [8].

Como exemplo, há o trabalho de Ugeda *et al.*[33] que investiga vacância de carbono em uma monocamada de grafeno crescida em superfície Pt(111), como pode ser visto na Figura-2.6. Ugeda *et al.*[33] avaliam o impacto nas propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas da camada de grafeno. Seus principais resultados indicaram que a interação com o metal aumenta quando há vacâncias individuais

de carbono. Além disso, ocorre supressão do momento magnético, que havia sido observado no grafeno com vacância isolado.

Dessa mesma forma, há também interesse no estudo da interface entre monocamada/bicamada de grafeno e óxidos isolantes de alta constante dielétrica [6, 7, 14]. Neste cenário, temos o trabalho de Tang, Xiaohui *et al.*[34] que investigaram o impacto nas propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas de multicamadas de grafeno adsorvidas em superfícies de HfO_2 e Al_2O_3 .

Os resultados indicaram que a interação com o substrato sacrifica as qualidades eletrônicas da primeira folha de grafeno, entretanto preserva a qualidade das folhas adicionais. Além disso, também reportam que a energia de adsorção do grafeno ao substrato, em ambos os casos, aumentou quando se usou mais camadas de grafeno.

Nesse sentido, a simulação computacional vem se apresentando como uma grande ferramenta à compreensão do comportamento das propriedades estruturais e eletrônicas das interfaces formadas por monocamada/bicamada de grafeno e substratos metálicos ou isolantes, também podendo ser utilizada para prever as propriedades da interface formada na presença de defeitos intrínsecos ou extrínsecos [8, 15, 27, 30, 33].

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

Neste capítulo são apresentadas as fundamentações teóricas que viabilizam a simulação computacional, utilizando-se de métodos de cálculos *ab initio* no estudo de sistemas grafênicos, com base na Teoria do Funcional Densidade e na aproximação de pseudopotenciais.

3.1 Introdução

O desenvolvimento da Teoria Quântica no século passado, permitiu a descrição e interpretação das propriedades eletrônicas em escala atômica de átomos e moléculas, além de prever como esses se estruturam formando sistemas de muitos corpos, como por exemplo, os sólidos. Entretanto, um sistema de muitos corpos necessita de métodos aproximativos para ser resolvido como veremos adiante. Neste contexto, o desenvolvimento de métodos *ab initio* ou de primeiros princípios, ocorrido no último meio século, permitiram uma descrição confiável do mundo microscópico, fornecendo-nos informações detalhadas das propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas, magnéticas e de transporte destes sistemas.

3.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A mecânica quântica tem seu alicerce na equação proposta pelo físico austríaco Erwin Schrödinger em 1926. Essa equação aparentemente simples (Equação-3.1) 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 se determinar o estado do sistema e, conseqüentemente, as propriedades físicas de

interesse. Porém, resolver a equação de Schrödinger para um sistema macroscópico não é simples, devido ao acoplamento produzido por um grande número de núcleos atômicos e elétrons.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (3.1)$$

Onde Ψ 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.

Para se entender a complexidade do problema de muitos corpos interagentes e as aproximações necessárias para que o problema seja factível vamos inicialmente considerar a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de N elétrons e M núcleos:

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

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 explícita¹ é apresentado a seguir nas Equações 3.3 à 3.7. Nessas 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 o 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:

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

¹Adotando-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.

- \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, e assim, a sua aplicação ao estudo de estruturas de interesse requer aproximações sucessivas, que viabilizem os cálculos preservando as características físicas dos sistemas.

Uma aproximação básica para aplicação da Mecânica Quântica à moléculas e sólidos é a Aproximação de Born-Oppenheimer [35]. Uma vez que a massa dos núcleos é muito maior 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 (Equação-3.4), pode ser desconsiderado (esse termo é muito menor do que os outros) e a repulsão entre núcleos (Equação-3.6) considerada como uma constante. Assim, o movimento nuclear e o movimento eletrônico são separados e o Hamiltoniano fica escrito como:

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

Onde, \hat{H}_{ele} é o denominado hamiltoniano eletrônico e pode ser escrito de forma explícita:

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

A solução do Hamiltoniano representado pela Equação-3.9 é o alicerce da teoria de cálculos de estrutura eletrônica. Entretanto, resolvê-lo, ainda é um grande desafio, por causa da interação entre os elétrons. Além do Princípio de Exclusão de Pauli, existe a resposta dos elétrons em uma região devido à flutuações de densidade eletrônica em outra região. Assim, 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, como veremos em seguida.

3.3 A Teoria do Funcional Densidade

Mesmo com a aproximação de Born-Oppenheimer [35], tratada na seção anterior, que permite o desacoplamento do movimento dos núcleos e elétrons, encontrar a solução das equações eletrônicas acopladas de todos os elétrons permanecia um grande desafio.

Diferente dos métodos de estrutura eletrônica baseados em função de onda, como a aproximação de Hartree-Fock (HF) [36], nos quais a função de onda total é o objeto fundamental, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density-Functional Theory*) utiliza a densidade eletrônica como variável básica. A vantagem dessa abordagem é a redução da dimensionalidade na solução do problema, uma vez que a equação de Schrodinger de N elétrons com uma função de onda com 3N variáveis (mais N variáveis de spin) pode ser escrita como uma função exclusiva da densidade eletrônica com apenas três variáveis. Sendo assim, foi a implementação da DFT que mediou a simulação computacional no estudo da física da matéria condensada como conhecemos hoje.

A idéia de expressar a energia eletrônica em termos da densidade eletrônica foi explorada pela primeira vez na década de 1920 por Thomas e Fermi [37]. Nesse modelo, a energia cinética de um sistema de elétrons é expressa como funcional da densidade eletrônica, porém considerando-se os elétrons como não-interagentes em um modelo de gás de elétrons homogêneo com densidade constante. Assim sendo, desconsidera-se os efeitos de troca e correlação entre os elétrons. Entretanto, o termo de troca e correlação é importante demais para não ser levado em conta. Em busca de uma melhor descrição das interações apenas em 1964 P. Hohenberg e W. Kohn [38] formularam a DFT. A sua implementação ainda demorou mais um ano, foi quando um trabalho de W. Kohn and L. J. Sham [39] edificou um procedimento que tornava factível o seu uso.

3.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

A formulação da Teoria do Funcional Densidade têm como base dois teoremas fundamentais, provados por P. Hohenberg e W. Kohn [38], em um famoso trabalho escrito em 1964. Primeiro, eles mostraram 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 a energia em função da densidade e que o estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando-se a energia total do sistema em função 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 absurdo. Em primeiro lugar, é preciso supor que dois potenciais externos $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ diferentes, 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} .

$$\begin{aligned} E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle \\ &= E' + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle, \end{aligned} \quad (3.10)$$

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

$$E < E' + \int \rho'(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (3.11)$$

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

$$\begin{aligned} E' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} + \hat{V} - \hat{V}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V} | \Psi \rangle \\ &= E - \langle \Psi | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi \rangle, \end{aligned} \quad (3.12)$$

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

$$E' < E - \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (3.13)$$

Adicionando (3.11) a (3.13) chega-se a uma contradição:

$$E + E' < E + E'. \quad (3.14)$$

Pode-se concluir, que dois diferentes potenciais externos que diferem por mais de uma constante não podem dar origem a mesma densidade eletrônica do estado fundamental. Isto prova que há uma correspondência de um-para-um entre um potencial externo e a 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 em 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:

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] , \quad (3.15)$$

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:

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] \leq E[\rho(\mathbf{r})] . \quad (3.16)$$

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 a densidade de um sistema em determinado potencial externo seria relativamente fácil, uma vez que exige apenas a minimização de um funcional densidade que depende de três variáveis. O problema reside em determinar $F[\rho(\mathbf{r})]$. O 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):

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho(\mathbf{r})] , \quad (3.17)$$

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 [39]. 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-consistentes, análogas às equações de Hartree-Fock. Essas equações, são conhecidas atualmente como equações de Kohn-Sham, como apresentado a seguir.

3.3.2 As Equações Variacionais de Kohn-Sham

Em 1965 Kohn e Sham [39] apresentaram uma aproximação para o funcional $G[\rho(\mathbf{r})]$ definindo:

$$G[\rho(\mathbf{r})] \equiv T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.18)$$

de modo que o funcional energia pode ser escrito como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.19)$$

Na Equação-3.19, 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, a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$. Aplicando o Teorema Variacional para minimizar o funcional energia, com o vínculo de que a carga total seja fixa,

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N, \quad (3.20)$$

e a partir da condição estacionária que inclui esse vínculo,

$$\delta \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0, \quad (3.21)$$

assim a seguinte expressão é obtida:

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v_{xc}(\mathbf{r}) - \mu \right\} d\mathbf{r} = 0. \quad (3.22)$$

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

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})}, \quad (3.23)$$

considerando-se a densidade definida como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.24)$$

a solução da Equação-3.22, satisfazendo a condição imposta pela Equação-3.20 e Equação-3.24 pode ser obtida resolvendo-se a equação de Schrodinger de uma partícula [39]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.25)$$

onde $\psi_i(\mathbf{r})$ é a função de onda do estado eletrônico i (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:

$$v^{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (3.26)$$

A Equação-3.25 é conhecida como equação de Kohn-Sham. 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.

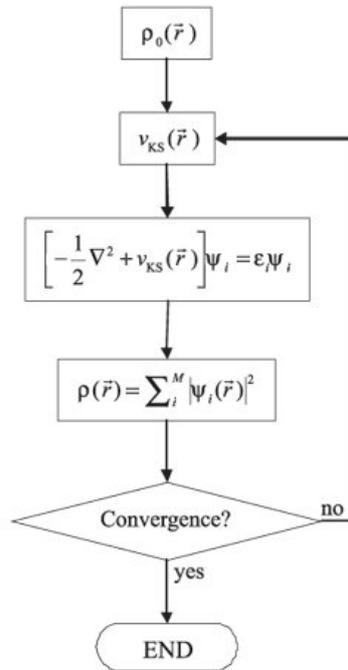


Figura 3.1: Algoritmo da solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham.

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):

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.27)$$

Como o potencial efetivo depende da densidade eletrônica, as equações de Kohn-Sham são resolvidas por um procedimento autoconsistente (ver Figura-3.1). A equação de Kohn-Sham pode ser resolvida de forma autoconsistente do seguinte modo: Em primeiro lugar, escolhe-se 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 (Equação-3.25) é resolvida para se obter $\psi_i(\mathbf{r})$ e assim se obtém uma nova densidade $\rho^{out-1}(\mathbf{r})$ por meio da Equação-3.24. 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, como esquematizado na Figura-3.1. Assim, métodos computacionais foram implementados para resolver o problema de encontrar uma solução autoconsistente para as equações de Kohn-Sham.

3.4 Funcionais para Troca 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 elétron-eletron. Essas interações são aproximadas com 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 conhecido.

3.4.1 A Aproximação da Densidade Local

A Aproximação da Densidade Local (LDA - do inglês *Local-density approximation*) foi proposta inicialmente em um dos primeiros artigos sobre DFT. 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

como sendo igual à energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com mesma densidade local naquele ponto. Nesta 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:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}, \quad (3.28)$$

onde, $\epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))$ 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:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA} d^3\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))] d^3\mathbf{r}. \quad (3.29)$$

A princípio, a LDA é válida apenas para sistemas nos quais a densidade varia lentamente. Porém, fornece resultados surpreendentemente bons para alguns sistemas, especialmente para os metais. Uma explicação para este sucesso da LDA é um cancelamento de erros sistemáticos². LDA ainda pode ser generalizada para sistemas com polarização de spin. Essa forma mais geral é conhecida como a Aproximação de Densidade de Spin Local (LSDA - do inglês *Spin Density Approximation*) e a energia de troca-correlação é escrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] &= \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_x^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_c^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r}))] d^3\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (3.30)$$

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

3.4.2 A Aproximação do Gradiente Generalizado

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

²LDA subestima a parte de correlação, mas superestima a parte de troca, resultando inesperadamente em bons valores de E_{xc}^{LDA} .

boa aproximação. A idéia física por trás da Aproximação do 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 GGA o funcional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é expresso em termos do gradiente da densidade de carga total. Com a seguinte fórmula funcional, por exemplo:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d^3r. \quad (3.31)$$

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) [40].

É importante salientar que, afim de se alcançar melhores descrições do que as forçadas 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, como esquemas de correção de dispersão com aproximação semiempírica, como apresentado a seguir.

3.4.3 Correção de dispersão de van der Waals

A interação de van der Waals é um fenômeno de correlação não local, de origem puramente quântico. Sua existência pode ser mostrada utilizando-se a teoria de perturbação independente do tempo, para sistemas neutros sem superposição das densidades eletrônicas, e pode ser entendida como interações entre dipolos que flutuam instantaneamente. London, em 1930, apontou uma conexão entre a sua natureza e os processos de dispersão ótica, por isso o nome correção de dispersão é amplamente utilizado.

A energia de interação derivada por London é dada por $-C_6/R^6$, onde C_6 é uma constante que depende da polarizabilidade e dos potenciais de ionização do átomo ou molécula e R a distância entre os dipolos.

A inclusão das interações de van der Waals em uma teoria de primeiros princípios não é trivial, exigindo uma correlação eletrônica não local. Na DFT, as aproximações mais usadas para o potencial de troca e correlação são locais e não levam em conta as interações de longo alcance, como van der Waals. A energia de interação

dispersiva, entre átomos e moléculas pode ser calculada eficientemente, utilizando uma forma semi-empírica para corrigir a energia total de um método *ab initio*, que não descreva corretamente tal interação [41, 42].

É reconhecida a eficiência da DFT na descrição das propriedades de sólidos, existindo muitas propriedades desses bem descritas pelas aproximações LDA ou GGA para o funcional de troca e correlação. Portanto, uma correção dentro deste método para levar em conta a descrição das interações de van der Waals parece ser proveitosa. Neste trabalho, por exemplo o funcional GGA é acrescido de uma correção conhecida como DFT-D [43], afim de computar as contribuições dispersivas.

O procedimento adotado para implementar a correção de van der Waals, é apresentado a seguir: Primeiramente, adiciona-se a energia de interação atrativa proporcional a $-f(R)C_6/R^6$ à interação eletrônica entre os átomos constituintes do sistema, onde, $f(R)$ é uma função de corte, que tende a um para valores grandes de R e tende a zero para R pequenos, a sua importância reside no fato de poder controlar o comportamento assintótico de $1/R^6$, para distâncias pequenas. Já o coeficiente C_6 , traz a informação do tipo de átomo envolvido na interação. O ponto chave desse esquema de correção semi-empírica são esses parâmetros. Nos dias atuais, há inúmeros tipos de funções de corte sendo utilizadas, e isso define a diferença entre os tipos de correções empregadas.

3.4.4 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 como 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[44].

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 conseqüentemente, se obter uma pseudofunção na qual as oscilações na região de caroço são descritas de forma suave.

