Estudo teórico das propriedades de nitreto de boro hexagonal e grafeno: resposta dielétrica, empilhamento e estrutura eletrônica

Matheus Josué de Souza Matos

Orientador: Mário S. C. Mazzoni

Tese de Doutorado

Matheus J. S. Matos (UFMG)

Sumário

- Introdução
 - Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
 - Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 Grafeno/hBN
- 💿 Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- Considerações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

UF**M**G

naa

Sumário

- Introdução
 - Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
 - Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 Grafeno/hBN
- Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial Introducão
 - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- Considerações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

-

• • • • • • • • • • • •

UF**M**G

Sac

Sumário

- Introdução
 - Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
 - Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 - Grafeno/hBN
- 📀 Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

4) Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- Considerações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

-

• • • • • • • • • • • • • •

Sumário

- Introdução
 - Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
 - Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 - Grafeno/hBN
- 📀 Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- Considerações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

Sumário

- Introdução
 - Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
 - Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 - Grafeno/hBN
- 📀 Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- S Considerações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

UF**M**G

Sac

Sumário

Introdução

- Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
- Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 Grafeno/hBN
- 💿 Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- 5 Considerações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

Grafeno



- O grafeno é caracterizado estruturalmente como uma camada de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal na qual cada átomo faz ligações químicas com hibridização do tipo sp² com três vizinhos.
- Foi isolado por esfoliação mecânica em 2004 por Andre Geim e Konstantino Novoselov (prêmio Nobel de 2010);
- "for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"
- Desde então, passou a ser o centro das atenções no campo da nanotecnologia, incentivando, ainda, o estudo de outros materiais bidimensionais, como hBN, dissulfeto de molibdênio, entre outros.

Grafeno



- O grafeno é caracterizado estruturalmente como uma camada de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal na qual cada átomo faz ligações químicas com hibridização do tipo sp² com três vizinhos.
- Foi isolado por esfoliação mecânica em 2004 por Andre Geim e Konstantino Novoselov (prêmio Nobel de 2010);
- "for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"
- Desde então, passou a ser o centro das atenções no campo da nanotecnologia, incentivando, ainda, o estudo de outros materiais bidimensionais, como hBN, dissulfeto de molibdênio, entre outros.

Introdução Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

Grafeno



- O grafeno é caracterizado estruturalmente como uma camada de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal na qual cada átomo faz ligações químicas com hibridização do tipo sp² com três vizinhos.
- Foi isolado por esfoliação mecânica em 2004 por Andre Geim e Konstantino Novoselov (prêmio Nobel de 2010);
- "for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"
- Desde então, passou a ser o centro das atenções no campo da nanotecnologia, incentivando, ainda, o estudo de outros materiais bidimensionais, como hBN, dissulfeto de molibdênio, entre outros.

Grafeno, Bicamadas de Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

Introdução Grafeno e Nitreto de Boro Hevagonal

Vetores de rede no espaço real e recíproco:

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

Grafeno possui dispersão linear;

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) = \pm v_F |\mathbf{q}|$$

 Bicamada de grafeno com empilhamento AB possui dispersão quadrática;



Figura: Célula unitária da folha de grafeno ou hBN b1) no espaço real, b2) no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin os pontos de alta simetria marcados são: Γ , M, $K \in K'$

Grafeno, Bicamadas de Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

Vetores de rede no espaço real e recíproco:

$$\mathbf{a}_{1} = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right), \mathbf{a}_{2} = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)$$

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

• Grafeno possui dispersão linear;

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) = \pm \upsilon_F |\mathbf{q}|$$

 Bicamada de grafeno com empilhamento AB possui dispersão quadrática;



Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal Grafeno, Bicamadas de Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

Introdução

 Vetores de rede no espaço real e recíproco:

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

Grafeno possui dispersão linear;

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) = \pm \upsilon_F |\mathbf{q}|$$

- Grafeno e hBN possuem comportamentos eletrônicos diferentes;



Comparação entre a estrutura de banda do BN e do grafeno. Ref .: Ribeiro e Peres, Phys. Rev. B 83, 235312 (2011)

• • • • • • • •

Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal Grafeno, Bicamadas de Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

Introdução

 Vetores de rede no espaço real e recíproco:

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

Grafeno possui dispersão linear;

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) = \pm v_F |\mathbf{q}|$$

- Grafeno e hBN possuem comportamentos eletrônicos diferentes:
- Quebra de simetria entre as subredes A e B no hBN gera um gap de energia maior que 5 eV;



Comparação entre a estrutura de banda do BN e do grafeno. Ref .: Ribeiro e Peres, Phys. Rev. B 83, 235312 (2011)

Grafeno, Bicamadas de Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

Vetores de rede no espaço real e recíproco:

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

• Grafeno possui dispersão linear;

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) = \pm \upsilon_F |\mathbf{q}|$$

 Bicamada de grafeno com empilhamento AB possui dispersão quadrática;



• • • • • • • • •

Possíveis empilhamentos da Bicamada de Grafeno



Matheus J. S. Matos (UFMG)

Tese de Doutorado

8 de junho de 2014 6 / 64

UF**M**G

90

Possíveis empilhamentos da Bicamada de Grafeno: bicamadas com rotação

- Empilhamentos com rotação geram os padrões de Moiré;
- Eles são formados quando duas cópias de um padrão periódico são superpostas com um certo ângulo de rotação;
- É possível determinar um conjunto de ângulos de rotação e de vetores primitivos da rede que sejam comensuráveis usando a condição que a rotação entre as camadas leve a um subconjunto de átomos coincidentes.

Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal Comensurabilidade de Camadas de Grafeno Giradas

Esquema de Lopes dos Santos et al. a

$$\begin{aligned} \mathbf{t}_{1} &= i\mathbf{a}_{1} + (i+1)\mathbf{a}_{2} \\ \mathbf{t}_{2} &= -(i+1)\mathbf{a}_{1} + (2i+1)\mathbf{a}_{2} \\ L &= |\mathbf{t}_{1}| &= \sqrt{3i^{2}+3i+1}a_{0} \\ a_{0} &\approx 2.46\mathring{A} \\ \cos\left(\theta_{i}\right) &= \frac{3i^{2}+3i+\frac{1}{2}}{3i^{2}+3i+1}, \\ N_{C} &= 4 \cdot \frac{|(\mathbf{t}_{1} \times \mathbf{t}_{2}) \cdot \hat{\mathbf{z}}|}{|(\mathbf{a}_{1} \times \mathbf{a}_{2}) \cdot \hat{\mathbf{z}}|} \\ N_{C} &= 4 \cdot (3i^{2}+3i+1) \quad (1) \\ i &= 0, 1, 2, \cdots \end{aligned}$$

^aLopes dos Santos et al, Phys. Rev. Lett., 99(25):256802, Dec 2007.



Figura: Caso replicado para a bicamada de grafeno para $i = 1, \theta = 21.79^\circ, L = 6.5\text{\AA}, N_C = 28. \text{ É possível verificar os padrões de Moiré como círculos formados pelos átomos das duas camadas de grafeno.$

• • • • • • • • • • • •

Comensurabilidade de Camadas de Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

• $\theta = 21.79^{\circ}$



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

Comensurabilidade de Camadas de Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

θ = 13.17°



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

- Nitreto de boro hexagonal ou hBN vem sendo bastante investigado como um promissor substrato para dispositivos eletrônicos baseados em carbono;¹²³
- Sua característica isolante e sua planaridade podem levar a dispositivos de grafeno/hBN com mobilidades muito elevadas;
- O hBN pode atuar como um substrato para o grafeno ou funcionar como agente protetor, desacoplando o grafeno das influências negativas do ambiente;
- Esses tipos de amostras têm sido manipuladas com crescente precisão e a física dos empilhamentos de nanoestruturas tipo camada tem demonstrado grandes avanços.
- Nesse contexto, torna-se interessante o estudo da associação desses materiais, como ocorre em heteroestruturas nas quais a folha de grafeno encontra-se depositada sobre um substrato de hBN com diversas orientações relativas.