Em geral, existem dois principais objetivos no formalismo de pseudopotencial³:

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

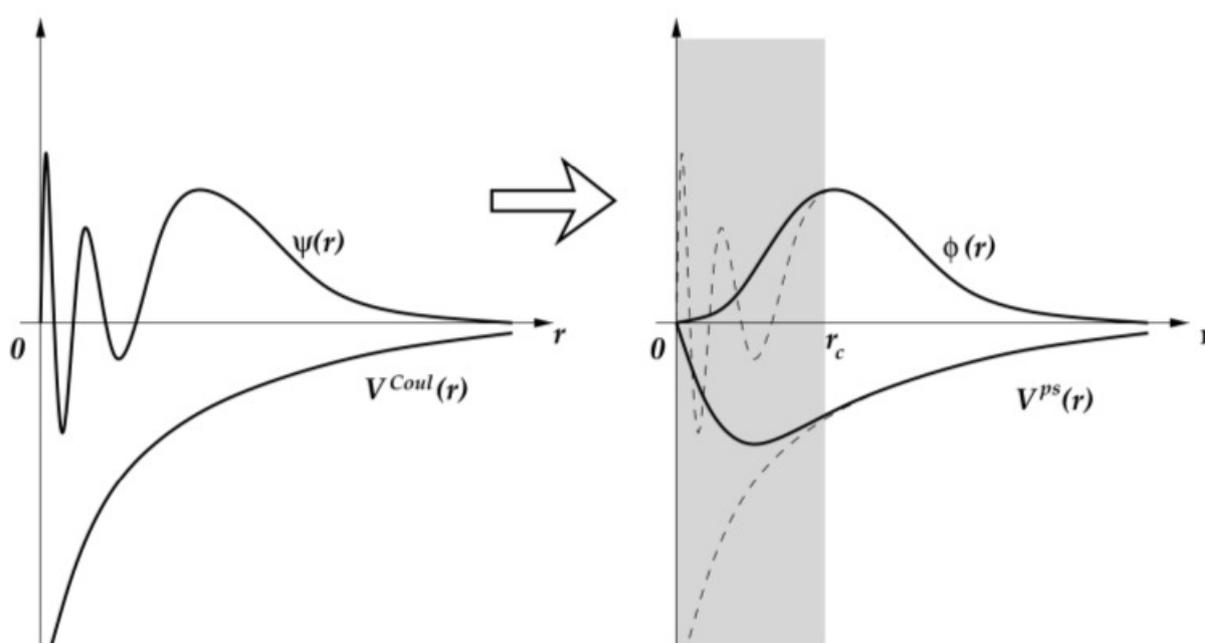


Figura 3.2: A esquerda a função de onda $\psi(r)$ e o potencial Coulombiano $V^{Coul}(r)$ em função do raio atômico. A direita, a representação esquemática da pseudofunção $\phi(r)$ e do pseudopotencial $V^{ps}(r)$, com destaque para o raio de corte r_c que limita a região nodal da caudal. Obtido do trabalho de E. Kaxiras[45].

³Na aproximação de pseudopotencial é essencial que fora da região de caroço 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.

3.5 A Simulação Computacional

Todos os cálculos apresentados nessa investigação foram realizados utilizando-se o pacote Quantum ESPRESSO [46]. O Quantum ESPRESSO é um pacote computacional que realiza cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular utilizando a Teoria do Funcional Densidade (DFT), onde a resolução da equação de Kohn-Sham é feita no espaço recíproco, usando-se uma base de ondas planas, condições periódicas de contorno e pseudopotenciais para tratar os elétrons de caroço. Os núcleos são tratados classicamente, pela aproximação de Born-Oppenheimer.

O funcional padrão adotado para esse trabalho foi o de gradiente generalizado (GGA) no formalismo de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[40] com pseudopotenciais ULTRASOFT gerados na abordagem de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos. Além disso, foi implementado um esquema de correção para tratar a interação de van der Waals do tipo DFT-D [43], como descrito na seção anterior.

O parâmetro de rede, obtido por teste de convergência para o grafeno foi de 2,46 Å, as ondas planas tiveram energia de corte de 480 eV e a Zona de Brillouin foi descrita por uma malha de pontos-k no esquema Monkhorst-Pack[47] 5 x 5 x 1. Além disso, foi estabelecido um critério de convergência de 0,025 eV/Å para a força atômica. Destaca-se ainda, que os mesmos parâmetros que foram utilizados para a monocamada de grafeno, foram empregados no estudo das bicamadas de grafeno, quando isoladas ou adsorvidas ao óxido de háfnio amorfo.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Nesse capítulo, são apresentados os resultados da pesquisa obtidos por simulação computacional via cálculos de primeiros princípios, sempre traçando um paralelo, entre as estruturas grafênicas com defeitos de vacância isoladas e adsorvidas ao substrato amorfo de óxido de háfnio (a-HfO₂). Assim, esse capítulo está organizado do seguinte modo:

- Seção-4.1 : Descrevemos as propriedades estruturais e eletrônicas do óxido de háfnio amorfo (a-HfO₂).
- Seção-4.2 : Discutimos as propriedades, estruturais, eletrônicas e magnéticas da folha de grafeno isolada com uma monovacância G(V_C). Investigamos a adsorção de folha de grafeno com vacância G(V_C) na superfície do óxido de háfnio amorfo (a-HfO₂) e também em óxido de háfnio amorfo com defeito de vacância de oxigênio na sua superfície a-HfO₂(V_O).
- Seção-4.3 : Apresentamos as propriedades, estruturais, eletrônicas e magnéticas de bicamada de grafeno¹ com uma monovacância de carbono em cada folha, de um mesmo sítio α BLG(2V_{C- α}), quando isolada e adsorvida em a-HfO₂.
- Seção-4.4 : Estudamos as propriedades, estruturais, eletrônicas e magnéticas da bicamada de grafeno com monovacância no sítio β da folha superior BLG(V_{C- β}), quando isolada e adsorvida em a-HfO₂.

¹Em toda essa pesquisa as bicamadas de grafeno tem sempre configuração de empilhamento do tipo Bernal [22].

4.1 O óxido de háfnio amorfo.

Devido ao seu grande potencial de aplicação em microeletrônica, o óxido de háfnio (HfO_2) tem sido explorado em diversos trabalhos recentes[6, 7, 12, 13], incluindo projetos que combinam HfO_2 com estruturas grafênicas. Esses dispositivos podem ser obtidos experimentalmente por métodos como o utilizado por Alles *et al.*[13], que usando ALD sintetizaram HfO_2 em grafeno e obtiveram capacitores de alta constante dielétrica k .

Ganapathi *et al.*[12], usando *electron beam evaporation*, construíram um *back-gated graphene transistor* utilizando o óxido de háfnio. A boa performance desses dispositivos, têm sido associadas às qualidades superlativas do grafeno e também a alta constante dielétrica do HfO_2 (~ 20), que ainda possui um *gap* de energia de 3,3 eV, como pode ser visto na Figura-4.1, onde é apresentada a densidade orbital de estados (DOS) do óxido de háfnio amorfo (a- HfO_2).

A interação do grafeno com substratos amorfos também pode ser explorada usando-se DFT. Em 2011, Miwa *et al.*[17], investigaram as propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno adsorvido na superfície amorfa de óxido de silício (a- SiO_2). Da mesma forma, W. L. Scopel *et al.*[15], usando DFT, fizeram uma caracterização das propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno adsorvido em óxido de háfnio amorfo (a- HfO_2).

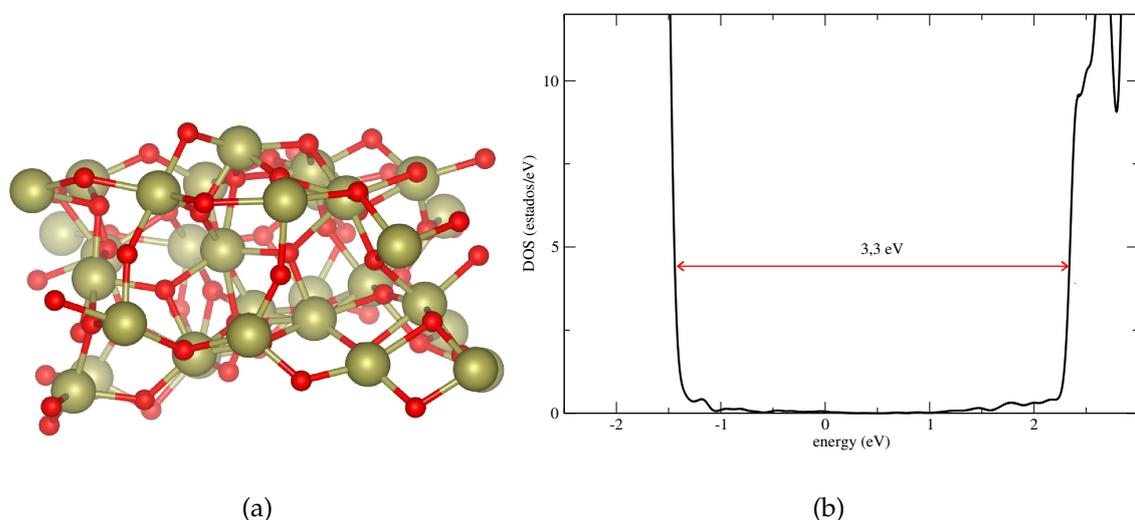


Figura 4.1: (a) Célula unitária de 96 átomos do a- HfO_2 : As esferas vermelhas e marrons representam o O e Hf respectivamente, (b) Densidade orbital de estados do a- HfO_2 , obtida com a célula unitária de 96 átomos apresentada ao lado.

O óxido de háfnio amorfo (a-HfO₂) é um material com estrutura atômica desordenada, que além de ser sintetizado como citado anteriormente, também pode ser gerado por simulação atomística de materiais, usando-se uma técnica conhecida como Dinâmica Molecular (MD - do inglês *molecular dynamic*). Ele pode ser obtido partindo-se de uma estrutura cristalina de HfO₂, ou seja, a partir da estrutura monoclinica do óxido de háfnio (m-HfO₂), onde todos os átomos de háfnio tem número de coordenação igual a 7 e há dois conjuntos de átomos de oxigênio na proporção de 1 para 1, um conjunto de átomos de oxigênio com número de coordenação igual a 4 e outro com número de coordenação igual a 3.

A estratégia da simulação, consiste em partir de uma estrutura monoclinica de óxido de háfnio (m-HfO₂) a 0 K e aumentar a temperatura até 5500 K em 1000 passos de MD, depois permite-se que ele relaxe em 2000 passos de MD e em seguida diminui-se a temperatura até 300 K em 1000 passos de MD. Ao fim, com mais 500 passos de MD se obtém o óxido de háfnio amorfo (a-HfO₂) completamente relaxado na sua geometria de equilíbrio a 0 K, de modo que a força entre átomos seja menor que 0,025 eV/Å.

Entretanto, o número de coordenação dos átomos de Hf e O mudam durante o processo de MD. Na estrutura amorfa, obtida ao fim da dinâmica molecular, há átomos de háfnio com número de coordenação, em ordem de abundância respectivamente iguais a 7, 6 e 8, bem como átomos de oxigênio com números de coordenação iguais a 3, 4 e 2, respectivamente em ordem de abundância. Uma distribuição de frequências é utilizada para contar o número de ligações entre: Hf-O, Hf-Hf e O-O em função do comprimento das ligações, maiores detalhes desta estratégia de simulação podem ser encontrados no trabalho de W. L. Scopel *et al.*[48], que obtiveram o a-HfO₂ utilizando o pacote computacional VASP [49]. Na Figura-4.1, é apresentado como exemplo, uma célula do óxido obtido por MD, como descrito anteriormente, este é o substrato que foi utilizado em todo este trabalho de pesquisa.

Nesta investigação, uma célula unitária do óxido de háfnio amorfo (a-HfO₂) com 96 átomos (64 de Oxigênio e 32 de Háfnio) foi concebida para preencher uma caixa de base retangular de 157,23 Å² de área, que propositalmente, também se ajusta às folhas de grafeno retangulares com 60 átomos de carbono, de forma que o parâmetro de rede do grafeno ($a = 2,46$ Å) seja preservado. Concomitantemente, a espessura do óxido (~ 8 Å) foi ajustada afim de se preservar a sua densidade (~ 10 g/cm³). A dinâmica molecular e a otimização estrutural e eletrônica em todo este trabalho, foram realizadas utilizando-se o pacote Quantum ESPRESSO [46].

4.2 Grafeno com monovacância em a-HfO₂.

O momento magnético em folhas de grafeno devido a defeitos de vacância tem sido objeto de estudos teóricos e experimentais [16, 26, 28], já que o grafeno pristino é não magnético como pode ser visto na Figura-4.2. Todavia, os defeitos de vacância, como será visto adiante, mudam a ocupação dos estados próximos ao nível de Fermi, que é sensível à simetria estrutural do grafeno. Dependendo da concentração de defeitos, o momento magnético por vacância em folhas de grafeno varia de 1-2 μ_B [27, 31].

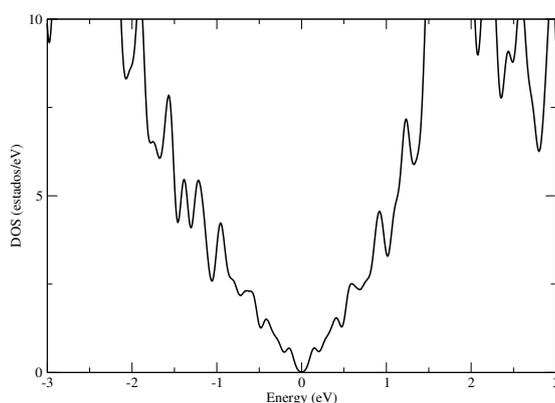


Figura 4.2: Densidade orbital de estados do grafeno pristino: Obtido utilizando-se uma folha retangular de grafeno pristino com 60 átomos.

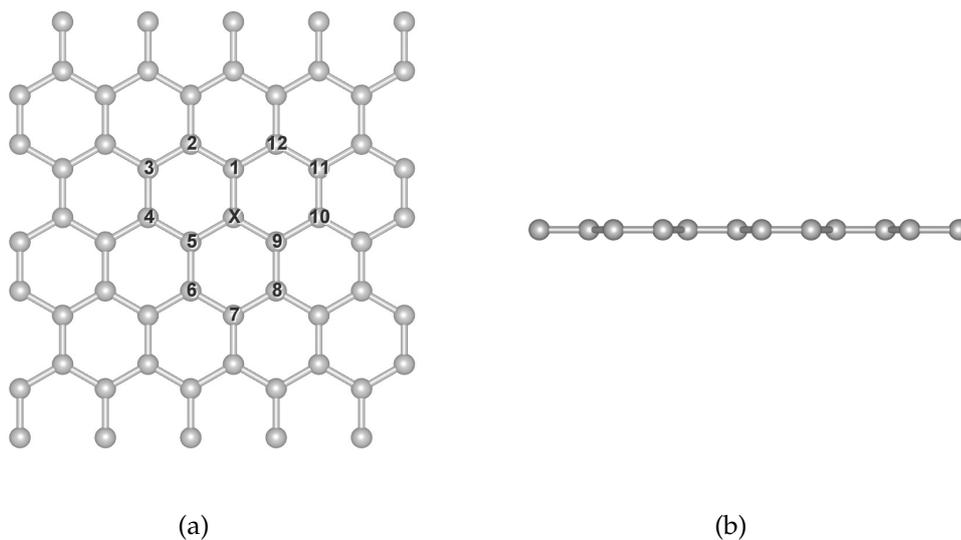


Figura 4.3: Estrutura atômica otimizada do grafeno: (a) vista superior, (b) vista de perfil. As esferas cinza, representam a espécie atômica C.

Como ponto de partida desta pesquisa, a investigação começa de uma célula unitária retangular, com base de 2 átomos expandida nas direções x e y afim de se obter uma supercélula retangular com 60 átomos de carbono, com parâmetro de rede otimizado de 2,46 Å como esquematizado na Figura-4.3. Este é o grafeno pristino, uma folha com espessura de um átomo, onde os átomos de carbono formam um arranjo hexagonal, tal que, a distância entre primeiros vizinhos é igual a 1,42 Å.

Posteriormente, produz-se uma monovacância de carbono retirando-se o átomo X de carbono, indicado na Figura-4.3, onde também foram numerados os átomos vizinhos ao defeito de vacância. Na Figura-4.4, mostra-se a geometria de equilíbrio de uma folha de grafeno com um único defeito de vacância de carbono (V_C), definido como $G(V_C)$.