• • • • • • • • • • • •

¹Decker et. al., Nano Letters, 11, 2291-2295, 2011

²Xue et. al. Nature Materials, 10, 282-285, 2011

³Dean et. al., Nature Nanotechnology, 5,722-726, 2010

- Nitreto de boro hexagonal ou hBN vem sendo bastante investigado como um promissor substrato para dispositivos eletrônicos baseados em carbono;
- Sua característica isolante e sua planaridade podem levar a dispositivos de grafeno/hBN com mobilidades muito elevadas;¹
- O hBN pode atuar como um substrato para o grafeno ou funcionar como agente protetor, desacoplando o grafeno das influências negativas do ambiente;
- Esses tipos de amostras têm sido manipuladas com crescente precisão e a física dos empilhamentos de nanoestruturas tipo camada tem demonstrado grandes avanços.
- Nesse contexto, torna-se interessante o estudo da associação desses materiais, como ocorre em heteroestruturas nas quais a folha de grafeno encontra-se depositada sobre um substrato de hBN com diversas orientações relativas.

¹Dean et. al., Nature Nanotechnology, 5,722-726, 2010

• • • • • • • • • • • •

- Nitreto de boro hexagonal ou hBN vem sendo bastante investigado como um promissor substrato para dispositivos eletrônicos baseados em carbono;
- Sua característica isolante e sua planaridade podem levar a dispositivos de grafeno/hBN com mobilidades muito elevadas;
- O hBN pode atuar como um substrato para o grafeno ou funcionar como agente protetor, desacoplando o grafeno das influências negativas do ambiente;^{1 2}
- Esses tipos de amostras têm sido manipuladas com crescente precisão e a física dos empilhamentos de nanoestruturas tipo camada tem demonstrado grandes avanços.
- Nesse contexto, torna-se interessante o estudo da associação desses materiais, como ocorre em heteroestruturas nas quais a folha de grafeno encontra-se depositada sobre um substrato de hBN com diversas orientações relativas.

¹Britnell et. al., Science, 335, 947-950, 2012.

²Ponomarenko et. al., Nature Physics, 7, 958-961, 2011.

Introdução Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

Heteroestruturas de Grafeno/hBN

- Nitreto de boro hexagonal ou hBN vem sendo bastante investigado como um promissor substrato para dispositivos eletrônicos baseados em carbono;
- Sua característica isolante e sua planaridade podem levar a dispositivos de grafeno/hBN com mobilidades muito elevadas;
- O hBN pode atuar como um substrato para o grafeno ou funcionar como agente protetor, desacoplando o grafeno das influências negativas do ambiente;
- Esses tipos de amostras têm sido manipuladas com crescente precisão e a física dos empilhamentos de nanoestruturas tipo camada tem demonstrado grandes avanços.
- Nesse contexto, torna-se interessante o estudo da associação desses materiais, como ocorre em heteroestruturas nas quais a folha de grafeno encontra-se depositada sobre um substrato de hBN com diversas orientações relativas.

(日)

- Nitreto de boro hexagonal ou hBN vem sendo bastante investigado como um promissor substrato para dispositivos eletrônicos baseados em carbono;
- Sua característica isolante e sua planaridade podem levar a dispositivos de grafeno/hBN com mobilidades muito elevadas;
- O hBN pode atuar como um substrato para o grafeno ou funcionar como agente protetor, desacoplando o grafeno das influências negativas do ambiente;
- Esses tipos de amostras têm sido manipuladas com crescente precisão e a física dos empilhamentos de nanoestruturas tipo camada tem demonstrado grandes avanços.
- Nesse contexto, torna-se interessante o estudo da associação desses materiais, como ocorre em heteroestruturas nas quais a folha de grafeno encontra-se depositada sobre um substrato de hBN com diversas orientações relativas.

(日)

U F **m** G

Sac

Introdução Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

Heteroestruturas de Grafeno/hBN







- Tempos três tipos de empilhamentos em heteroestruturas de grafeno/hBN;
- Empilhamento AA, e duas variações do empilhamento AB, denominadas ABB e ABN;
- Temos também os casos com rotação;

Matheus J. S. Matos (UFMG)

Introdução Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

Heteroestruturas de Grafeno/hBN





Dean et. al., Nature 497, 598-602



- Tempos três tipos de empilhamentos em heteroestruturas de grafeno/hBN;
- Empilhamento AA, e duas variações do empilhamento AB, denominadas ABB e ABN;
- Temos também os casos com rotação;

Matheus J. S. Matos (UFMG)

Introduccio Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal Heteroestruturas de Grafeno/hBN: Estrutura Eletrônica



- Empilhamento AA, ABB e ABN: abertura de gap (quebra de simetria de subrede);
- Átomos de carbono experimentam diferentes potenciais eletrostáticos devido a distribuição inomogênea de carga presente no hBN, tornando os átomos de carbono inequivalentes;

• • • • • • • • •

Grafeno e Nitreto de Boro Hexaeonal Heteroestruturas de Grafeno/hBN: Estrutura Eletrônica



- Para o caso com rotações, não existe nenhum gap induzido no grafeno em hBN;
- Átomos de carbono do grafeno têm a mesma probabilidade de ter um átomo de boro ou nitrogênio como primeiros vizinhos na camada de hBN, o que reestabelece a simetria da subrede.

ABN-13.2°

< 口 > < 同

Objetivos da Tese

- Estudamos o papel de defeitos pontuais no hBN na estabilidade energética e estrutura eletrônica das heteroestruturas grafeno/hBN quando o empilhamento apresenta ângulos relativos de rotação entre as camadas. Esse estudo insere-se no contexto de muitos trabalhos recentes que exploram as propriedades do hBN utilizando-o como substrato para o grafeno.
- Em colaboração com os grupos experimentais do Laboratório de Nanoscopia UHV do Professor Rogério M. Paniago e do Laboratório de Nanomateriais do professor Rodrigo G. Lacerda, estudamos propriedades estruturais e eletrônicas de bicamadas e multicamadas crescidas epitaxialmente por sublimação de um substrato de SiC.
- Finalmente, estudamos a resposta dielétrica anômala do hBN, observada em experimentos de microscopia de força elétrica realizados pelo professores Bernardo Neves e Camilla Oliveira

Objetivos da Tese

- Estudamos o papel de defeitos pontuais no hBN na estabilidade energética e estrutura eletrônica das heteroestruturas grafeno/hBN quando o empilhamento apresenta ângulos relativos de rotação entre as camadas. Esse estudo insere-se no contexto de muitos trabalhos recentes que exploram as propriedades do hBN utilizando-o como substrato para o grafeno.
- Em colaboração com os grupos experimentais do Laboratório de Nanoscopia UHV do Professor Rogério M. Paniago e do Laboratório de Nanomateriais do professor Rodrigo G. Lacerda, estudamos propriedades estruturais e eletrônicas de bicamadas e multicamadas crescidas epitaxialmente por sublimação de um substrato de SiC.
- Finalmente, estudamos a resposta dielétrica anômala do hBN, observada em experimentos de microscopia de força elétrica realizados pelo professores Bernardo Neves e Camilla Oliveira

Objetivos da Tese

- Estudamos o papel de defeitos pontuais no hBN na estabilidade energética e estrutura eletrônica das heteroestruturas grafeno/hBN quando o empilhamento apresenta ângulos relativos de rotação entre as camadas. Esse estudo insere-se no contexto de muitos trabalhos recentes que exploram as propriedades do hBN utilizando-o como substrato para o grafeno.
- Em colaboração com os grupos experimentais do Laboratório de Nanoscopia UHV do Professor Rogério M. Paniago e do Laboratório de Nanomateriais do professor Rodrigo G. Lacerda, estudamos propriedades estruturais e eletrônicas de bicamadas e multicamadas crescidas epitaxialmente por sublimação de um substrato de SiC.
- Finalmente, estudamos a resposta dielétrica anômala do hBN, observada em experimentos de microscopia de força elétrica realizados pelo professores Bernardo Neves e Camilla Oliveira

Sumário



• Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

• Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals

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

- 🧕 Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- Sonsiderações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

Mecânica Quântica e Nanoestruturas

A equação de Schroedinger dependente do tempo para um sistema composto de *N* elétrons e *M* núcleos é:

Introducão

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$
(2)

 com^1 :

$$\begin{split} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{i}^{2} - \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^{2} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{M} \sum_{\beta=1}^{M} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \\ &= \hat{T}_{e} + \hat{T}_{N} + \hat{V}_{e} + \hat{V}_{N} + \hat{V}_{Ne} \end{split}$$

- \hat{T}_e o operador de energia cinética eletrônica;
- \hat{T}_N o operador energia cinética nuclear e M_α a massa do núcleo α na posição \mathbf{R}_α ;
- \hat{V}_e o operador energia potencial repulsiva elétron-elétron;
- \hat{V}_N o operador energia potencial repulsiva núcleo-núcleo;
- \hat{V}_{Ne} o operador referente a atração elétron-núcleo.