Como visto anteriormente na geometria de equilíbrio do grafeno pristino, a distância entre primeiros vizinhos é de 1,42 Å e entre segundos vizinhos 2,46 Å, mas no $G(V_C)$ a reconstrução em torno do defeito modifica essas distâncias, como se pode aferir com auxílio dos dados apresentados na Tabela-4.1.

Este fenômeno é conhecido como distorção de Jahn-Teller ² e já foi reportado em diversos trabalhos. Por exemplo, a distância entre os átomos (5) e (9) diminui cerca de 11 %, tal que $d_{5-9} = 2,19$ Å, em acordo com os resultados reportados por El-Barbary *et al.*[29], que encontraram $(2,1 \pm 0,1)$ Å, dependendo do tamanho da folha de grafeno, e também Paz *et al.*[28], que mediram d_{5-9} em 2,07 Å para uma folha de grafeno com 71 átomos.

Da mesma forma, mudam também as distâncias entre primeiros vizinhos, que variam de 1,37 Å até 1,45 Å. Adicionalmente, a posição do átomo (1) de carbono do $G(V_C)$ foi determinada, estando 0,04 Å acima da média das coordenadas z dos átomos da folha.

Do ponto de vista magnético, destaca-se que a monovacância induz um momento magnético de $1,64 \mu_B$, resultado em acordo com o reportado em [27, 31]. O estado AFM (*antiferromagnético*) também foi simulado mas o custo energético para a formação da vacância na folha de grafeno foi 0,41 eV maior que no estado FM (*ferromagnético*), o que torna o estado AFM menos acessível.

Ainda calculou-se a energia de formação da vacância de carbono na folha de grafeno pristino de acordo com a seguinte expressão:

$$E_f^{vac} = E[G(V_C)] - E[G] + \mu[C], \quad (4.1)$$

²O Teorema de Jahn-Teller afirma que qualquer sistema molecular não linear num estado eletrônico degenerado será instável e, irá passar por distorções formando um sistema de menor simetria e energia mais baixa, eliminando a degenerescência.

na qual $E[G(V_C)]$ é a energia total do grafeno com vacância de carbono, $E[G]$ a energia total do grafeno pristino e $\mu[C]$ é o potencial químico do carbono (considerado como a energia total por átomo do grafeno pristino).

De acordo com a Equação-4.1, E_f^{vac} representa o custo energético necessário para se obter uma vacância de carbono no grafeno pristino. Neste caso, $E_f^{vac} = 7,80$ eV. Que é o valor encontrado na literatura [28, 29, 50] para monovacância de carbono, onde E_f^{vac} varia desde 7,4 eV à 7,6 eV.

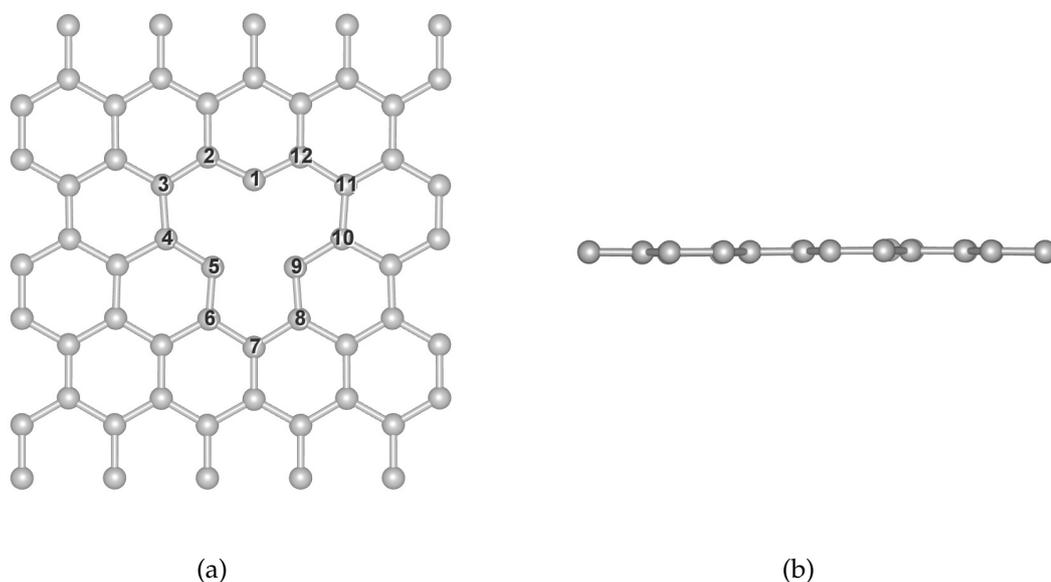


Figura 4.4: Estrutura atômica otimizada do grafeno com um defeito de monovacância $G(V_C)$: (a) vista superior, (b) vista de perfil. As esferas cinza, representam os átomos de carbono.

Como visto anteriormente no Capítulo-1, há muito interesse no estudo da interface formada por grafeno e diferentes substratos, sendo a funcionalização do grafeno inerente a obtenção de dispositivos eletrônicos de alta performance. Assim, a importância no estudo de folhas de grafeno em substratos é compreender como a interação entre o grafeno e os substratos vai modificar as propriedades do grafeno. Como exemplo, há o trabalho de Ugeda *et al.*[33] onde há vacância de carbono em uma monocamada de grafeno crescida em superfície Pt(111). A investigação avalia o impacto nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da camada de grafeno.

Da mesma forma, também há interesse na formação da interface entre grafeno e óxidos de alta constante dielétrica [6, 7, 14], assim neste trabalho, considerou-

se a formação da heteroestrutura $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$, ou seja, uma folha de grafeno com monovacância $G(V_C)$ adsorvida à superfície de óxido de háfnio amorfo ($a\text{-HfO}_2$). Na Figura-4.5 é apresentada a heteroestrutura que será investigada em sua geometria de equilíbrio.

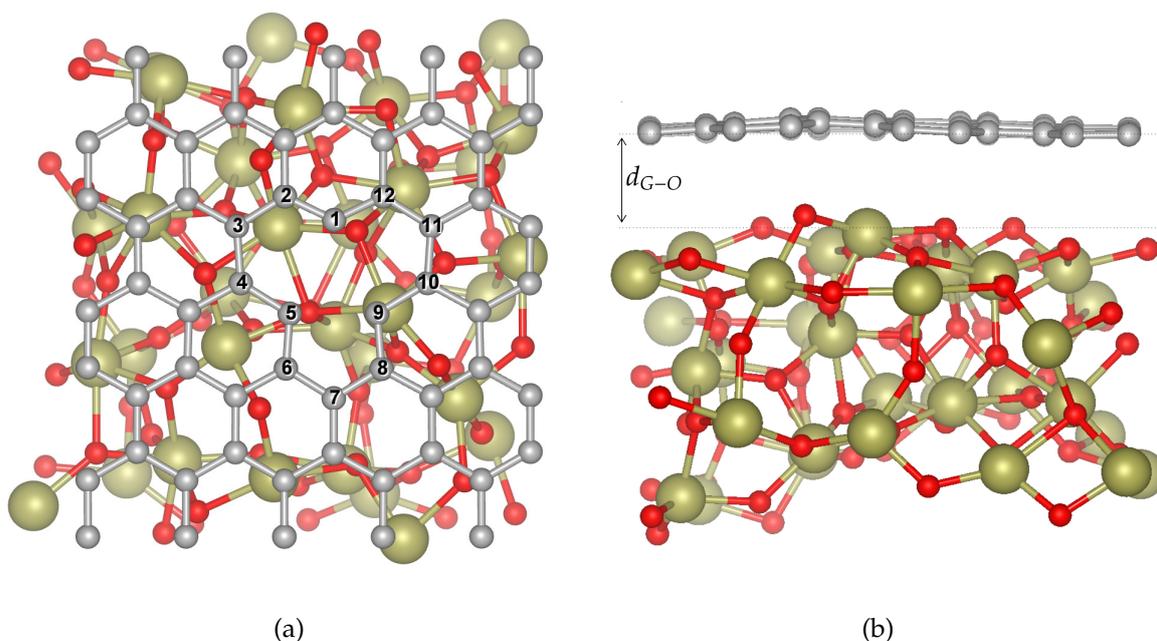


Figura 4.5: Estrutura atômica otimizada do sistema $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$: (a) vista superior, (b) vista de perfil. As esferas cinza, marrom e vermelha representam as espécies atômicas C, Hf e O, respectivamente.

A distância de equilíbrio³ entre o $G(V_C)$ e o $a\text{-HfO}_2$, determinada após a otimização estrutural, é $d_{G-O} = (3,0 \pm 0,5) \text{ \AA}$ e, não há formação de ligações químicas na interface. Essa distância de equilíbrio está em acordo com resultados da literatura [51], que encontraram um valor de $3,05 \text{ \AA}$ para d_{G-O} . As propriedades estruturais da heteroestrutura são apresentadas na Tabela-4.1 ao lado dos resultados obtidos para o $G(V_C)$, antes da formação da interface com o óxido.

Analisando-se a Tabela-4.1, pode-se observar que a adsorção do $G(V_C)$ ao óxido não modifica significativamente as distâncias d_{i-j} . Como exemplo, considere os átomos (5) e (9) em torno do defeito de vacância, temos $d_{5-9} = 2,19 \text{ \AA}$ antes e depois da adsorção da folha de grafeno ao óxido. Entretanto, a corrugação do plano

³Como o óxido não apresenta uniformidade de superfície, foi concebida uma linha imaginária, resultado da média dos 17 átomos mais altos do óxido, para ser a referência no cálculo das distâncias d_{G-O} , para essa heteroestrutura e todas as outras apresentadas nesse trabalho.

Tabela 4.1: Propriedades estruturais otimizadas do $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$: d_{i-j} são as distâncias entre os átomos de carbono indicados nas figuras. d_{G-O} é a distância média grafeno-substrato.

	$G(V_C)$ (Å)	$G(V_C)/a\text{-HfO}_2$ (Å)
d_{G-O}	–	$(3,0 \pm 0,5)$
d_{1-2}	1,37	1,37
d_{2-3}	1,42	1,42
d_{3-4}	1,43	1,43
d_{4-5}	1,45	1,45
d_{5-6}	1,39	1,39
d_{6-7}	1,41	1,41
d_{7-8}	1,41	1,41
d_{8-9}	1,39	1,40
d_{9-10}	1,45	1,47
d_{10-11}	1,43	1,43
d_{11-12}	1,42	1,42
d_{12-1}	1,37	1,37
d_{1-5}	2,58	2,62
d_{1-9}	2,58	2,60
d_{5-9}	2,19	2,19

grafênico é afetada, conforme sugere a Figura-4.5. A corrugação ⁴ média do $G(V_C)$ adsorvido atinge 0,09 Å, em contraste com a corrugação da folha isolada que é de apenas 0,02 Å. Deve se destacar também que o átomo (1) de carbono, é posicionado 0,33 Å acima do plano médio da folha.

A estabilidade energética da heteroestrutura formada pela folha de grafeno com monovacância e a superfície amorfa do óxido de háfnio, $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$ também foi examinada através do cálculo da energia de adsorção, obtida a partir da seguinte expressão:

$$E_{ads} = E[G(V_C)] + E[a\text{-HfO}_2] - E[G(V_C)/a\text{-HfO}_2], \quad (4.2)$$

na qual $E[G(V_C)/a\text{-HfO}_2]$ é a energia total da heteroestrutura, composta pela monocamada de grafeno com vacância sobre a superfície $a\text{-HfO}_2$ na geometria de equilíbrio do respectivo sistema. $E[G(V_C)]$, é a energia total da monocamada de grafeno com

⁴A corrugação da folha de grafeno foi obtida tomando se o desvio em relação a média das coordenadas z dos átomos de carbono da folha.

vacância em sua geometria de equilíbrio. $E[a-HfO_2]$, é a energia total do a-HfO₂ isolado em sua geometria de equilíbrio.

Tabela 4.2: Energias e propriedades magnéticas otimizadas: E_{ads} é a energia de adsorção (por área da interface) e μ_{tot} é o momento magnético total do G(V_C) e do G(V_C)/a-HfO₂.

	G(V _C)	G(V _C)/a-HfO ₂
E_{ads}	–	- 27 meV/Å ²
μ_{tot}	1,64 μ_B	1,28 μ_B

A energia de adsorção do G(V_C)/a-HfO₂, calculada a partir da Equação-4.2, é igual a - 27 meV/Å², valor que está em bom acordo com o encontrado por Scopel *et al.* [15] (- 23 meV/Å²) para a folha de grafeno pristino adsorvida à superfície do a-HfO₂. Este resultado, corrobora o fato de que a adsorção do G(V_C) à superfície do a-HfO₂ é também um processo exotérmico. Da Tabela-4.2, observa-se também uma redução em 22 % do momento magnético após a formação da interface, que também pode ser analisado com auxílio da Figura-4.6, onde se apresenta a densidade de estados separada em spins *up* e *down*, da folha de grafeno com monovacância antes e depois da adsorção em a-HfO₂.

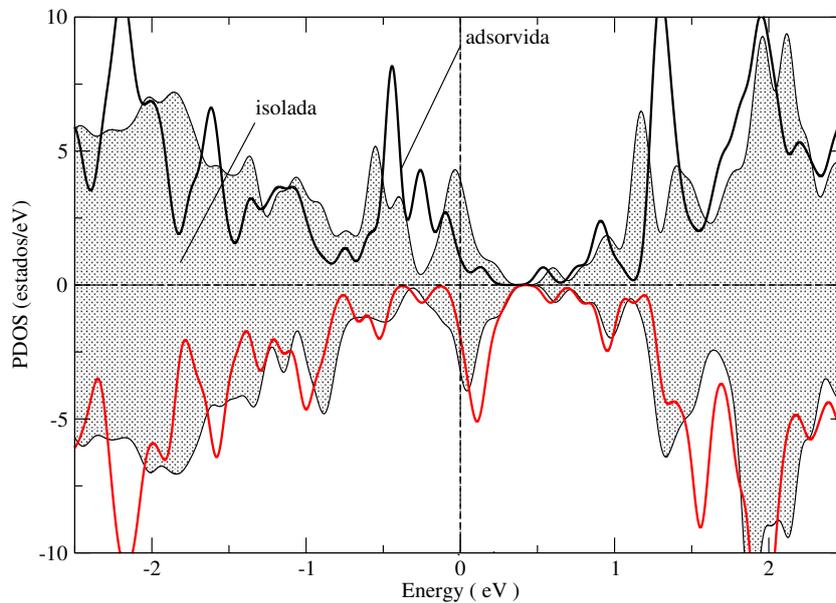


Figura 4.6: PDOS do G(V_C) antes e após a adsorção em a-HfO₂: A região sombreada (antes da adsorção) com suas contribuições de spins *up* e *down*. As linhas preta e vermelha representam os spins *up* e *down* respectivamente, após a adsorção ao a-HfO₂. O nível de Fermi está na origem.

O momento magnético também pode ser visualizado junto a estrutura atômica do $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$, como na Figura-4.7, onde se evidencia a densidade líquida de spin up (azul), concentrado majoritariamente no átomo (1), além de uma pequena parcela devida aos outros átomos do entorno da vacância.