¹O hamiltoniano em unidades atômicas $\hbar = |e| = m_e = 1$

• • • • • • • • • •

Introdução Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals Teoria do Funcional da Densidade - DFT

• Existem teorias nas quais a quantidade chave é a função de onda.

• No DFT o foco é na densidade eletrônica,

$$\Psi({\mathbf{r}_i}, {\mathbf{R}_\alpha}) \longrightarrow n(\mathbf{r}) \tag{3}$$

$$n(\mathbf{r}) = \int \Psi^* \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N-1}$$

Introducão. Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals Teoria do Funcional da Densidade - DFT

- Existem teorias nas quais a quantidade chave é a função de onda.
- No DFT o foco é na densidade eletrônica,

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) \longrightarrow n(\mathbf{r}) \tag{3}$$

$$n(\mathbf{r}) = \int \Psi^* \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N-1}$$

(Λ	١
ſ	+	J


Os teoremas do DFT

DFT é baseado em dois teoremas devido a Hohenberg e Kohn

Hohenberg-Kohn, Phys.Rev.B 136, 864 (1964)

Primeiro Teorema

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

1

$$v(\mathbf{r}) = v[n](\mathbf{r}). \tag{5}$$

Segundo Teorema

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

$$E_0[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \tag{6}$$

As Equações de Kohn-Sham

KS propuseram mapear (exatamente) o problema de muitos elétrons em um sistema auxiliar não interagente com a mesma densidade eletrônica,

• Pode-se escrever a energia como,

$$E[n] = T_s[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] + V[n],$$
Energia de troca-correlação:
não conhecemos um forma
exata de escrever esse termo.
(7)

(aproximações)

• e cada elétron se move em um potencial efetivo devido a todos os outros elétrons,



• As autofunções $\psi_i(\mathbf{r})$ são usadas na construção da densidade eletrônic $\mathbf{U} \in \mathbf{F} \cap \mathbf{G}$ $n(\mathbf{r}):$ Mathema J. S. Matos (UEMG) Tese de Doutorado 8 de junho de 2014 19/64

As Equações de Kohn-Sham

KS propuseram mapear (exatamente) o problema de muitos elétrons em um sistema auxiliar não interagente com a mesma densidade eletrônica,

• Pode-se escrever a energia como,

$$E[n] = T_s[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] + V[n],$$
Energia de troca-correlação:
(7)

Energia de troca-correlação: não conhecemos um forma exata de escrever esse termo. (aproximações)

• e cada elétron se move em um potencial efetivo devido a todos os outros elétrons,



• As autofunções $\psi_i(\mathbf{r})$ são usadas na construção da densidade eletrônic $\mathfrak{v}_{\mathbf{F}} \overset{\mathbf{m}}{\underset{n(\mathbf{r}):}{}} \mathbf{G}$

As Equações de Kohn-Sham

KS propuseram mapear (exatamente) o problema de muitos elétrons em um sistema auxiliar não interagente com a mesma densidade eletrônica,

• e cada elétron se move em um potencial efetivo devido a todos os outros elétrons,



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

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i} n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

• • • • • • • • • • • •

Aproximações da Energia de Troca-Correlação

Aproximações para E_{xc} :

• LDA - assume que *E_{xc}* depende somente do valor local de *n*. Considera-se então o sistema não homogênio de muitos corpos similar aos sistemas homogêneos de gás de elétrons interagentes.

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}d^3r,$$
(7)

• GGA - Em sistemas reais a densidade é não homogênea, ou seja, n(r) varia espacialmente.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3r.$$
(8)

Existem várias propostas para o funcional E^{GGA}_{xc}, os quais diferem apenas pelo modo de construção de f(n(**r**), ∇n(**r**)). Atualmente as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE), de Lee-Yang-Parr-Becke, de Perdew e Wang (PW), de Perdew e de Becke.

U F **M** G

Justification de van der Waals

 O estudo de sistemas do tipo camadas, como multicamadas de grafeno e heteroestruturas de grafeno/hBN exige uma descrição adequada das interações de vdW.

• • • • • • • • • • • •

U F *m* G

Interações de van der Waals

- Falha é atribuída a natureza de curto alcance do funcional de correlação das aproximações;
- No LDA a densidade de energia de correlação é simplesmente dado pela densidade de energia de um gás de elétrons homogêneo calculado para uma densidade local;
- Apenas regiões no espaço com densidades diferentes de zero contribuem para a energia de correlação;

• O método vdW-DF:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{nl}[n(\mathbf{r})], \qquad (9)$$

$$E_c^{nl}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \, n(\mathbf{r})\phi[n](\mathbf{r},\mathbf{r}')n(\mathbf{r}'), \tag{10}$$

8 de junho de 2014

21/64

onde $\phi[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ depende de |r - r'|, da densidade de carga $n(\mathbf{r})$ e seu gradiente $|\nabla n|$.

 O estudo de sistemas do tipo camadas, como multicamadas de grafeno e heteroestruturas de grafeno/hBN exige uma descrição adequada das interações de vdW.

Interações de van der Waals

- Falha é atribuída a natureza de curto alcance do funcional de correlação das aproximações;
- No LDA a densidade de energia de correlação é simplesmente dado pela densidade de energia de um gás de elétrons homogêneo calculado para uma densidade local;
- Apenas regiões no espaço com densidades diferentes de zero contribuem para a energia de correlação;
- O método vdW-DF:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{nl}[n(\mathbf{r})], \qquad (9)$$

$$E_c^{nl}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \, n(\mathbf{r})\phi[n](\mathbf{r},\mathbf{r}')n(\mathbf{r}'), \tag{10}$$

onde $\phi[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ depende de |r - r'|, da densidade de carga $n(\mathbf{r})$ e seu gradiente $|\nabla n|$.

 O estudo de sistemas do tipo camadas, como multicamadas de grafeno e heteroestruturas de grafeno/hBN exige uma descrição adequada das interações de vdW.

Matheus J. S. Matos (UFMG)

• • • • • • • • • • • •

Justification de van der Waals

- Falha é atribuída a natureza de curto alcance do funcional de correlação das aproximações;
- No LDA a densidade de energia de correlação é simplesmente dado pela densidade de energia de um gás de elétrons homogêneo calculado para uma densidade local;
- Apenas regiões no espaço com densidades diferentes de zero contribuem para a energia de correlação;
- O método vdW-DF:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{nl}[n(\mathbf{r})],$$
(9)

$$E_c^{nl}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \, n(\mathbf{r})\phi[n](\mathbf{r},\mathbf{r}')n(\mathbf{r}'), \tag{10}$$

onde $\phi[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ depende de |r - r'|, da densidade de carga $n(\mathbf{r})$ e seu gradiente $|\nabla n|$.

 O estudo de sistemas do tipo camadas, como multicamadas de grafeno e heteroestruturas de grafeno/hBN exige uma descrição adequada das interações de vdW.

Sumário

- Introdução
 - Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
 - Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals

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

- 💿 Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- Sonsiderações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

U F *m* G

Superredes de Grafeno/hBN Grafeno/hBN

Defeitos pontuais no hBN: previsões

Krivanek et al, Nature, 464(7288), 571-574, Mar 2010



Figura: Parte da simulação de uma camada de BN contendo as impurezas substitucionais observadas sobreposta na parte correspondente da imagem experimental com microscopia eletrônica de transmissão, Boro: vermelho, Carbono: amarelo, Nitrogênio: verde e Oxigênio: azul

- Como o substrato ou algumas camadas de BN, com algum tipo de defeito, pode influenciar nas propriedades físicas do grafeno?
- Recentemente defeitos do tipo substitucionais e monovacâncias de boro foram observados em hBN.
- Dois tipos de defeitos substitucionais foram observados: (i) átomos de carbono substituindo pares B-N; (ii) átomos de oxigênio substituindo átomos de N
- Outros tipos de defeitos são possíveis em hBN, entre eles podemos encontrar as monovacâncias de nitrogênio e os defeitos intersticiais de horo e nitrogênio, induzidos via bombardeamento de íonsa.

U F *m* G

^aPhys. Rev. B, 55:12025-12037, May 1997 & Applied Physics Letters, 68(20):2816-2818, 1996.

Objetivos

- Nesta parte do trabalho vamos apresentar os resultados do estudo de defeitos pontuais no hBN em superredes de grafeno/hBN quando o empilhamento apresenta ângulos de rotação de 13.17°, 9.43° e 7.34°;
- Todos os defeitos propostos são baseados em observações experimentais;
- Estudamos aspectos energéticos e como as propriedades eletrônicas do grafeno podem ser modificadas devido a existência desses defeitos em hBN nas heteroestruturas grafeno/hBN;

• • • • • • • • • • • •

Objetivos

- Nesta parte do trabalho vamos apresentar os resultados do estudo de defeitos pontuais no hBN em superredes de grafeno/hBN quando o empilhamento apresenta ângulos de rotação de 13.17°, 9.43° e 7.34°;
- Todos os defeitos propostos são baseados em observações experimentais;
- Estudamos aspectos energéticos e como as propriedades eletrônicas do grafeno podem ser modificadas devido a existência desses defeitos em hBN nas heteroestruturas grafeno/hBN;

Objetivos

- Nesta parte do trabalho vamos apresentar os resultados do estudo de defeitos pontuais no hBN em superredes de grafeno/hBN quando o empilhamento apresenta ângulos de rotação de 13.17°, 9.43° e 7.34°;
- Todos os defeitos propostos são baseados em observações experimentais;
- Estudamos aspectos energéticos e como as propriedades eletrônicas do grafeno podem ser modificadas devido a existência desses defeitos em hBN nas heteroestruturas grafeno/hBN;

(日)

U F *m* G

Objetivos

- Nesta parte do trabalho vamos apresentar os resultados do estudo de defeitos pontuais no hBN em superredes de grafeno/hBN quando o empilhamento apresenta ângulos de rotação de 13.17°, 9.43° e 7.34°;
- Todos os defeitos propostos são baseados em observações experimentais;
- Estudamos aspectos energéticos e como as propriedades eletrônicas do grafeno podem ser modificadas devido a existência desses defeitos em hBN nas heteroestruturas grafeno/hBN;

Metodologia

- DFT + SIESTA².
- Implementação do vdW-DF de Román-Pérez and Soler ³;
- Pseudopotenciais+base DZP;
- Uma rede no espaço real é usada com um "mesh cutoff" de 350 Ry;
- Critério de convergência de força 10 meV/Å.

U F *m* G

²Soler et al, Journal of Physics: Condensed Matter, 14(11):2745, 2002

³Román-Pérez and Soler, Phys. Rev. Lett., 103(9):096102, Aug 2009

Grafeno/hBN

Grafeno em hBN com defeitos



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

Matheus J. S. Matos (UFMG)

• • • • • • • • •

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

	13.17°		9.43°		7.3	4°
Defeito	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich
B_N	9.72	3.84	9.71	3.83	9.70	3.82
N_B	3.45	9.33	3.43	9.31	3.42	9.30
V_B	6.69	9.66	6.60	9.54	6.44	9.38
V_N	7.70	4.76	7.35	4.41	7.22	4.28
CC_{BN}	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
N_i	4.60	7.54	4.52	7.46	4.42	7.36
O_N	0.21	-2.72	-0.20	-3.14	-0.38	-3.32

• A estabilidade do defeito aumenta quando o ângulo diminui (supercélula aumenta);

• • • • • • • • • • • •

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

	13.	13.17°		9.43°		84°	
Defeito	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich	
B_N	9.72	3.84	9.71	3.83	9.70	3.82	
N_B	3.45	9.33	3.43	9.31	3.42	9.30	
V_B	6.69	9.66	6.60	9.54	6.44	9.38	
V_N	7.70	4.76	7.35	4.41	7.22	4.28	
CC_{BN}	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	
Ni	4.60	7.54	4.52	7.46	4.42	7.36	
O_N	0.21	-2.72	-0.20	-3.14	-0.38	-3.32	

 Para ambientes rico em B e N e para todos os ângulos de rotação, as duas estruturas mais favoráveis são aquelas com os defeitos O_N e CC_{BN}, exatamente as que foram identificadas por imagem de espectroscopia em monocamada de hBN⁴.

⁴Krivanek et al, Nature, 464(7288), 571-574, Mar 2010

U F *m* G

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

	13.17°		9.4	9.43°		34°
Defeito	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich
B_N	9.72	3.84	9.71	3.83	9.70	3.82
N_B	3.45	9.33	3.43	9.31	3.42	9.30
V_B	6.69	9.66	6.60	9.54	6.44	9.38
V_N	7.70	4.76	7.35	4.41	7.22	4.28
CC_{BN}	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
N_i	4.60	7.54	4.52	7.46	4.42	7.36
O_N	0.21	-2.72	-0.20	-3.14	-0.38	-3.32

• Seguindo a análise, em ambientes ricos em N, o defeito N_B é a terceira estrutura mais favorável;

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

	13.17°		9.4	9.43°		4°
Defeito	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich
B_N	9.72	3.84	9.71	3.83	9.70	3.82
N_B	3.45	9.33	3.43	9.31	3.42	9.30
V_B	6.69	9.66	6.60	9.54	6.44	9.38
V_N	7.70	4.76	7.35	4.41	7.22	4.28
CC_{BN}	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
Ni	4.60	7.54	4.52	7.46	4.42	7.36
O_N	0.21	-2.72	-0.20	-3.14	-0.38	-3.32

• Ainda em ambientes ricos em N temos o nitrogênio intersticial (N_i);

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

	13.	13.17°		9.43°		4°
Defeito	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich
B_N	9.72	3.84	9.71	3.83	9.70	3.82
N_B	3.45	9.33	3.43	9.31	3.42	9.30
V_B	6.69	9.66	6.60	9.54	6.44	9.38
V_N	7.70	4.76	7.35	4.41	7.22	4.28
CC_{BN}	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
N_i	4.60	7.54	4.52	7.46	4.42	7.36
O_N	0.21	-2.72	-0.20	-3.14	-0.38	-3.32

• Em um ambiente rico em B as outras estruturas mais favoráveis são o antisítio de boro (B_N) e as vacâncias de nitrogênio (V_N);

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

	13.17°		9.4	9.43°		4°
Defeito	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich
B_N	9.72	3.84	9.71	3.83	9.70	3.82
N_B	3.45	9.33	3.43	9.31	3.42	9.30
V_B	6.69	9.66	6.60	9.54	6.44	9.38
V_N	7.70	4.76	7.35	4.41	7.22	4.28
CC_{BN}	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
N_i	4.60	7.54	4.52	7.46	4.42	7.36
O_N	0.21	-2.72	-0.20	-3.14	-0.38	-3.32

• Todos os outros modelos possuem energias de formação maior do que 6.0 eV.