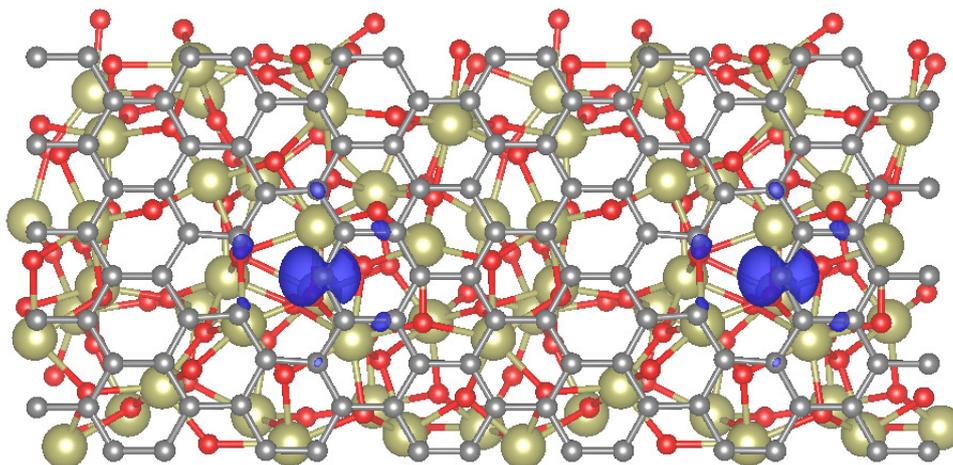


Figura 4.7: Densidade líquida de spin no $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$. O nível das isosuperfícies foi fixado em $0,008 \text{ \AA}^{-3}$

A densidade de spin líquida, nos átomos da região em torno do defeito de vacância, tem a mesma configuração encontrada no grafeno com monovacância em um trabalho de Faccio *et al.*[50], estando concentrada majoritariamente no átomo (1) de carbono do $G(V_C)$, onde pode se ver a formação de um lóbulo, como apresentado na Figura-4.8.

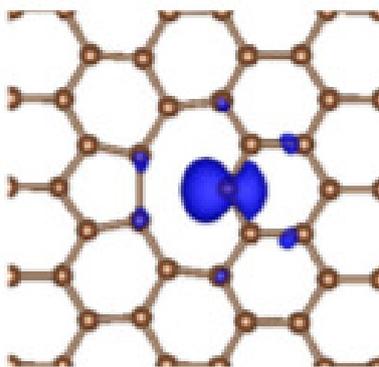


Figura 4.8: Densidade líquida de spin no $G(V_C)$, do trabalho de Faccio *et al.*[50].

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 quando os dois sistemas são colocados em contato. Nesse sentido, afim de determinar se a redução no momento magnético total do $G(V_C)$, de $1,64 \mu_B$ para o seu valor de $1,28 \mu_B$, devido a interação do $G(V_C)$ com o substrato a-HfO₂, pode ter origem na transferência de carga, utilizou-se a Análise Bader [52, 53] na interface $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$.

Por meio da Análise 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 carga presente nos átomos do $G(V_C)$ e do a-HfO₂ *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, o $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$ na sua geometria de equilíbrio.

Este tipo de análise pode ser representada pela seguinte equação:

$$\rho_{trans} \equiv \sum_{i=1}^N \rho_i^{depois} - \sum_{i=1}^N \rho_i^{antes} . \quad (4.3)$$

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).

O resultado obtido por meio de Análise Bader, utilizando a Equação-4.3 para o sistema $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$, indica uma transferência inexpressiva de carga da monocamada de grafeno com defeito de vacância para o substrato a-HfO₂.

Dessa forma, como não se pode registrar transferência de carga que justificasse a redução do momento magnético total, é possível que a mudança estrutural do $G(V_C)$ decorrente da formação da interface seja a fonte da redução do momento magnético. A corrugação na folha de grafeno com vacância, após a adsorção ao a-HfO₂ têm média de apenas $0,09 \text{ \AA}$. Entretanto, posiciona o átomo (1) à $0,33 \text{ \AA}$ acima do plano grafênico e isto pode ser o responsável pela redução do momento magnético. Há trabalhos que já registraram a redução do momento magnético à medida que o átomo (1) era "retirado" de seu plano, já que isto modifica a ocupação dos estados eletrônicos do $G(V_C)$. Por exemplo, o trabalho de Paz *et al.*[28], que registraram a diminuição do momento magnético do $G(V_C)$ isolado, à medida que o átomo (1) era propositalmente suspenso do plano que pertencia. Ugeda *et al.*[33], num estudo de $G(V_C)$ em superfície de Pt(111), registrou a extinção do momento magnético após a formação da interface.

Afim de compreender o comportamento das propriedades magnéticas, estruturais e eletrônicas do grafeno adsorvido no óxido de háfnio, foi concebida uma nova heteroestrutura, resultado da adsorção de uma folha de grafeno com monovacância de carbono à superfície do a-HfO₂. Entretanto, o óxido agora tem um defeito de vacância de oxigênio (V_O) na sua superfície, e assim a estrutura será representada por a-HfO₂(V_O). Os defeitos de vacância, como discutidos anteriormente neste trabalho, são inerentes ao processo de síntese de materiais tanto para o grafeno quanto para os substratos [54, 55]. Nesta pesquisa, a vacância no óxido foi concebida retirando-se propositalmente um átomo de oxigênio posicionado na sua superfície, com o objetivo de determinar como acontece a interação entre os defeitos de cada subsuperfície que compoem a interface, a Figura-4.9 apresenta a estrutura em sua geometria de equilíbrio.

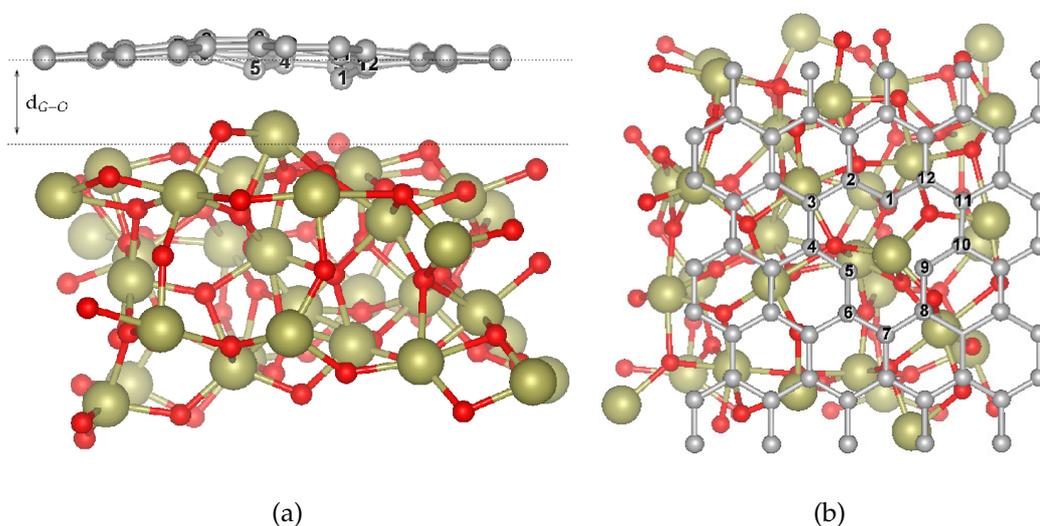


Figura 4.9: Estrutura atômica otimizada do sistema G(V_C)/a-HfO₂(V_O): (a) vista superior, (b) vista de perfil. As esferas cinza, marrom e vermelha representam as espécies atômicas C, Hf e O, respectivamente.

A distância de equilíbrio entre o G(V_C) e o a-HfO₂(V_O), após a otimização estrutural é 3,5 % menor que a distância medida para a interface G(V_C)/a-HfO₂. Além disso, a corrugação média do plano grafênico atinge 0,13 Å, similar ao encontrado por [15] para o G/a-HfO₂(V_O). Esta corrugação é 45 % maior que o da heteroestrutura G(V_C)/a-HfO₂, ou seja, aquela com o óxido de háfnio amorfo sem o defeito de vacância de oxigênio. Adicionalmente a esse evento, o átomo (1) do G(V_C) sai do plano grafênico -0,63 Å e, os átomos (5) e (9) também saem do plano, -0,37 Å e +0,42 Å, respectivamente, quando o G(V_C) é adsorvido em a-HfO₂(V_O).

Na Figura-4.9, pode-se ver a mudança estrutural decorrente desta adsorção. Dessa forma, os átomos de carbono (1) e (5) são posicionados a uma distância de 2,30 Å do mais alto átomo de háfnio do a-HfO₂(V_O), conforme sugere a Figura-4.9.

A estabilidade energética da formação da interface G(V_C)/a-HfO₂(V_O) também foi examinada através do cálculo da energia de interação, obtida a partir da seguinte expressão:

$$E_{int} = E[G(V_C)] + E[a-HfO_2(V_O)] - E[G(V_C)/a-HfO_2(V_O)], \quad (4.4)$$

na qual $E[G(V_C)/a-HfO_2(V_O)]$ é a energia total da heteroestrutura composta pela monocamada de grafeno com vacância sobre a superfície a-HfO₂(V_O), na geometria de equilíbrio do respectivo sistema. $E[G(V_C)]$, é a energia total da monocamada de grafeno com vacância em sua geometria de equilíbrio. $E[a-HfO_2(V_O)]$, é a energia total do a-HfO₂(V_O) isolado em sua geometria de equilíbrio.

De acordo com a Equação-4.4, $E_{int} = -58 \text{ meV}/\text{Å}^2$, sugerindo um processo exotérmico. Entretanto, este valor é duas vezes maior que o encontrado na formação da interface G(V_C)/a-HfO₂. Este resultado, sugere que não ocorre mais exclusivamente uma adsorção física como anteriormente e, que pode ter havido a formação de *ligações covalentes fracas* na região das vacâncias.

A distância de 2,30 Å entre os átomos de carbono e háfnio, na região da vacância, é da mesma magnitude do comprimento da ligação covalente que forma Hf-C (o *Carbeto de Háfnio*) avaliada experimentalmente em 2,32 Å, o que junto com a maior energia de interação do sistema, reforça a perspectiva de formação de *ligações covalentes fracas* na região das vacâncias.

Tabela 4.3: Energias e propriedades magnéticas otimizadas: E_{int} é a energia de interação (por área da interface) e μ_{tot} é o momento magnético em cada caso.

	G(V _C)/a-HfO ₂	G(V _C)/a-HfO ₂ (V _O)
E_{int}	- 27 meV/Å ²	- 58 meV/Å ²
μ_{tot}	1,28 μ_B	0,00 μ_B

Os resultados apresentados na Tabela-4.3, resumem os impactos da vacância de oxigênio produzida na superfície do a-HfO₂, sobre a interface formada com o G(V_C), comparada com a interface formada com o óxido amorfo sem defeito de vacância. Ainda, deve-se destacar, que houve a extinção do momento magnético total quando se formou a interface G(V_C)/a-HfO₂(V_O).

Essa configuração de defeitos de vacância no sistema $G(V_C)/a\text{-HfO}_2(V_O)$ ainda implica em momento magnético nulo, diferentemente do resultado do sistema $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$, onde o momento magnético determinado foi de $1,28 \mu_B$. Afim de melhor compreender a extinção do momento magnético, determinou se também a densidade de estados com as contribuições de spins *up* e *down*, do $G(V_C)$ antes e depois da adsorção à superfície do $a\text{-HfO}_2(V_O)$.

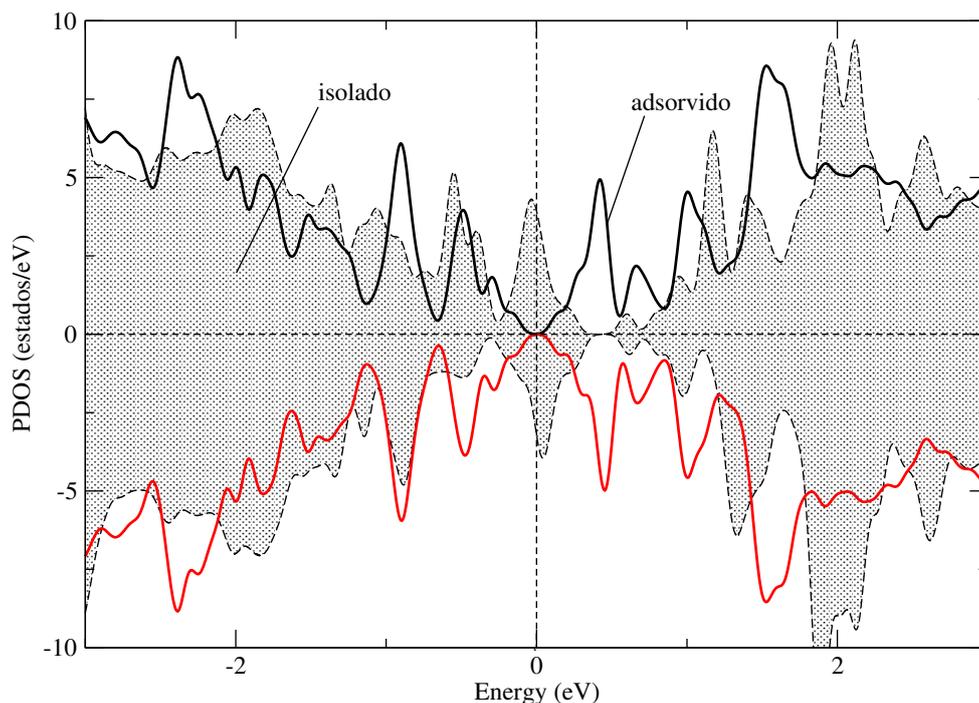


Figura 4.10: PDOS do $G(V_C)$ antes e após a formação da interface com $a\text{-HfO}_2(V_O)$: A região sombreada (antes da formação da interface) com suas contribuições de spins *up* e *down* e, as linhas preta e vermelha representando o spins *up* e *down* respectivamente, após a formação da interface com o $a\text{-HfO}_2(V_O)$. O nível de Fermi está na origem.

Analisando-se a densidade de estados apresentada na Figura-4.10, confirma-se a extinção do momento magnético quando da adsorção do $G(V_C)$ ao óxido de háfnio amorfo com vacância de oxigênio na superfície $a\text{-HfO}_2(V_O)$. Este resultado pode ser justificado com base na formação da *ligação covalente fraca* entre Hf-C que supre a carência de elétrons deixado no $G(V_C)$, devido a formação da vacância de carbono.

O comportamento magnético induzido pela formação da interface também pode ser visualizado junto a estrutura atômica do $G(V_C)/a\text{-HfO}_2(V_O)$, conforme é mostrado na Figura-4.11. Nesta figura, pode-se ver as contribuições dos spins *up* (azul) e *down* (rosa) que resultam no momento magnético nulo do $G(V_C)/a\text{-HfO}_2(V_O)$, diferentemente da Figura-4.7 da heteroestrutura formada com o óxido sem defeito ($G(V_C)/a\text{-HfO}_2$), onde o spin *up* (azul) nos átomos em torno da vacância implicavam

em $1,28 \mu_B$ de momento magnético total.

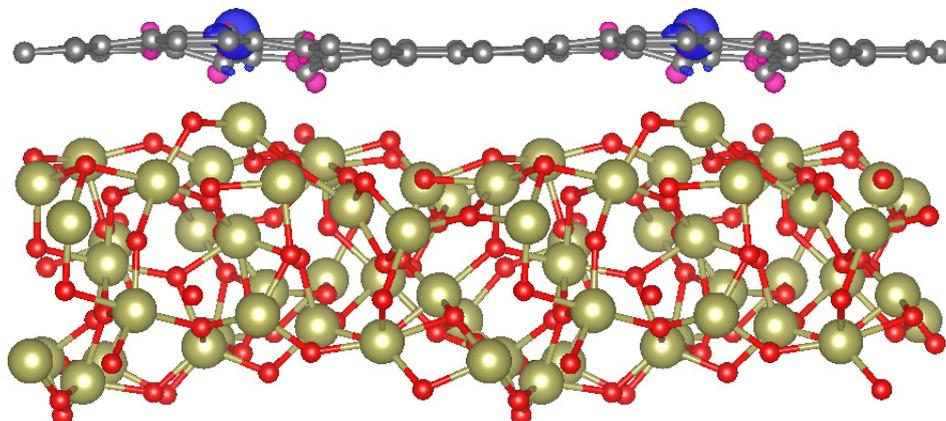


Figura 4.11: Densidade líquida de spin com separação de spins up (azul) e $down$ (rosa) do $G(V_C)/a\text{-HfO}_2(V_O)$. O nível das isosuperfícies foi fixado em $0,001 \text{ \AA}^{-3}$

Determinou-se também, a densidade de estados do orbital p_z do átomo (1) do $G(V_C)$, antes e depois da formação da interface $G(V_C)/a\text{-HfO}_2(V_O)$, o resultado é apresentado na Figura-4.12.