• • • • • • • • • • • •

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

	13.17°		9.4	9.43°		4°
Defeito	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich
B_N	9.72	3.84	9.71	3.83	9.70	3.82
N_B	3.45	9.33	3.43	9.31	3.42	9.30
V_B	6.69	9.66	6.60	9.54	6.44	9.38
V_N	7.70	4.76	7.35	4.41	7.22	4.28
CC_{BN}	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
N_i	4.60	7.54	4.52	7.46	4.42	7.36
O_N	0.21	-2.72	-0.20	-3.14	-0.38	-3.32

• Mesmo os defeitos com energias de formação maiores podem ser observados experimentalmente;

• • • • • • • • • • • •

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

	13.	17°	9.4	13°	7.3	4°
Defeito	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich	N-rich	B-rich
B_N	9.72	3.84	9.71	3.83	9.70	3.82
N_B	3.45	9.33	3.43	9.31	3.42	9.30
V_B	6.69	9.66	6.60	9.54	6.44	9.38
V_N	7.70	4.76	7.35	4.41	7.22	4.28
CC_{BN}	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
N_i	4.60	7.54	4.52	7.46	4.42	7.36
O_N	0.21	-2.72	-0.20	-3.14	-0.38	-3.32

- Mesmo os defeitos com energias de formação maiores podem ser observados experimentalmente;
- Por exemplo, das vacâncias de boro (V_B), as quais podem ser induzidas por espalhamento inelástico ⁵ apesar de ter energias de formação de 6.7 eV ou 9.7 eV, dependendo do ambiente.

⁵Suenaga, Phys. Rev. Lett., 108 (075501), 2012.

Superredes de Grafeno/hBN

Grafeno/hBN

Estrutura Eletrônica: defeito O_N



 Para os casos perfeitos a banda dobra no ponto M em altos valores de energia negativos e positivos;



Superredes de Grafeno/hBN

Grafeno/hBN

Estrutura Eletrônica: defeito O_N



 Para o defeito O_N esses pontos com energia positiva se tornam muito próximos do nível de Fermi (45 meV, 43 meV, 51 meV para 13.17°, 9.43° e 7.34°, respectivamente). Dopagem do tipo N;



Superredes de Grafeno/hBN

Grafeno/hBN

Estrutura Eletrônica: defeito O_N



 Como temos um único defeito por supercélula, ângulos menores também levam a quantidades menores de dopagem por átomos de carbono.



Sumerredes de Grafeno/MBN Grafeno/MBN Grafeno/MBN Estrutura Eletrônica: defeitos vacâncias $V_N e V_B$

 No defeito V_N (13.17°) o ponto de dobramento (no ponto M) está somente 0.3 eV acima do nível de Fermi;



13.17° V_N

-1

9.43° VN

Superredes de Grafeno/hBN Grafeno/hBN Estrutura Eletrônica: defeitos vacâncias V_N e V_B



obtidas com outros defeitos;

Matheus J. S. Matos (UFMG)

0-13.17°

8 de junho de 2014 29/64

Simerredes de Grafemofilis Grafemofilis Grafemofilis Grafemofilis Grafemofilis Struttura Eletrônica: defeitos vacâncias $V_N e V_B$

 Nas vacâncias de boro (V_B) o nível de Fermi está fixo nos estados localizados do defeito abaixo do ponto de Dirac (dopagem do tipo P)



13.17° V_N

-1

9.43° V_N

Simerredes de Grafemo/JBN Grafemo/JBN Grafemo/JBN Estrutura Eletrônica: defeitos vacâncias $V_N e V_B$

- Nas vacâncias de boro (V_B) o nível de Fermi está fixo nos estados localizados do defeito abaixo do ponto de Dirac (dopagem do tipo P)
- Níveis localizados do defeito estão também claramente identificados na estrutura de bandas;





Sumerredes de Grafeno/MBN Grafeno/MBN Grafeno/MBN Estrutura Eletrônica: defeitos vacâncias $V_N e V_B$

 O defeito nitrogênio intersticial (N_i) apresenta uma fenomenologia similar (dopagem do tipo p como no caso do V_B).



13.17° V_N

-1

9.43° VN

Estrutura Eletrônica: defeitos substitucionais CC_{BN} e B_N



- Nenhuma alteração considerável foi encontrada para o caso do defeito CC_{BN}.
- Equivalência química das ligações B-N e C-C deve impedir qualquer efeito de dopagem.

Estrutura Eletrônica: defeitos substitucionais CC_{BN} e B_N



- Uma nova característica aparece para o defeito de boro substitucional (B_N).
- Um pequeno gap de energia de 61.5 meV é aberto na estrutura eletrônica. Este valor é reduzido para 34 meV e 21 meV para os ângulos 9.43° e 7.34°, respectivamente.

Estrutura Eletrônica: defeitos substitucionais CC_{BN} e B_N

- Distorções estruturais na camada de BN devido ao defeito caracterizado por um deslocamento vertical do átomo de boro de ~ 1 Å na direção da camada de grafeno;
- Potencial periódico no grafeno e quebra de simetria de subrede;







Matheus J. S. Matos (UFMG)

Tese de Doutorado

8 de junho de 2014 30 / 64

Conclusões

- Estudamos o papel de defeitos pontuais na estabilidade energética e na estrutura eletrônica de heteroestruturas compostas por grafeno girado sobre hBN.
- Estudamos sete tipos de defeitos baseados em resultados experimentais, como vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais.
- Entre os possíveis defeitos, encontramos que o mais estável é o O_N, com energia de formação negativa para alguns ângulos e ambientes químicos.
- O defeito O_N pode elevar o nível de Fermi do sistema neutro por até 1 eV relativo ao ponto de Dirac do grafeno;
- Isto poderia levar a interessantes propriedades de transporte sem a necessidade de dopagem eletrostática.
- Outros resultados indicam que o grafeno pode se comportar de diferentes maneiras quando na presença desses defeitos, podendo ser dopado tipo *p* ou *n*, além da abertura de gaps de energia em certos casos.

UF**M**G

Sac
- Estudamos o papel de defeitos pontuais na estabilidade energética e na estrutura eletrônica de heteroestruturas compostas por grafeno girado sobre hBN.
- Estudamos sete tipos de defeitos baseados em resultados experimentais, como vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais.
- Entre os possíveis defeitos, encontramos que o mais estável é o O_N , com energia de formação negativa para alguns ângulos e ambientes químicos.
- O defeito O_N pode elevar o nível de Fermi do sistema neutro por até 1 eV relativo ao ponto de Dirac do grafeno;
- Isto poderia levar a interessantes propriedades de transporte sem a necessidade de dopagem eletrostática.
- Outros resultados indicam que o grafeno pode se comportar de diferentes maneiras quando na presença desses defeitos, podendo ser dopado tipo *p* ou *n*, além da abertura de gaps de energia em certos casos.

(日)

UF**M**G

- Estudamos o papel de defeitos pontuais na estabilidade energética e na estrutura eletrônica de heteroestruturas compostas por grafeno girado sobre hBN.
- Estudamos sete tipos de defeitos baseados em resultados experimentais, como vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais.
- Entre os possíveis defeitos, encontramos que o mais estável é o O_N, com energia de formação negativa para alguns ângulos e ambientes químicos.
- O defeito O_N pode elevar o nível de Fermi do sistema neutro por até 1 eV relativo ao ponto de Dirac do grafeno;
- Isto poderia levar a interessantes propriedades de transporte sem a necessidade de dopagem eletrostática.
- Outros resultados indicam que o grafeno pode se comportar de diferentes maneiras quando na presença desses defeitos, podendo ser dopado tipo *p* ou *n*, além da abertura de gaps de energia em certos casos.