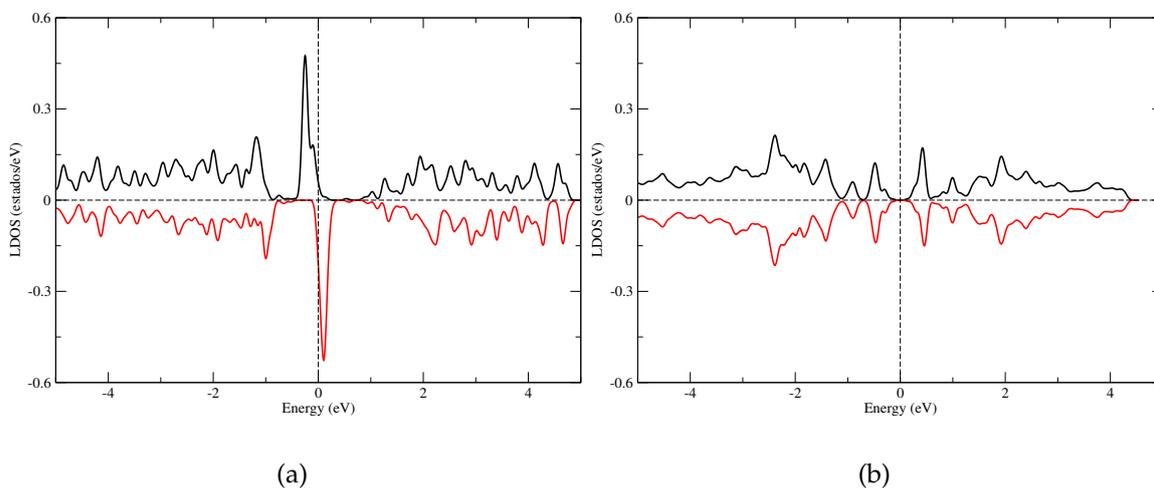


Figura 4.12: (a) LDOS do orbital p_z do átomo (1) do $G(V_C)$ isolado e, (b) LDOS do orbital p_z do átomo (1) do $G(V_C)/a\text{-HfO}_2(V_O)$.

Na Figura-4.12, pode-se observar a drástica mudança na densidade de estados do orbital p_z do átomo (1) do $G(V_C)$, após a adsorção ao $a\text{-HfO}_2(V_O)$, sugerindo que houve uma hibridização do orbital p_z do átomo (1) com o orbital d do mais alto átomo

de Hf do óxido, ou seja, a formação de uma *ligação covalente fraca* entre carbono e háfnio, Hf-C (*o Carbetto de Háfnio*), o mesmo efeito pôde ser observado para o átomo (5) do sistema $G(V_C)$.

Desse modo, a formação da interface deixa de ser caracterizada exclusivamente por uma adsorção física, mediada pela interação de van der Waals como visto anteriormente no caso do $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$. Temos também uma possível formação de *ligações covalentes fracas* na região das vacâncias, ligando o átomo de háfnio, onde foi feita a *vacância de oxigênio* no sistema $a\text{-HfO}_2(V_O)$, com os átomos de carbono vizinhos ao defeito de *vacância de carbono* do $G(V_C)$, dando origem a duas ligações covalentes.

Os resultados apresentados nesta seção, reforçam a sensibilidade das propriedades eletrônicas e magnéticas das estruturas baseadas em grafeno e $a\text{-HfO}_2$, diante das mudanças estruturais produzidas por defeitos de vacância, no próprio grafeno ou no substrato. Do ponto de vista eletrônico, a formação das interfaces $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$ e $G(V_C)/a\text{-HfO}_2(V_O)$ foram ambos processos exotérmicos, sendo o primeiro governado pela interação de van der Waals, com uma energia de adsorção de $-27 \text{ meV}/\text{Å}^2$. Entretanto, no segundo caso a formação da interface é caracterizada por uma energia de interação duas vezes maior. Além da contribuição de van der Waals medida anteriormente, tem-se também uma contribuição devido a uma possível formação de ligação covalente na interface.

No caso dos momentos magnéticos, para o $G(V_C)$ isolado determinou-se momento magnético total de $1,64 \mu_B$. No caso da formação da interface $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$, determinou-se um momento magnético igual a $1,28 \mu_B$ e, quando se considerou a interface $G(V_C)/a\text{-HfO}_2(V_O)$, o momento magnético total foi reduzido a zero.

4.3 Bicamada de grafeno com duas vacâncias no sítio α adsorvida na superfície do $a\text{-HfO}_2$.

As bicamadas de grafeno (BLG) também podem integrar dispositivos eletrônicos de alta performance como visto anteriormente no *Capítulo 1*. Na Figura-4.13 é mostrada a estrutura de uma bicamada de grafeno retangular, com empilhamento Bernal⁵, onde cada uma das camadas contém 60 átomos de carbono.

Defeitos de vacância também tem sido explorados em sistemas constituídos de bicamadas de grafeno, como por exemplo, nos trabalhos [31, 56], onde diferen-

⁵Há outras formas de empilhamento de planos grafênicos, como descrito anteriormente, mas esse é o mais naturalmente abundante e único utilizado neste trabalho de dissertação de mestrado.

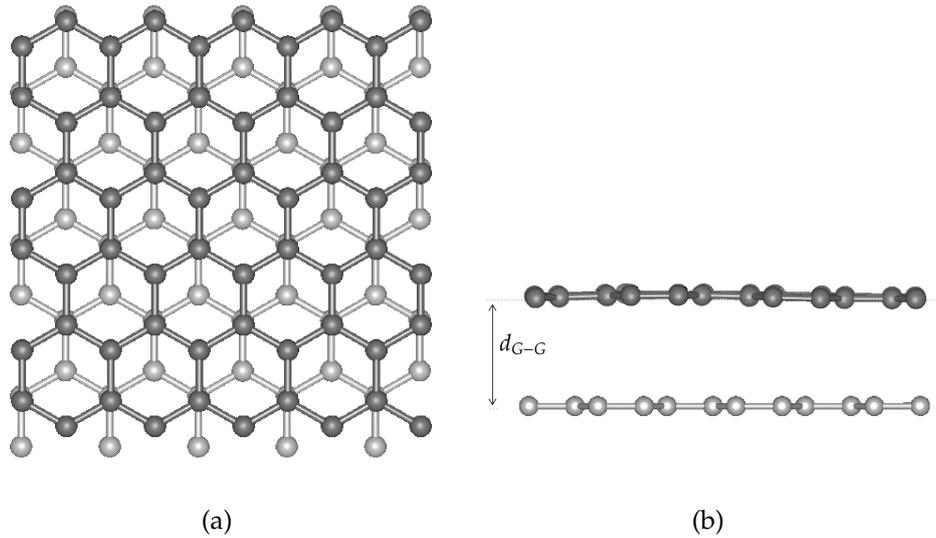


Figura 4.13: Estrutura atômica otimizada da BLG: (a) vista superior, (b) vista de perfil.

tes configurações de defeitos tentam elucidar a relação entre vacâncias e momento magnético induzido. Compreender os efeitos provocados pela presença de defeitos é fundamental para orientar possíveis aplicações de bicamadas de grafeno, já que os defeitos de vacância podem ter forte influência sobre as suas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas, podendo modificar o desempenho de dispositivos baseados nestes materiais.

Dessa forma nesta pesquisa, partindo de uma bicamada de grafeno, com empilhamento Bernal, foram produzidas duas vacâncias de carbono, uma em cada folha de grafeno, em átomos de um mesmo sítio α , conforme indicado na Figura-4.14. Por isso, essa configuração será chamada de BLG($2V_{C-\alpha}$).

A distância de equilíbrio entre os planos grafênicos, com defeitos de vacância após a otimização estrutural, é $d_{G-G} = (3,2 \pm 0,1) \text{ \AA}$, com alguma tolerância, em acordo com resultados experimentais que reportam $d_{G-G} = 3,34 \text{ \AA}$. Na geometria de equilíbrio da BLG sem defeitos, a distância entre primeiros vizinhos é de $1,42 \text{ \AA}$ e entre segundos vizinhos $2,46 \text{ \AA}$, assim como no grafeno pristino. Mas, devido a reconstrução estrutural em torno dos defeitos de vacância na BLG($2V_{C-\alpha}$), como sugerido na Figura-4.14, essas distâncias são modificadas. Por exemplo, a distância entre os átomos (5) e (9) atinge $d_{5-9} = 2,19 \text{ \AA}$. Na Tabela-4.4 encontram-se os valores d_{i-j} , da folha inferior e superior da BLG($2V_{C-\alpha}$).

Destaca-se ainda, que as vacâncias produzidas induzem um momento magnético total de $3,22 \mu_B$. Utilizando-se a Análise Bader [52], determinou-se que as contribuições ao momento magnético total induzido são de $1,59 \mu_B$ para a folha

inferior e $1,63 \mu_B$ para a folha superior da BLG($2V_{C-\alpha}$).

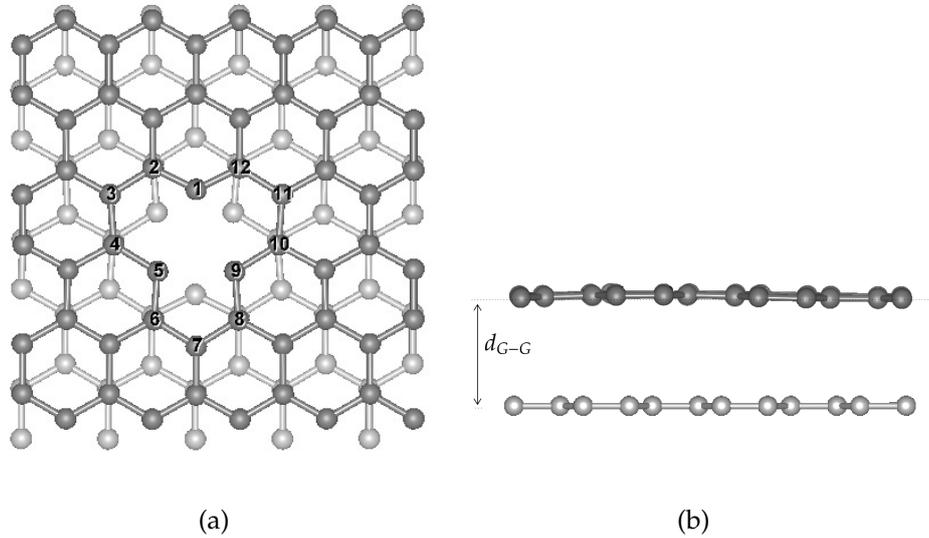


Figura 4.14: Estrutura atômica otimizada BLG($2V_{C-\alpha}$): (a) vista superior, (b) vista de perfil.

Para analisar a estabilidade energética da BLG($2V_{C-\alpha}$), calculou-se a energia de formação das vacâncias⁶ de carbono na bicamada pristina de acordo com a seguinte expressão:

$$E_f^{vac} = E[BLG(2V_{C-\alpha})] - E[BLG] + 2\mu[C], \quad (4.5)$$

na qual $E[BLG(2V_{C-\alpha})]$ é a energia total da BLG com vacância do tipo α , $E[BLG]$ a energia total da BLG pristina e $\mu[C]$ é o potencial químico do carbono (considerado como a energia total por átomo do grafeno pristino).

De acordo com a Equação-4.5, E_f^{vac} representa o custo energético necessário para formar duas vacâncias de carbono na BLG pristina. Nesse caso, $E_f^{vac} = 15,7$ eV em concordância com resultados publicados em [29].

Há grande interesse em compreender os efeitos provocados pela presença de diferentes substratos nas propriedades eletrônicas, estruturais ou magnéticas de bicamada de grafeno, necessários para orientar possíveis aplicações de BLG em dispositivos nanoestruturados. Por exemplo, Tang, Xiaohui *et al.*[34] investigaram o impacto nas propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas de multicamadas de grafeno adsorvidas em superfícies de HfO_2 e Al_2O_3 . Os resultados indicaram

⁶O estado AFM (*antiferromagnético*) também foi simulado mas é energeticamente desfavorável, já que a E_f^{vac} é 0,79 eV maior que para o estado FM (*ferromagnético*).

que a interação com o substrato sacrifica as qualidades eletrônicas da primeira folha de grafeno. Entretanto, preserva a qualidades das folhas adicionais. Além disso, também reportam que a energia de adsorção aumenta quando se usa mais camadas de grafeno.

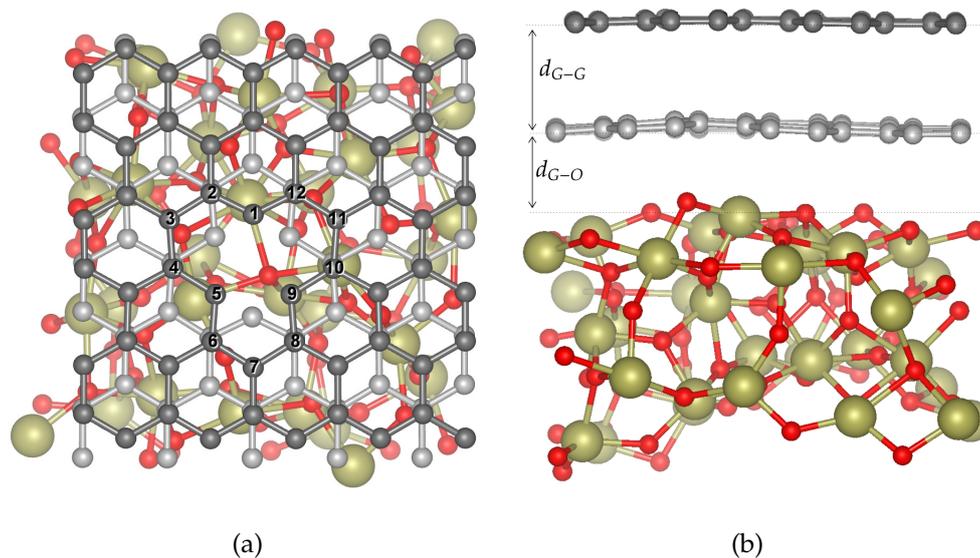


Figura 4.15: Estrutura atômica otimizada do sistema $BLG(2V_{C-\alpha})/a\text{-HfO}_2$: (a) vista superior, (b) vista de perfil. As esferas cinza, marrom e vermelha representam as espécies atômicas C, Hf e O, respectivamente.

Dessa forma, com o objetivo de entender a interação na interface formada pela bicamada de grafeno com defeitos de vacância $BLG(2V_{C-\alpha})$, quando adsorvida na superfície do $a\text{-HfO}_2$, foi concebida uma nova heteroestrutura a $BLG(2V_{C-\alpha})/a\text{-HfO}_2$ e, uma nova otimização estrutural e eletrônica foi efetuada. Na Figura-4.15 é mostrada a estrutura otimizada em sua geometria de equilíbrio.

Analisando-se a Figura-4.15, nota-se que a folha inferior da $BLG(2V_{C-\alpha})$, quando adsorvida em óxido de háfnio amorfo, apresenta maior corrugação. A corrugação na folha inferior é de $0,07 \text{ \AA}$, já a folha superior tem corrugação de $0,04 \text{ \AA}$, um valor 43 % menor. A maior corrugação da folha inferior decorre da sua maior proximidade com o $a\text{-HfO}_2$. Assim, a interação de van der Waals da folha inferior de grafeno com o substrato é mais expressiva.