(日)

UF**M**G

- Estudamos o papel de defeitos pontuais na estabilidade energética e na estrutura eletrônica de heteroestruturas compostas por grafeno girado sobre hBN.
- Estudamos sete tipos de defeitos baseados em resultados experimentais, como vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais.
- Entre os possíveis defeitos, encontramos que o mais estável é o O_N, com energia de formação negativa para alguns ângulos e ambientes químicos.
- O defeito O_N pode elevar o nível de Fermi do sistema neutro por até 1 eV relativo ao ponto de Dirac do grafeno;
- Isto poderia levar a interessantes propriedades de transporte sem a necessidade de dopagem eletrostática.
- Outros resultados indicam que o grafeno pode se comportar de diferentes maneiras quando na presença desses defeitos, podendo ser dopado tipo *p* ou *n*, além da abertura de gaps de energia em certos casos.

(日)

UF**M**G

- Estudamos o papel de defeitos pontuais na estabilidade energética e na estrutura eletrônica de heteroestruturas compostas por grafeno girado sobre hBN.
- Estudamos sete tipos de defeitos baseados em resultados experimentais, como vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais.
- Entre os possíveis defeitos, encontramos que o mais estável é o O_N, com energia de formação negativa para alguns ângulos e ambientes químicos.
- O defeito O_N pode elevar o nível de Fermi do sistema neutro por até 1 eV relativo ao ponto de Dirac do grafeno;
- Isto poderia levar a interessantes propriedades de transporte sem a necessidade de dopagem eletrostática.
- Outros resultados indicam que o grafeno pode se comportar de diferentes maneiras quando na presença desses defeitos, podendo ser dopado tipo *p* ou *n*, além da abertura de gaps de energia em certos casos.

(日)

UF**M**G

- Estudamos o papel de defeitos pontuais na estabilidade energética e na estrutura eletrônica de heteroestruturas compostas por grafeno girado sobre hBN.
- Estudamos sete tipos de defeitos baseados em resultados experimentais, como vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais.
- Entre os possíveis defeitos, encontramos que o mais estável é o O_N, com energia de formação negativa para alguns ângulos e ambientes químicos.
- O defeito O_N pode elevar o nível de Fermi do sistema neutro por até 1 eV relativo ao ponto de Dirac do grafeno;
- Isto poderia levar a interessantes propriedades de transporte sem a necessidade de dopagem eletrostática.
- Outros resultados indicam que o grafeno pode se comportar de diferentes maneiras quando na presença desses defeitos, podendo ser dopado tipo *p* ou *n*, além da abertura de gaps de energia em certos casos.

(日)

- Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
- Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 Grafeno/hBN

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

- Problema e Objetivos
- Metodologia
- Resultados e Discussões
- Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- Sonsiderações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

Empilhantentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epilaxial Introducão Introdução

- Neste sub-projeto estamos interessados em descrever propriedades estruturais e energéticas de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuem desordem no empilhamento, utilizando um método que inclui interações de van der Waals (vdW) no DFT;
- Esse comportamento foi previsto em experimentos baseados no crescimento epitaxial de multicamadas de grafeno a partir da sublimação do substrato de SiC(0001) em uma atmosfera de argônio;
- Os experimentos foram realizados pelos professores Rodrigo Gribel e Rogério Paniago e os estudantes de doutorado Thiago Grasiano e Além-Mar Gonçalves, todos do Departamento de Física da UFMG;
- Os resultados e uma breve discussão do experimento são apresentados a seguir.

• • • • • • • • • • • •

Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epilaxial Introducão Introdução

- Neste sub-projeto estamos interessados em descrever propriedades estruturais e energéticas de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuem desordem no empilhamento, utilizando um método que inclui interações de van der Waals (vdW) no DFT;
- Esse comportamento foi previsto em experimentos baseados no crescimento epitaxial de multicamadas de grafeno a partir da sublimação do substrato de SiC(0001) em uma atmosfera de argônio;
- Os experimentos foram realizados pelos professores Rodrigo Gribel e Rogério Paniago e os estudantes de doutorado Thiago Grasiano e Além-Mar Gonçalves, todos do Departamento de Física da UFMG;
- Os resultados e uma breve discussão do experimento são apresentados a seguir.

• • • • • • • • • • • •

Empilhamentos Desordenados em Multienmadas de Grafeno Poitaxial Introducão

- Neste sub-projeto estamos interessados em descrever propriedades estruturais e energéticas de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuem desordem no empilhamento, utilizando um método que inclui interações de van der Waals (vdW) no DFT;
- Esse comportamento foi previsto em experimentos baseados no crescimento epitaxial de multicamadas de grafeno a partir da sublimação do substrato de SiC(0001) em uma atmosfera de argônio;
- Os experimentos foram realizados pelos professores Rodrigo Gribel e Rogério Paniago e os estudantes de doutorado Thiago Grasiano e Além-Mar Gonçalves, todos do Departamento de Física da UFMG;
- Os resultados e uma breve discussão do experimento são apresentados a seguir.

(日)

Empilhamentos Desordenados em Multienmadas de Grafeno Poitaxial Introducão

- Neste sub-projeto estamos interessados em descrever propriedades estruturais e energéticas de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuem desordem no empilhamento, utilizando um método que inclui interações de van der Waals (vdW) no DFT;
- Esse comportamento foi previsto em experimentos baseados no crescimento epitaxial de multicamadas de grafeno a partir da sublimação do substrato de SiC(0001) em uma atmosfera de argônio;
- Os experimentos foram realizados pelos professores Rodrigo Gribel e Rogério Paniago e os estudantes de doutorado Thiago Grasiano e Além-Mar Gonçalves, todos do Departamento de Física da UFMG;
- Os resultados e uma breve discussão do experimento são apresentados a seguir.

Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial Problema e Obietivos Sumário

🔟 Introdução

- Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
- Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 Grafeno/hBN

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

- Introdução
- Problema e Objetivos
- Metodologia
- Resultados e Discussões
- Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- 5 Considerações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

• É possível obter grafeno a partir da decomposição térmica de cristais de silício (SiC);

UF**M**G

35/64

- Existem três estruturas cristalinas do SiC: cúbica, hexagonal e romboédrica;
- Duas faces perpendiculares a direcão c: SiC(0001) ou face do silício e SiC(0001) ou face do carbono;



Figura: Célula unitária das estruturas 4H- e 6H-SiC. Círculos cheios são átomos de carbono e círculos vazios são átomos de silício. U F 111 G

Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Enitaxial Problema e Obietivos Carbeto de Silício

- Existem três estruturas cristalinas do SiC: cúbica, hexagonal e romboédrica;
- Duas faces perpendiculares a direção c: SiC(0001) ou face do silício e SiC(0001) ou face do carbono;



Figura: Célula unitária das estruturas 4H- e 6H-SiC. Círculos cheios são átomos de carbono e círculos vazios são átomos de silício. U F 111 G

Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Enitaxial Problema e Obietivos Experimento

- É possível obter grafeno a partir da decomposição térmica de cristais de silício (SiC);
- O Experimento:
 - As amostras de multicamadas de grafeno epitaxial foram preparadas aquecendo um substrato de SiC(001) a uma temperatura de 1775°C em uma atmosfera de argônio.
 - Um estudo do tempo de crescimento dessas multicamadas foi realizado;
 - As amostras foram caracterizadas utilizando microscopia de força atômica (AFM), espalhamento Raman e difração de raio X;
- Caracterização com AFM mostra estruturas com perda de coerência estrutural, indicando a formação de domínios com estruturas compostas por colunas.
- Análises com espectroscopia Raman mostram que as amostras tendem a um comportamento de grafeno a medida que se aumenta o tempo de crescimento;

• • • • • • • • • • • •

Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Enitaxial Problema e Obietivos Experimento