A distância medida da folha inferior de grafeno com vacância ao óxido de háfnio amorfo é $d_{G-O} = (3,0 \pm 0,4) \text{ \AA}$, assim como a distância entre as folhas é $d_{G-G} = (3,2 \pm 0,1) \text{ \AA}$. A folha superior está a $6,2 \text{ \AA}$ do $a\text{-HfO}_2$. Na Tabela-4.4, são mostradas as distâncias entre primeiros e segundos vizinhos d_{i-j} da $BLG(2V_{C-\alpha})$ antes e depois da adsorção em $a\text{-HfO}_2$.

Dos dados da Tabela-4.4, pode-se aferir que não há mudança significativa a registrar sobre os d_{i-j} . Assim, a mudança estrutural mais significativa observada na BLG($2V_{C-\alpha}$) após a adsorção ao a-HfO₂, é a corrugação da folha inferior, como pode ser observado na Figura-4.15. Deve-se ainda destacar, que o átomo (1) da folha inferior, desloca-se verticalmente do plano a que pertence, de uma quantidade de 0,22 Å, enquanto o átomo (1) da folha superior desloca-se verticalmente 0,08 Å, em relação a média do plano.

Tabela 4.4: Propriedades estruturais otimizadas. d_{i-j} são as distâncias entre os átomos de carbono indicadas nas figuras. d_{G-O} é a distância média grafeno-substrato e d_{G-G} é a distância média grafeno-grafeno.

	BLG($2V_{C-\alpha}$) (Å)		BLG($2V_{C-\alpha}$)/a-HfO ₂ (Å)	
	<i>down layer</i>	<i>up layer</i>	<i>down layer</i>	<i>up layer</i>
d_{G-G}	(3,2 ± 0,1)		(3,2 ± 0,1)	
d_{G-O}	-		(3,0 ± 0,4)	
d_{1-2}	1,37	1,37	1,37	1,37
d_{2-3}	1,42	1,42	1,42	1,42
d_{3-4}	1,44	1,43	1,44	1,44
d_{4-5}	1,45	1,45	1,46	1,45
d_{5-6}	1,39	1,39	1,39	1,39
d_{6-7}	1,41	1,41	1,41	1,41
d_{7-8}	1,41	1,41	1,41	1,41
d_{8-9}	1,39	1,39	1,38	1,39
d_{9-10}	1,45	1,45	1,45	1,45
d_{10-11}	1,43	1,43	1,44	1,44
d_{11-12}	1,42	1,42	1,42	1,42
d_{12-1}	1,37	1,37	1,37	1,37
d_{1-5}	2,58	2,58	2,58	2,58
d_{1-9}	2,58	2,58	2,59	2,58
d_{5-9}	2,19	2,19	2,17	2,19

A estabilidade energética e as propriedades magnéticas também foram investigadas. Os resultados são resumidas na Tabela-4.5. A estabilidade energética da adsorção da BLG($2V_{C-\alpha}$) à superfície do a-HfO₂ foi examinada através do cálculo da energia de adsorção, obtida a partir da seguinte expressão:

$$E_{ads} = E[BLG(2V_{C-\alpha})] + E[a-HfO_2] - E[BLG(2V_{C-\alpha})/a-HfO_2], \quad (4.6)$$

na qual $E[BLG(2V_{C-\alpha})/a-HfO_2]$ é a energia total da heteroestrutura composta pela bicamada de grafeno com vacância do tipo α adsorvida à superfície do a-HfO₂ na geometria de equilíbrio do respectivo sistema. $E[BLG(2V_{C-\alpha})]$ é a energia total da BLG(2V_{C- α) em sua geometria de equilíbrio. $E[a-HfO_2]$ é a energia total do a-HfO₂ isolado em sua geometria de equilíbrio.}

Tabela 4.5: Energias e propriedades magnéticas otimizadas: E_{ads} é a energia de adsorção (por área da interface) e μ_{tot} é o momento magnético total para o sistema isolado e adsorvido no a-HfO₂.

	BLG(2V _{C-α)}	BLG(2V _{C-α)/HfO₂}
E_{ads}	–	- 32 meV/Å ²
μ_{tot}	3,22 μ_B	3,00 μ_B

A partir da Equação-4.6, a energia de adsorção da BLG(2V_{C- α)/a-HfO₂ foi calculada, sendo o valor encontrado igual a - 32 meV/Å² e, a adsorção que forma a interface é novamente um processo exotérmico, como aconteceu com a formação da interface G(V_C)/a-HfO₂, onde foi encontrado - 27 meV/Å². Assim, a energia de adsorção fornece um modo para a interpretação das mediações na interface. Por exemplo, no caso da BLG(2V_{C- α), a energia de adsorção ao substrato é 18,5 % maior que o valor encontrado para o G(V_C). Desta forma, pode-se interpretar que a adsorção aumenta quando se acrescenta mais uma camada de G(V_C) ao sistema G(V_C)/a-HfO₂. Uma interpretação assim foi obtida por Tang, Xiaohui *et al.*[34] em um trabalho experimental com multicamadas de grafeno e a-HfO₂.}}

Na Tabela-4.5 também se observa que houve uma redução de cerca de 7 % no momento magnético total após a adsorção da BLG(2V_{C- α) ao a-HfO₂. Entretanto, a redução do momento magnético por folha da BLG(2V_{C- α), foi de 9,5 % na folha inferior e de 4,9 % na folha superior, reforçando a perspectiva da maior interação de van der Waals da folha inferior com o substrato amorfo de óxido de háfnio.}}

Afim de determinar se a transferência de carga pode ter contribuído para a redução do momento magnético da BLG(2V_{C- α), após a sua adsorção ao a-HfO₂, utilizou-se a Análise Bader, como definido anteriormente (ver Equação-4.3), mas o resultado obtido por meio da Análise Bader para o sistema BLG(2V_{C- α)/a-HfO₂, revela que a transferência de carga total entre o substrato e a bicamada de grafeno é de apenas (0,035 e).}}

A densidade orbital de estados também foi determinada. Na Figura-4.16 é apresentada-se a DOS com as contribuições de spins *up* e *down*, da BLG($2V_{C-\alpha}$), antes da adsorção e a projeção do DOS para a BLG($2V_{C-\alpha}$), depois da adsorção ao substrato de a-HfO₂.

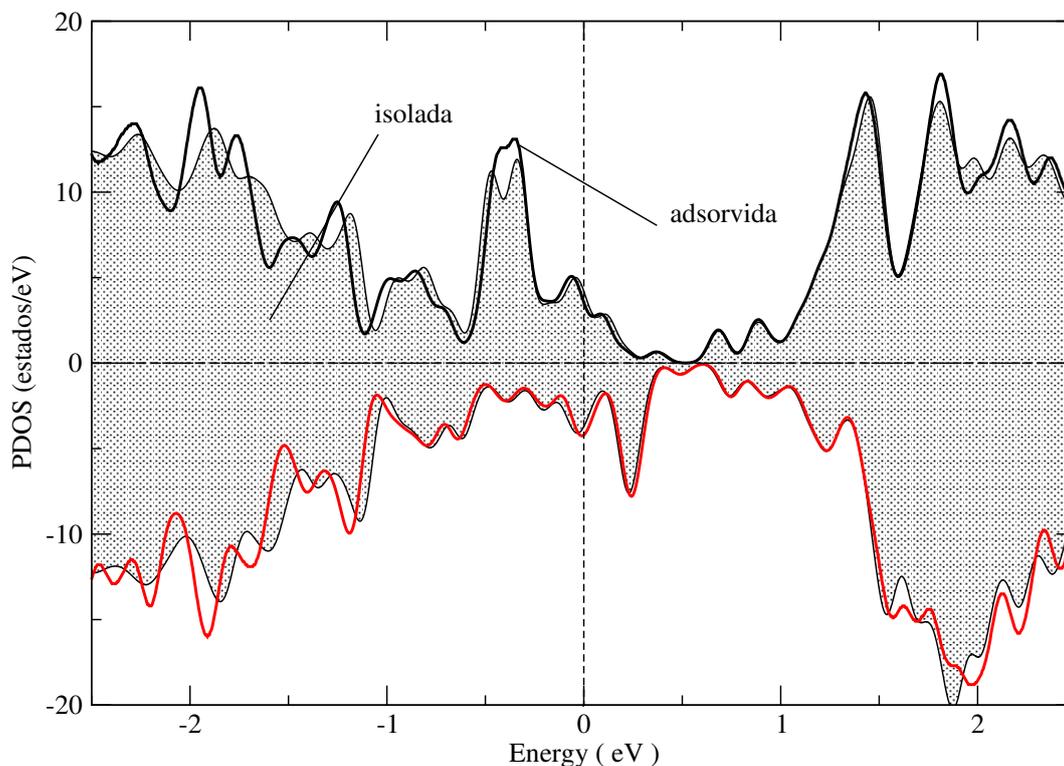


Figura 4.16: PDOS da BLG($2V_{C-\alpha}$) antes e após a adsorção em a-HfO₂: A região sombreada (antes da adsorção) com suas contribuições de spins *up* e *down* e, as linhas preta e vermelha representando os spins *up* e *down* respectivamente, após a adsorção ao a-HfO₂. O nível de Fermi está na origem.

As curvas da DOS para o sistema BLG($2V_{C-\alpha}$), antes e após a adsorção ao a-HfO₂ são muito semelhantes, principalmente próximo ao nível de Fermi. A diferença entre eles estando associada à redução em 7 % do momento magnético total.

A seguir, na Figura-4.17, pode-se visualizar o momento magnético junto a heteroestrutura BLG($2V_{C-\alpha}$)/a-HfO₂. Nela também é possível visualizar a densidade líquida de spins em cada folha da BLG($2V_{C-\alpha}$). Os momentos magnéticos induzidos por defeito de vacância de carbono produzido na folha inferior e superior, valem $1,44 \mu_B$ e $1,56 \mu_B$ respectivamente.

Como a transferência de carga obtida pela Equação-4.3 não é suficiente para justificar a redução do momento magnético da BLG($2V_{C-\alpha}$), após a sua adsorção em a-HfO₂, é possível que a deformação estrutural, decorrente da adsorção, possa ter contribuído para a redução do momento na folha inferior da BLG($2V_{C-\alpha}$). A corru-

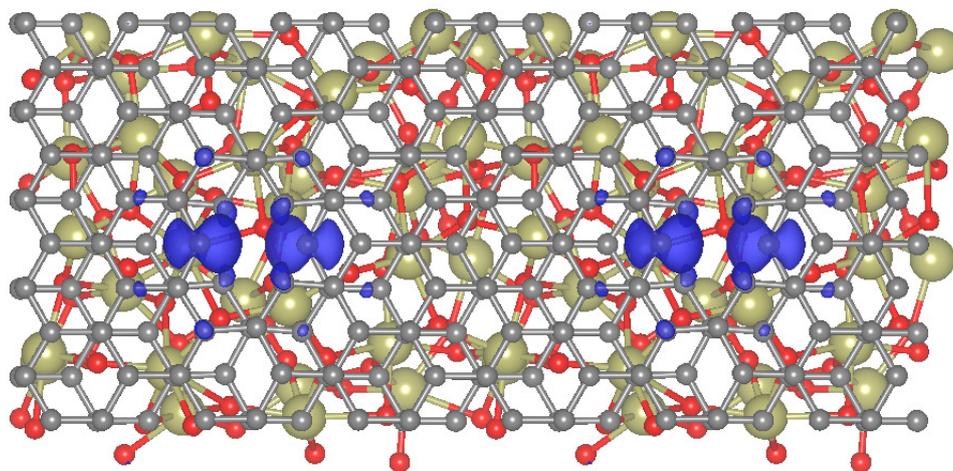


Figura 4.17: Vista superior da densidade líquida de spin com as contribuições majoritárias de spins up (azul) nas folhas da $BLG(2V_{C-\alpha})$ quando adsorvida na superfície do $a\text{-HfO}_2$. O nível das isosuperfícies foi fixado em $0,01 \text{ \AA}^{-3}$

gação dos planos grafênicos são decorrentes do processo de adsorção à superfícies amorfas e podem modificar, entre outras, as propriedades magnéticas do grafeno. A corrugação em materiais bidimensionais quando adsorvidos em substratos amorfos já foi observado. Como por exemplo nos trabalhos [17, 57]. Então, conclui-se que este efeito de corrugação é inerente à formação da interface, levando o material bidimensional a "acompanhar" a geometria da superfície do substrato.

Aqui neste estudo, com bicamada de grafeno, a maior interação entre a folha inferior da $BLG(2V_{C-\alpha})$ e o $a\text{-HfO}_2$, produz maior corrugação nesta folha. Assim, a posição do átomo (1) da folha inferior foi determinada, sendo $0,22 \text{ \AA}$ fora da média do plano. Entretanto, a folha superior da $BLG(2V_{C-\alpha})$ interage fracamente com o substrato, gerando, para a folha superior, uma corrugação 43 % menor que a medida na folha inferior. Dessa forma, o átomo (1) da folha superior é posicionado a apenas $0,08 \text{ \AA}$ acima da média de seu plano grafênico.

Nesse sentido, a redução do momento magnético total pode estar associada a essa mudança estrutural na formação da interface $BLG(2V_{C-\alpha})/a\text{-HfO}_2$, que tem como principal efeito posicionar o átomo (1) de carbono da folha inferior da $BLG(2V_{C-\alpha})$ fora de seu plano. Este comportamento já foi descrito anteriormente em outros trabalhos, como por exemplo [28, 33]. Vale também observar, que houve redução do momento magnético quando foi formada a interface $G(V_C)/a\text{-HfO}_2$ na seção anterior, se comparada a $G(V_C)$ isolada. Naquele caso, em 22 % , devendo-se ressaltar que o átomo (1) da $G(V_C)$ saia do plano $0,33 \text{ \AA}$, um valor 50 % maior que o medido aqui

para o mesmo átomo (1) na primeira folha.

4.4 Bicamada de grafeno com monovacância no sítio β da camada superior em a-HfO₂.

Os defeitos de vacância tem sido explorados em sistemas constituídos de bicamadas de grafeno como reportado nos trabalhos [31, 56]. Nestes trabalhos, diferentes configurações no arranjo do grafeno tentam elucidar a relação entre os defeitos de vacâncias e momento magnético. Como a ocupação dos estados eletrônicos é sensível à mudanças na estrutura geométrica de monocamada/bicamada de grafeno, há inúmeras formas de se produzir configurações de defeitos e assim fazer medidas do momento magnético, como acontece também nos trabalhos de Faccio *et al.*[30, 50].

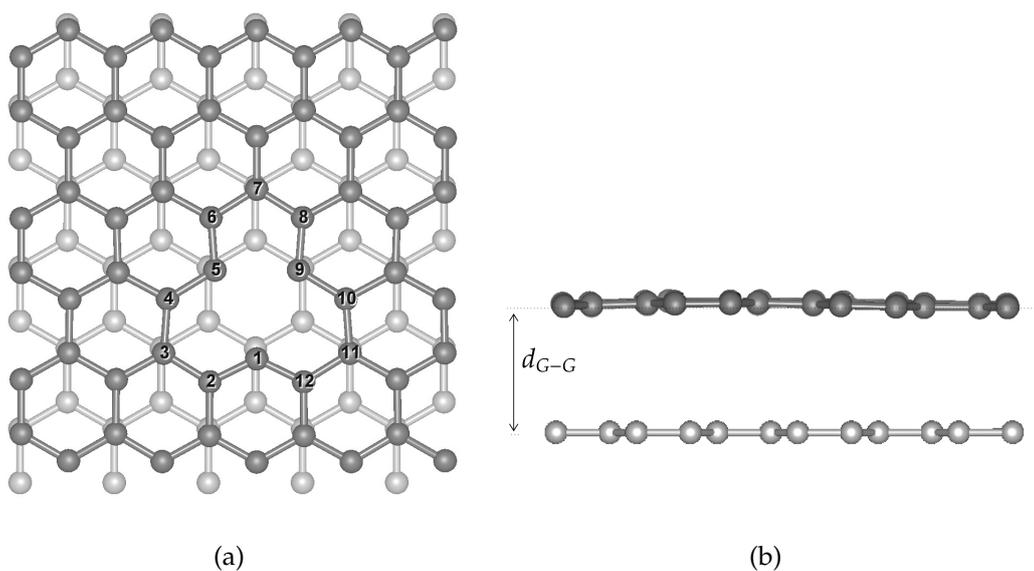


Figura 4.18: Estrutura atômica otimizada da BLG($V_{C-\beta}$): (a) vista do topo, (b) vista de perfil.