- É possível obter grafeno a partir da decomposição térmica de cristais de silício (SiC);
- O Experimento:
 - As amostras de multicamadas de grafeno epitaxial foram preparadas aquecendo um substrato de SiC(001) a uma temperatura de 1775°C em uma atmosfera de argônio.
 - Um estudo do tempo de crescimento dessas multicamadas foi realizado;
 - As amostras foram caracterizadas utilizando microscopia de força atômica (AFM), espalhamento Raman e difração de raio X;
- Caracterização com AFM mostra estruturas com perda de coerência estrutural, indicando a formação de domínios com estruturas compostas por colunas.
- Análises com espectroscopia Raman mostram que as amostras tendem a um comportamento de grafeno a medida que se aumenta o tempo de crescimento;

• • • • • • • • • • • •

Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Enitaxial Problema e Obietivos Experimento

- É possível obter grafeno a partir da decomposição térmica de cristais de silício (SiC);
- O Experimento:
 - As amostras de multicamadas de grafeno epitaxial foram preparadas aquecendo um substrato de SiC(001) a uma temperatura de 1775°C em uma atmosfera de argônio.
 - Um estudo do tempo de crescimento dessas multicamadas foi realizado;
 - As amostras foram caracterizadas utilizando microscopia de força atômica (AFM), espalhamento Raman e difração de raio X;
- Caracterização com AFM mostra estruturas com perda de coerência estrutural, indicando a formação de domínios com estruturas compostas por colunas.
- Análises com espectroscopia Raman mostram que as amostras tendem a um comportamento de grafeno a medida que se aumenta o tempo de crescimento;

• • • • • • • • • • • •



Figura: Distâncias interplanares obtidas a partir dos resultados de difração de raio X.

- diferentes distâncias interplanares para cada amostra;
- distâncias entre o empilhamento Bernal e o grafite turbostrático;
- (1) rotação de 60°;



Figura: Resultados de raio X para incidência rasante, cada pico indexado por um número corresponde a uma rotação observada

- (2) rotação relativa ao substrato;
- (3) até (6) ângulos 5.5°, 7.3°, 9.5° e 21.8°, respectivamente.

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre camadas para gualquer tempo de crescimento;
- Desordem no empilhamento das camadas com ângulos de rotações específicos;

Objetivos dos cálculos teóricos:

UF**M**G

39/64

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre camadas para qualquer tempo de crescimento;

Objetivos dos cálculos teóricos:

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre camadas para qualquer tempo de crescimento;
- Desordem no empilhamento das camadas com ângulos de rotações específicos;

Objetivos dos cálculos teóricos:

- Explicar a ocorrência dos vários lingülos de rotação e as correlações desses lingülos com as distâncias entre as cantadas;
- Batado nobre na propriedades entrolución e enceptican de bicanadas e multicanadas de grafera amplitudas con desenden;
- A seguir spresentanue, a Metudologia utilizada, os Resultados e as Discussiles, e as Conclusiles.

• • • • • • • • • • •

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre camadas para qualquer tempo de crescimento;
- Desordem no empilhamento das camadas com ângulos de rotações específicos;

Objetivos dos cálculos teóricos:

 Estudo sobre as propriedades estruturais e energéticas de bicamadas e multicamadas de grafeno empilludas com desordem;

A neguir apresentamos a Metodologia utilizada, os Resultados e as Diacasofies, e as Conclusões.

• • • • • • • •

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre camadas para qualquer tempo de crescimento;
- Desordem no empilhamento das camadas com ângulos de rotações específicos;

Objetivos dos cálculos teóricos:

 Explicar a ocorrência dos vários ângulos de rotação e as correlações desses ângulos com as distâncias entre as camadas;

A seguir apresentamos a Metodologia utilizada, os Resultados e as Discussões, e as Conclusões

• • • • • • • • • • •

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre camadas para qualquer tempo de crescimento;
- Desordem no empilhamento das camadas com ângulos de rotações específicos;

Objetivos dos cálculos teóricos:

- Explicar a ocorrência dos vários ângulos de rotação e as correlações desses ângulos com as distâncias entre as camadas;
- Estudo sobre as propriedades estruturais e energéticas de bicamadas e multicamadas de grafeno empilhadas com desordem;

• • • • • • • • • • • •

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre camadas para qualquer tempo de crescimento;
- Desordem no empilhamento das camadas com ângulos de rotações específicos;

Objetivos dos cálculos teóricos:

- Explicar a ocorrência dos vários ângulos de rotação e as correlações desses ângulos com as distâncias entre as camadas;
- Estudo sobre as propriedades estruturais e energéticas de bicamadas e multicamadas de grafeno empilhadas com desordem;
- A seguir apresentamos a Metodologia utilizada, os Resultados e as Discussões, e as Conclusões.

(日)

Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial Metodologia Sumário

🔟 Introdução

- Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
- Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 Grafeno/hBN

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

- Introdução
- Problema e Objetivos
- Metodologia
- Resultados e Discussões
- Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- 5 Considerações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

Emplibamentos Desordenados em Multicumados de Grafeno Enitavial Metodología Comensurabilidade de Camadas de Grafeno Giradas e Geometria das Supercélulas

Esquema de Lopes dos Santos et al.^a

$$\begin{aligned} \mathbf{t}_1 &= i\mathbf{a}_1 + (i+1)\mathbf{a}_2 \\ \mathbf{t}_2 &= -(i+1)\mathbf{a}_1 + (2i+1)\mathbf{a}_2 \\ L &= |\mathbf{t}_1| &= \sqrt{3i^2 + 3i + 1}a_0 \\ a_0 &\approx 2.46 \mathring{A} \end{aligned}$$

$$\cos\left(\theta_{i}\right) = \frac{3i^{2} + 3i + \frac{1}{2}}{3i^{2} + 3i + 1},$$

$$N_C = 4 \cdot \frac{|(\mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_2) \cdot \hat{\mathbf{z}}|}{|(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \hat{\mathbf{z}}|}$$

$$N_C = 4 \cdot (3i^2 + 3i + 1) \quad (11)$$

$$i = 0, 1, 2, \cdots$$

^aLopes dos Santos et al, Phys. Rev. Lett., 99(25):256802, Dec 2007.



Figura: Caso replicado para a bicamada de grafeno para $i = 1, \theta = 21.79^\circ, L = 6.5\text{\AA}, N_C = 28. \text{ É possível verificar os padrões de Moiré como círculos formados pelos átomos das duas camadas de grafeno.$

Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial Metodologia

Geometria das Supercélulas

AA AB 21.79° 13.17° 9.43° 7.34° 6.01°

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

• • • • • • • • • • • •

Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Enitaxial Metodologia Detalhes Computacionais

- DFT + SIESTA ⁶.
- Implementação do vdW-DF de Román-Pérez and Soler 7;
- Pseudopotenciais de norma conservada na forma fatorada de Kleinman-Bylander+base DZP;
- Uma rede no espaço real é usada com um "mesh cutoff" de 350 Ry;
- Critério de convergência de força 10 meV/Å.