Desta forma, nessa pesquisa uma diferente configuração de defeito é examinada. Partindo-se de uma bicamada de grafeno com empilhamento Bernal, idêntica a da Figura-4.13 com parâmetro de rede otimizado de 2,46 Å, produziu-se uma monovacância de carbono na folha superior. Retirando-se um átomo do sítio β . A folha inferior permanecendo inalterada, ou seja, pristina. Doravante essa configuração será chamada BLG($V_{C-\beta}$), e é apresentada na Figura-4.18.

A distância de equilíbrio entre os planos grafênicos da BLG($V_{C-\beta}$), após a otimização estrutural, é $d_{G-G} = (3, 2 \pm 0, 1) \text{ \AA}$ e, as distâncias entre primeiros e segundos vizinhos na folha superior são modificadas devido ao defeito de vacância produzido na BLG($V_{C-\beta}$), como pode ser visto na Figura-4.18. A reconstrução estrutural, em torno do defeito de vacância, modifica as distâncias d_{i-j} , especialmente d_{5-9} , que é reduzido de 2,46 \AA para 2,18 \AA , como se pode ver na Tabela-4.6.

As distâncias entre primeiros e segundos vizinhos da folha superior são modificadas, assim como aconteceu nas seções anteriores, para a monocamada com defeito de vacância G(V_C) e também para a bicamada com um defeito de vacância em cada folha BLG($2V_{C-\alpha}$). Adicionalmente na folha inferior da BLG($V_{C-\beta}$), aquela sem defeitos, as distâncias entre primeiros e segundos vizinhos permanecem a mesma do grafeno prístino.

Para analisar a estabilidade energética da bicamada de grafeno com uma monovacância no sítio β , calculou-se a energia de formação de uma vacância de carbono na bicamada de grafeno, de acordo com a seguinte expressão:

$$E_f^{vac} = E[BLG(V_{C-\beta})] - E[BLG] + \mu[C], \quad (4.7)$$

na qual $E[BLG(V_{C-\beta})]$ é a energia total da BLG com uma monovacância no sítio β , $E[BLG]$ a energia total da BLG prístina e $\mu[C]$ é o potencial químico do carbono (considerado como a energia total por átomo do grafeno prístino).

De acordo com a Equação-4.7, E_f^{vac} representa o custo energético necessário para formar uma monovacância de carbono na BLG. O custo para se formar uma monovacância na BLG($V_{C-\beta}$) é de 7,8 eV em concordância com outros resultados da literatura [28, 29, 50].

Destaca-se ainda, que a monovacância produzida no sítio β da BLG induz um momento magnético total de 1,78 μ_B . Este valor, está em acordo com outros resultados encontrados na literatura [27, 31].

A necessidade de um substrato na confecção de dispositivos ou simplesmente a síntese de bicamadas já foi explorada anteriormente neste trabalho. Assim, afim de investigar a interação entre a superfície do a-HfO₂ e a nova configuração de defeito de vacância produzida na BLG, a BLG($V_{C-\beta}$) é adsorvida em a-HfO₂. A nova heteroestrutura assim formada será chamada de BLG($V_{C-\beta}$)/a-HfO₂. Na Figura-4.19 é apresentada a estrutura otimizada em sua geometria de equilíbrio. A folha inferior da BLG($V_{C-\beta}$), quando adsorvida em a-HfO₂, apresenta corrugação de 0,09 \AA , já a

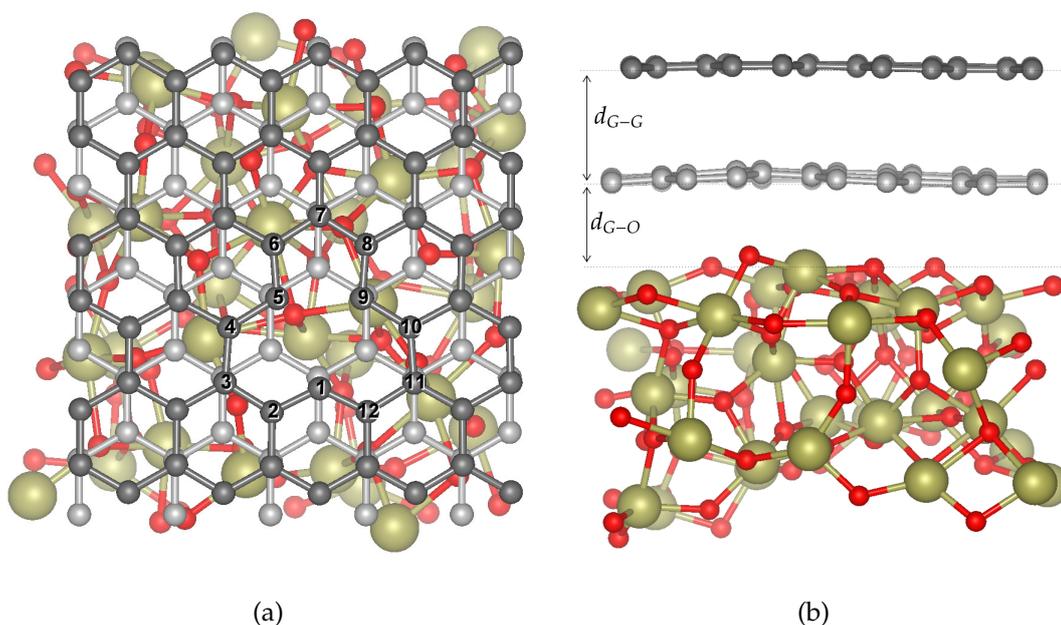


Figura 4.19: Estrutura atômica otimizada do sistema $BLG(V_{C-\beta})/a\text{-HfO}_2$: (a) vista superior, (b) vista de perfil. As esferas cinza, marrom e vermelha representam as espécies atômicas C, Hf e O, respectivamente.

folha superior tem corrugação de $0,04 \text{ \AA}$, em concordância com o resultado obtido anteriormente para a heteroestrutura $BLG(2V_{C-\alpha})/a\text{-HfO}_2$.

Desta forma, pode-se inferir que a corrugação é fruto da adsorção à superfície amorfa do óxido de háfnio, como reportado em [57]. Em outras palavras, independente da existência ou não de defeitos na folha inferior da bicamada de grafeno adsorvida, a corrugação estará sempre presente.

Na Tabela-4.6 é mostrada uma caracterização estrutural da folha superior da $BLG(V_{C-\beta})$, aquela onde foi feita a vacância de carbono, antes e depois da adsorção ao $a\text{-HfO}_2$. Deve-se destacar ainda, que a adsorção não muda a distância entre primeiros e segundos vizinhos, em torno do defeito de vacância de carbono da $BLG(V_{C-\beta})$, como se pode aferir pelos resultados de d_{i-j} apresentados na Tabela-4.6. Efeito similar aconteceu anteriormente nesta pesquisa, os d_{i-j} foram preservados quando houve adsorção da $G(V_C)$ e também da $BLG(2V_{C-\alpha})$ em $a\text{-HfO}_2$. Observa-se também que a corrugação das folhas de grafeno é a mais significativa mudança estrutural produzida pela adsorção ao óxido.

A estabilidade energética da BLG com vacância no sítio β adsorvida na superfície $a\text{-HfO}_2$ também foi examinada através do cálculo da energia de adsorção, obtida a partir da seguinte expressão:

Tabela 4.6: Propriedades estruturais otimizadas da $BLG(V_{C-\beta})$ antes e após a adsorção em a-HfO₂: d_{i-j} são as distâncias entre os átomos de carbono da folha superior, indicados nas figuras. d_{G-O} é a distância média grafeno-substrato e d_{G-G} é a distância média grafeno-grafeno.

	BLG($V_{C-\beta}$) (Å)	BLG($V_{C-\beta}$)/a-HfO₂ (Å)
d_{G-G}	(3,2 ± 0,1)	(3,2 ± 0,1)
d_{G-O}	-	(3,0 ± 0,4)
d_{1-2}	1,37	1,37
d_{2-3}	1,42	1,42
d_{3-4}	1,43	1,43
d_{4-5}	1,45	1,45
d_{5-6}	1,39	1,39
d_{6-7}	1,41	1,41
d_{7-8}	1,41	1,41
d_{8-9}	1,39	1,39
d_{9-10}	1,45	1,45
d_{10-11}	1,43	1,43
d_{11-12}	1,42	1,42
d_{12-1}	1,37	1,37
d_{1-5}	2,58	2,58
d_{1-9}	2,58	2,58
d_{5-9}	2,18	2,19

$$E_{ads} = E[BLG(V_{C-\beta})] + E[a-HfO_2] - E[BLG(V_{C-\beta})/a-HfO_2], \quad (4.8)$$

na qual $E[BLG(V_{C-\beta})/a-HfO_2]$ é a energia total da heteroestrutura composta pela bicamada de grafeno com vacância do tipo β sobre a superfície a-HfO₂ na geometria de equilíbrio do respectivo sistema. $E[BLG(V_{C-\beta})]$ é a energia total da bicamada de grafeno com vacância do tipo β em sua geometria de equilíbrio. $E[a-HfO_2]$ é a energia total do a-HfO₂ isolado em sua geometria de equilíbrio.

O resultado obtido para a energia de adsorção, utilizando-se a Equação-4.8, foi de - 36 meV/Å² e, aponta que a adsorção de BLG com vacância na folha superior também é um processo exotérmico. Na Seção anterior, a energia de adsorção da BLG($2V_{C-\alpha}$) ao substrato foi de - 32 meV/Å². Na Tabela-4.7, são apresentados além

da energia de adsorção, os momentos magnéticos da $BLG(V_{C-\beta})$ antes e depois da adsorção no $a\text{-HfO}_2$.

Tabela 4.7: Energias e propriedades magnéticas otimizadas dos sistemas da $BLG(V_{C-\beta})$ e $BLG(V_{C-\beta})/a\text{-HfO}_2$: E_{ads} é a energia de adsorção (por área da interface) e μ_{tot} é o momento magnético total das estruturas $BLG(V_{C-\beta})$ e $BLG(V_{C-\beta})/a\text{-HfO}_2$.

	$BLG(V_{C-\beta})$	$BLG(V_{C-\beta})/a\text{-HfO}_2$
E_{ads}	–	- 36 meV/Å ²
μ_{tot}	1,78 μ_B	1,74 μ_B

Estudou-se também o momento magnético da $BLG(V_{C-\beta})/a\text{-HfO}_2$, e calculou-se a DOS, que é apresentada na Figura-4.20. Após a adsorção da $BLG(V_{C-\beta})$ ao substrato do $a\text{-HfO}_2$, o momento magnético foi medido em 1,74 μ_B , uma diferença de apenas 2 % se comparado ao momento magnético da $BLG(V_{C-\beta})$ isolada.

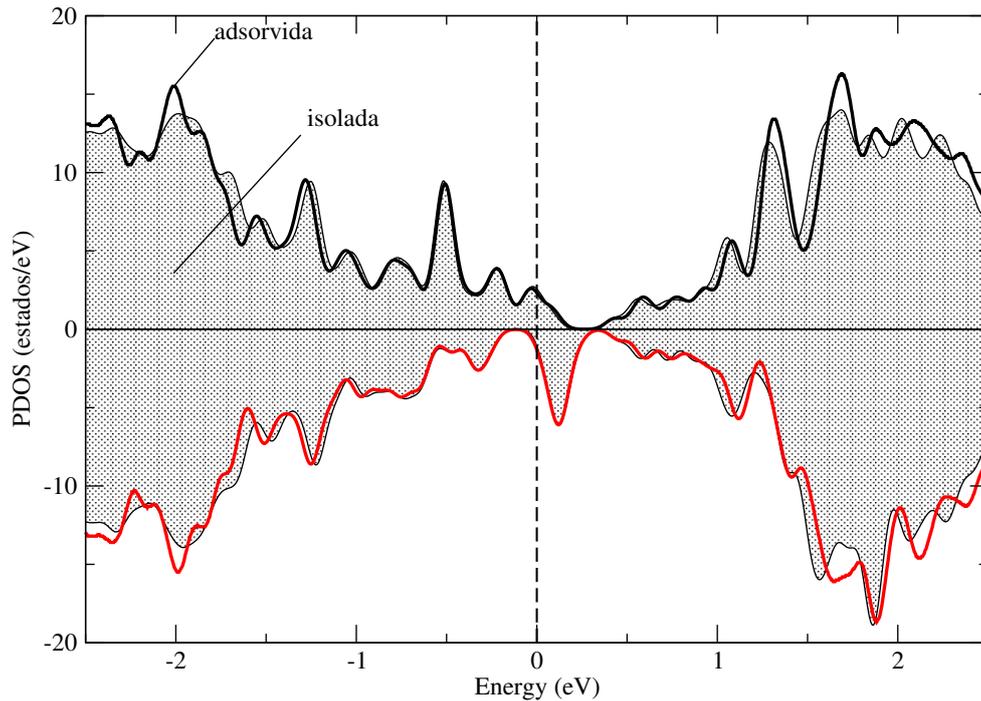


Figura 4.20: PDOS da $BLG(V_{C-\beta})$ antes e após a adsorção em $a\text{-HfO}_2$: A região sombreada (antes da adsorção) com suas contribuições de spin *up* e *down* e, as linhas preta e vermelha representando o spin *up* e *down* respectivamente, após a adsorção ao $a\text{-HfO}_2$. O nível de Fermi está na origem.

Como se pode observar na Figura-4.20, há grande semelhança na ocupação dos estados próximo ao nível de Fermi, reforçando que não há mudança significativa

do momento magnético antes e depois da adsorção da bicamada de grafeno com vacância do tipo β ao substrato do a-HfO₂. Como visto na seção anterior, quando se realizou a adsorção da BLG(2V_{C- α}) à superfície do a-HfO₂ também houve uma redução do momento magnético na folha superior, naquele caso em 4,9 %. Assim, os momentos magnéticos registrados para as folhas superiores, em ambos os casos, na BLG(V_{C- β}) e BLG(2V_{C- α}) não são muito modificados pela presença do substrato. Este resultado, pode ser associado a menor interação de van der Waals das folhas superiores das bicamadas de grafeno com o a-HfO₂.

O momento magnético também pode ser visualizado junto a estrutura atômica da BLG(V_{C- β})/a-HfO₂. Na Figura-4.21 pode se ver a configuração de spins *up* (azul) associada ao momento magnético de 1,74 μ_B por defeito de vacância de carbono produzida na folha superior da BLG(V_{C- β}).

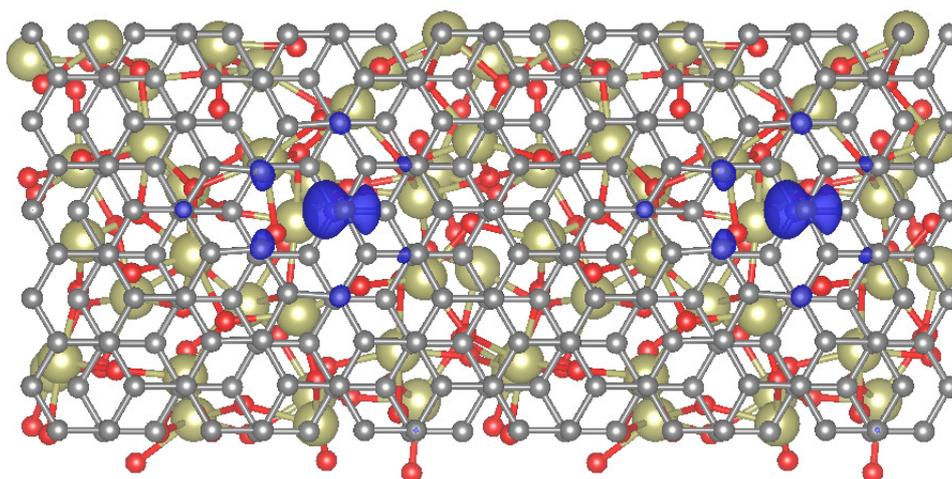


Figura 4.21: Vista superior da densidade líquida de spin do sistema BLG(V_{C- β})/a-HfO₂ com as contribuições majoritárias de spin *up* (azul). O nível das isosuperfícies foi fixado em 0,01 \AA^{-3}

A densidade de spin líquida nos átomos na região em torno do defeito de vacância tem a mesma configuração encontrada anteriormente para os outros sistemas considerados, estando concentrada majoritariamente no átomo (1) de carbono da folha com defeito de vacância, onde pode se ver a formação de um lóbulo, resultado semelhante é encontrado para o grafeno com monovacância no trabalho de Faccio *et al.*[50].

Com base nos resultados obtidos nessa pesquisa, para a formação das interfaces entre BLG com vacâncias nos sítios α e β e o a-HfO₂, pode-se concluir que a adsorção de BLG(V_C) em superfície de a-HfO₂ é um processo exotérmico, com energias de

adsorção da ordem de $-30 \text{ meV}/\text{Å}^2$, sendo o processo mediado pela interação de van der Waals, o que implica em uma distância interfacial de equilíbrio de $3,0 \text{ Å}$ entre a folha de grafeno e o substrato de a-HfO₂, independente da configuração de defeitos considerada. Do mesmo modo, as distâncias de equilíbrio entre as folhas de grafeno das BLG(V_C) foram determinadas em $3,2 \text{ Å}$, antes e depois da adsorção, para ambas as configurações de defeitos.

Os resultados obtidos para os sistemas BLG(2V_{C-α})/a-HfO₂ e BLG(V_{C-β})/a-HfO₂ sugerem haver uma relação entre os momentos magnéticos e a deformação estrutural, decorrente da formação da interface. Para visualizar essa possível relação, as características estruturais de cada sistema são resumidas na Tabela-4.8, onde também são apresentadas as variações observadas para os momentos magnéticos.

Tabela 4.8: Propriedades estruturais e magnéticas da BLG(2V_{C-α})/a-HfO₂ e BLG(V_{C-β})/a-HfO₂. $\Delta z[\text{G}]$ é a corrugação da folha de grafeno (G) em cada caso, $\Delta z[\text{C}\# (1)]$ é a medida da saída do átomo (1) de carbono do seu plano grafênico em cada caso e $\Delta\mu/\mu_{tot}$ é a redução percentual do momento magnético em cada folha de grafeno.

Estrutura »	BLG(2V _{C-α})/a-HfO ₂		BLG(V _{C-β})/a-HfO ₂	
	<i>down layer</i>	<i>up layer</i>	<i>down layer</i>	<i>up layer</i>
$\Delta z[\text{G}] (\text{Å})$	0,07	0,04	0,09	0,04
$\Delta z [\text{C}\# (1)] (\text{Å})$	0,22	0,08	0,00	0,08
$\Delta\mu/\mu_{tot} (\%)$	9,4	4,9	0,0	2,0

Observando-se os resultados apresentados na Tabela-4.8 pode-se inferir que a corrugação ($\Delta z[\text{G}]$) tem a característica de ser sempre menor ($\sim 50\%$) na folha superior da BLG, o que pode ser justificado pela menor interação de van der Waals entre ela e o substrato. Além disso, o átomo (1) de carbono, aquele que não tem a ligação reconstruída após a formação da vacância, sai do plano da folha por um valor ($\Delta z [\text{C}\# (1)]$) sempre acima da média em z da posição de todos os átomos da folha. Quando ele sai mais da folha registrou-se a maior redução de momento magnético ($\Delta\mu/\mu_{tot}$) para o sistema formado para a BLG(V_C) após a adsorção em a-HfO₂.

Dessa forma, os resultados apresentados sugerem que as propriedades estruturais e os momentos magnéticos, quando existirem, nas folhas superiores de bicamadas de grafeno adsorvidas em a-HfO₂, são melhores preservadas do que as propriedades da folha inferior, que interage mais com o substrato. De outra forma, a partir dos resultados obtidos por DFT, nesse trabalho de pesquisa, pode-se inferir

que considerando-se dois sistemas, o primeiro formado com grafeno (G) e o segundo formado por bicamada de grafeno (BLG) após a formação da interface desses sistemas com $\alpha\text{-HfO}_2$, as propriedades estruturais e eletrônicas da folha superior de grafeno do segundo sistema estarão melhores preservadas que as do primeiro sistema, esse resultado já foi obtido experimentalmente em [34].

Capítulo 5

Conclusões

Nesse trabalho foram utilizados cálculos de primeiros princípios, baseado em DFT, para investigar monocamada/bicamada de grafeno isoladas e também as interfaces obtidas quando se considerou os sistemas formados por monocamada/bicamada de grafeno e α -HfO₂. Defeitos de vacâncias de carbono e defeito de vacância de oxigênio também foram considerados nas folhas de grafeno e na superfície do α -HfO₂, respectivamente. Os resultados obtidos indicaram que os defeitos estruturais intrínsecos quebram a simetria de rede do grafeno e da bicamada de grafeno, alterando as suas propriedades eletrônicas, o que pôde ser verificado pelo surgimento de estados localizados próximos ao nível de Fermi, resultado em acordo com outros trabalhos disponíveis na literatura.

Esta pesquisa, também apresenta novas informações quando se considera as interfaces formadas com monocamada/bicamada de grafeno e o α -HfO₂. A interação com o substrato também modifica as propriedades estruturais dos sistemas grafênicos e os resultados obtidos revelaram que também podem haver mudanças nas propriedades eletrônicas decorrentes dessa interação.

De forma geral, esse trabalho investigou como as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de monocamada/bicamada de grafeno podem ser afetadas se considerados concomitantemente os defeitos de vacância e a presença do substrato de α -HfO₂. Desse modo, pôde-se concluir em síntese que:

- A distância média de equilíbrio entre a folha de grafeno interfacial e o α -HfO₂ foi determinada em $(3,0 \pm 0,5)$ Å e a distância média de equilíbrio entre as folhas de grafeno, no caso das bicamadas, foi determinada em $(3,2 \pm 0,1)$ Å. A distância entre primeiros vizinhos, que na estrutura otimizada do grafeno é de 1,42 Å, nos átomos em torno do defeito de vacância de carbono na monocamada/bicamada

de grafeno, varia desde 1,37 Å até 1,45 Å. Do mesmo modo, a distância entre segundo vizinhos, que na estrutura otimizada do grafeno é de 2,46 Å, também é modificada devido ao defeito de vacância, variando de 2,18 Å até 2,62 Å. Esses resultados estando em bom acordo com os encontrados na literatura [28, 29, 51].

- A adsorção de monocamada/bicamada de grafeno em a-HfO₂ é caracterizada por uma pequena corrugação, sendo a corrugação da segunda folha, quando se considerou a adsorção de bicamadas de grafeno, em média 50 % menor, o que pode ser justificado pela menor interação da segunda folha da bicamada com o a-HfO₂.
- As energias de interação calculadas revelaram que a formação das interfaces entre monocamada/bicamada de grafeno e o a-HfO₂ é um processo exotérmico, independente das configurações de defeitos de vacância de carbono examinados nessa pesquisa. As interações são sempre mediada por van der Waals, ou seja, uma adsorção física [15] com energias de adsorção variando entre - 27 e - 36 meV/Å².
- A formação da interface G(V_C)/a-HfO₂(V_O), onde também se considerou defeito de vacância de oxigênio, foi o sistema onde se determinou a maior energia de interação (- 58 meV/Å²), resultado da presença de ligações covalentes combinadas à interação de van der Waals.
- O momento magnético dos sistemas considerados, se apresentou sensível a configuração dos defeitos na folha de grafeno ou no a-HfO₂, os resultados para as quatro interfaces investigadas, revelaram que:
 - Houve uma redução do momento magnético total do G(V_C), após a formação da interface G(V_C)/a-HfO₂, em cerca de 22 %.
 - A interface G(V_C)/a-HfO₂(V_O) é não-magnética.
 - O sistema BLG(2V_{C-α})/a-HfO₂ tem momento magnético total cerca de 7 % menor se comparado a BLG(2V_{C-α}) isolada.
 - O momento magnético total do sistema sistema BLG(V_{C-β})/a-HfO₂ é apenas 2 % menor que o da BLG(V_{C-β}) isolada.

Referências Bibliográficas

- [1] Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197 (2005).
- [3] Geim, A. K. *et al.* The rise of graphene. *Nature materials* **6**, 183 (2007).
- [4] Wang, H. *et al.* Graphene frequency multipliers. *Electron Device Letters, IEEE* **30**, 547 (2009).
- [5] Zhang, Y. *et al.* Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature* **459**, 820 (2009).
- [6] Fallahazad, B. *et al.* Dielectric thickness dependence of carrier mobility in graphene with HfO₂ top dielectric. *Applied Physics Letters* **97**, 123105 (2010).
- [7] Liao, L. *et al.* Top-gated graphene nanoribbon transistors with ultrathin high-k dielectrics. *Nano Letters* **10**, 1917 (2010).
- [8] Dev, P. *et al.* Substrate effects: Disappearance of adsorbate-induced magnetism in graphene. *Physical Review B* **89**, 035404 (2014).
- [9] Kuroda *et al.* Optimal thickness for charge transfer in multilayer graphene electrodes. *Physical Review Applied* **1**, 014005 (2014).
- [10] Lukosius, M. *et al.* Direct growth of HfO₂ on graphene by CVD. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **33**, 01A110 (2015).
- [11] Matyba, P. *et al.* Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices. *ACS Nano* **4**, 637 (2010).
- [12] Ganapathi, K. L. *et al.* Optimization of HfO₂ films for high transconductance back gated graphene transistors. *Applied Physics Letters* **103**, 073105 (2013).

- [13] Alles, H. *et al.* Atomic layer deposition of HfO₂ on graphene from HfCl₄ and H₂O. *Central European Journal of Physics* **9**, 319 (2011).
- [14] Song, S. M. *et al.* Investigation of interaction between graphene and dielectrics. *Nanotechnology* **21**, 335706 (2010).
- [15] Scopel, W. L. *et al.* Graphene on amorphous HfO₂ surface: An *ab initio* investigation. *Physical Review B* **87**, 165307 (2013).
- [16] Rostami, M. *et al.* Magnetization of bilayer graphene with interplay between monovacancy in each layer. *Journal of Applied Physics* **114**, 084313 (2013).
- [17] Miwa, R. H. *et al.* Doping of graphene adsorbed on the a-SiO₂ surface. *Applied Physics Letters* **99**, 163108 (2011).
- [18] Momma, K. *et al.* VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272 (2011).
- [19] Abergel, D. *et al.* Properties of graphene: a theoretical perspective. *Advances in Physics* **59**, 261 (2010).
- [20] Castro Neto, A. *et al.* The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [21] Björkman, T. *et al.* van der waals bonding in layered compounds from advanced density-functional first-principles calculations. *Physical Review Letters* **108**, 235502 (2012).
- [22] Bernal, J. The structure of graphite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **749** (1924).
- [23] Luican, A. *et al.* Single-layer behavior and its breakdown in twisted graphene layers. *Physical Review Letters* **106**, 126802 (2011).
- [24] Novoselov, K. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics* **83**, 837 (2011).
- [25] Rakhmanov, A. *et al.* Instabilities of the AA-stacked graphene bilayer. *Physical Review Letters* **109**, 206801 (2012).
- [26] Palacios, J. J. *et al.* Vacancy-induced magnetism in graphene and graphene ribbons. *Physical Review B* **77**, 195428 (2008).

- [27] Faccio, R. *et al.* Magnetism induced by single carbon vacancies in a three-dimensional graphitic network. *Physical Review B* **77**, 035416 (2008).
- [28] Paz, W. S. *et al.* On the connection between structural distortion and magnetism in graphene with a single vacancy. *Solid State Communications* **175**, 71 (2013).
- [29] El-Barbary, A. A. *et al.* Structure and energetics of the vacancy in graphite. *Physical Review B* **68**, 144107 (2003).
- [30] Faccio, R. *et al.* Electronic and structural distortions in graphene induced by carbon vacancies and boron doping. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 18961 (2010).
- [31] Palacios, J. J. *et al.* Critical analysis of vacancy-induced magnetism in monolayer and bilayer graphene. *Physical Review B* **85**, 245443 (2012).
- [32] Han, W. *et al.* Graphene spintronics. *Nature Nanotechnology* **9**, 794 (2014).
- [33] Ugeda, M. M. *et al.* Point defects on graphene on metals. *Physical Review Letters* **107**, 116803 (2011).
- [34] Tang, X. *et al.* Using top graphene layer as sacrificial protection during dielectric atomic layer deposition. *arXiv preprint arXiv:1403.3787* (2014).
- [35] Born, M. *et al.* Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927).
- [36] Fock, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik* **61**, 126 (1930).
- [37] Parr, R. G. *et al.* *Density-Functional Theory of atoms and molecules* (Oxford university press, 1989).
- [38] Hohenberg, P. *et al.* Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [39] Kohn, W. *et al.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [40] Perdew, J. P. *et al.* Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).
- [41] Hasegawa, M. *et al.* Semiempirical approach to the energetics of interlayer binding in graphite. *Physical Review B* **70**, 205431 (2004).

- [42] Ortmann, F. *et al.* Semiempirical van der waals correction to the density functional description of solids and molecular structures. *Physical Review B* **73**, 205101 (2006).
- [43] Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry* **27**, 1787 (2006).
- [44] Phillips, J. *et al.* New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review B* **116**, 287 (1959).
- [45] Kaxiras, E. *Atomic and electronic structure of solids* (Cambridge University Press, 2003).
- [46] Giannozzi, P. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
- [47] Monkhorst, H. *et al.* Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **13**, 5188 (1976).
- [48] Scopel, W. L. *et al.* Amorphous HfO₂ and Hf_{1-x}Si_xO via a melt-and-quench scheme using ab initio molecular dynamics. *Physical Review B* **77**, 172101 (2008).
- [49] Kresse, G. *et al.* Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **54**, 11169 (1996).
- [50] Faccio, R. *et al.* Magnetism in multivacancy graphene systems. *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 375304 (2012).
- [51] Kamiya, K. *et al.* Energetics and electronic structure of graphene adsorbed on HfO₂ (111): Density functional theory calculations. *Physical Review B* **83**, 153413 (2011).
- [52] Bader, R. F. *Atoms in molecules* (Wiley Online Library, 1990).
- [53] Tang, W., *et al.* A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 084204 (2009).
- [54] Guha, S. *et al.* Oxygen vacancies in high dielectric constant oxide-semiconductor films. *Physical Review Letters* **98**, 196101 (2007).

- [55] Walsh, S. *et al.* Process-dependent defects in Si/HfO₂/Mo gate oxide heterostructures. *Applied Physics Letters* **90**, 052901 (2007).
- [56] Sangkook, C. *et al.* Monovacancy-induced magnetism in graphene bilayers. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 235220 (2008).
- [57] Ishigami, M. *et al.* Atomic structure of graphene on SiO₂. *Nano Letters* **7**, 1643 (2007).