⁶Soler et al, Journal of Physics: Condensed Matter, 14(11):2745, 2002
 ⁷Román-Pérez and Soler, Phys. Rev. Lett.,103(9):096102, Aug 2009

Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Enitaxial Resultados e Discussões Sumário

Introdução

- Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
- Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 Grafeno/hBN

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

- Introdução
- Problema e Objetivos
- Metodologia
- Resultados e Discussões
- Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- Considerações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

Parâmetro de rede da supercélula L comparável com experimentos de STM (diferenças entre 1% e 10%);

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

θ /stacking	L (Å)	<i>d</i> (Å)	E_f (meV/átomo)	E_f^{rel} (meV/átomo)	n° átomos
		(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	
$0.00^\circ = AB$	2.50	3.402/3.402	-21.8/-65.86	0.0/0.0	4
$60.00^\circ = AA$	2.50	3.569/3.569	-19.5/-59.21	2.3/6.7	4
21.79°	6.61	3.476/3.455	-21.2/-63.70	0.6/2.2	28
13.17°	10.89	3.470/3.455	-21.0/-63.38	0.7/2.5	76
9.43°	15.19	3.483/3.456	-21.1/-63.35	0.6/2.5	148
7.34°	19.51	3.479/3.456	-21.1/-63.31	0.7/2.6	244
6.01°	23.83	3.471/3.456	-20.9/-63.18	0.9/2.7	364
5.09°	28.15	3.470/3.454	-20.9/-63.20	0.9/2.7	508

• • • • • • • • • • • •

Empilhamentos com rotação possuem energia de ligação/formação entre os empilhamentos AB e AA;

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

θ /stacking	L(Å)	<i>d</i> (Å)	E_f (meV/átomo)	E_f^{rel} (meV/átomo)	n° átomos
		(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	
$0.00^\circ = AB$	2.50	3.402/3.402	-21.8/-65.86	0.0/0.0	4
$60.00^\circ = AA$	2.50	3.569/3.569	-19.5/-59.21	2.3/6.7	4
21.79°	6.61	3.476/3.455	-21.2/-63.70	0.6/2.2	28
13.17°	10.89	3.470/3.455	-21.0/-63.38	0.7/2.5	76
9.43°	15.19	3.483/3.456	-21.1/-63.35	0.6/2.5	148
7.34°	19.51	3.479/3.456	-21.1/-63.31	0.7/2.6	244
6.01°	23.83	3.471/3.456	-20.9/-63.18	0.9/2.7	364
5.09°	28.15	3.470/3.454	-20.9/-63.20	0.9/2.7	508

(日)

UF**M**G

Emplihamentos Desordemados em Multicamados de Grafeno Enitaxial Resultados e Discussões Energias de Formação e Propriedades Estruturais

- Distâncias entre camadas:
 - três distâncias características: AB, AA e casos com rotação;
 - bulk com diferenças de 0.05Å entre empilhamento AB e com rotação;
 - não varia com o ângulo de rotação;
 - bicamadas diferenças entre 0.07 e 0.08Å;
 - diferenças entre as distâncias no experimento de 0.05Å;
 - distâncias observados no experimento: empilhamento AB e casos com rotação;

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

θ /stacking	L (Å)	<i>d</i> (Å)	E_f (meV/átomo)	E_f^{rel} (meV/átomo)	n° átomos
		(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	
$0.00^\circ = AB$	2.50	3.402/3.402	-21.8/-65.86	0.0/0.0	4
$60.00^\circ = AA$	2.50	3.569/3.569	-19.5/-59.21	2.3/6.7	4
21.79°	6.61	3.476/3.455	-21.2/-63.70	0.6/2.2	28
13.17°	10.89	3.470/3.455	-21.0/-63.38	0.7/2.5	76
9.43°	15.19	3.483/3.456	-21.1/-63.35	0.6/2.5	148
7.34°	19.51	3.479/3.456	-21.1/-63.31	0.7/2.6	244
6.01°	23.83	3.471/3.456	-20.9/-63.18	0.9/2.7	364
5.09°	28.15	3.470/3.454	-20.9/-63.20	0.9/2.7	508

UF**m**G

• • • • • • • • •

- Energia de Formação:
 - diferenças pequenas para os diferentes ângulos na energia de formação: probabilidade de se encontrar diferentes ângulos alta;
 - Diferenças de energia entre o maior domínio (5.09°) e o menor (21.79°) é somente 0.51meV/átomo. O que resulta em uma energia de formação de 260meV para o domínio de 508 átomos.
 - Energia térmica disponível no experimento: $K_BT = 200meV, T \approx 2000K$;
 - Domínios com muitos átomos para ângulos menores mais difícil de observar;

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

θ /stacking	L (Å)	<i>d</i> (Å)	E_f (meV/átomo)	E_f^{rel} (meV/átomo)	n° átomos
		(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	
$0.00^\circ = AB$	2.50	3.402/3.402	-21.8/-65.86	0.0/0.0	4
$60.00^\circ = AA$	2.50	3.569/3.569	-19.5/-59.21	2.3/6.7	4
21.79°	6.61	3.476/3.455	-21.2/-63.70	0.6/2.2	28
13.17°	10.89	3.470/3.455	-21.0/-63.38	0.7/2.5	76
9.43°	15.19	3.483/3.456	-21.1/-63.35	0.6/2.5	148
7.34°	19.51	3.479/3.456	-21.1/-63.31	0.7/2.6	244
6.01°	23.83	3.471/3.456	-20.9/-63.18	0.9/2.7	364
5.09°	28.15	3.470/3.454	-20.9/-63.20	0.9/2.7	508

U F <u>m</u> G

• □ ▶ • • □ ▶ • □ ▶

- Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
- Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Grafeno/hBN

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

- Introdução
- Problema e Objetivos
- Metodologia
- Resultados e Discussões
- Conclusões
- - Introdução e Objetivos
 - Hipótese, Modelo e Objetivos
 - Resultados
 - Conclusões
- - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial Conclusões Conclusões

- Estudamos aspectos relacionados com o empilhamento de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuíam empilhamentos com rotações;
- Resultados teóricos e experimentais em acordo;
- A partir das distâncias obtidas por nossos cálculos, concluimos que as duas distâncias observadas no experimento de raio *X* podem ser oriundas de domínios possuindo diferentes tipos de rotação ou domínios possuindo empilhamento Bernal.
- Concluimos a partir da energia de formação das bi e multicamadas que a energia térmica envolvida no
 processo de sublimação do substrato é suficiente para formação de domínios possuindo rotação;
Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial Conclusões

- Estudamos aspectos relacionados com o empilhamento de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuíam empilhamentos com rotações;
- Resultados teóricos e experimentais em acordo;
- A partir das distâncias obtidas por nossos cálculos, concluimos que as duas distâncias observadas no experimento de raio *X* podem ser oriundas de domínios possuindo diferentes tipos de rotação ou domínios possuindo empilhamento Bernal.
- Concluimos a partir da energia de formação das bi e multicamadas que a energia térmica envolvida no
 processo de sublimação do substrato é suficiente para formação de domínios possuindo rotação;

Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial Conclusões

- Estudamos aspectos relacionados com o empilhamento de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuíam empilhamentos com rotações;
- Resultados teóricos e experimentais em acordo;
- A partir das distâncias obtidas por nossos cálculos, concluimos que as duas distâncias observadas no experimento de raio *X* podem ser oriundas de domínios possuindo diferentes tipos de rotação ou domínios possuindo empilhamento Bernal.
- Concluimos a partir da energia de formação das bi e multicamadas que a energia térmica envolvida no processo de sublimação do substrato é suficiente para formação de domínios possuindo rotação;

Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial Conclusões

- Estudamos aspectos relacionados com o empilhamento de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuíam empilhamentos com rotações;
- Resultados teóricos e experimentais em acordo;
- A partir das distâncias obtidas por nossos cálculos, concluimos que as duas distâncias observadas no experimento de raio *X* podem ser oriundas de domínios possuindo diferentes tipos de rotação ou domínios possuindo empilhamento Bernal.
- Concluimos a partir da energia de formação das bi e multicamadas que a energia térmica envolvida no
 processo de sublimação do substrato é suficiente para formação de domínios possuindo rotação;

(日)

Sumário

- Introdução
 - Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
 - Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 Grafeno/hBN
- Istudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- Considerações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

Motivação

- Utilizando microscopia de força elétrica, os professores Bernardo Neves e Camilla Oliveira estudaram a resposta hBN, esfoliado sobre um substrato de *SiO_x*, a um campo elétrico aplicado pela ponta de EFM.
- Os resultados mostraram que existe um comportamento anômalo na resposta dielétrica do hBN nesse substrato para diferentes polaridades de campo elétrico aplicado.
- Foi detectado que para uma tensão positiva aplicada pela ponta, as camadas de hBN respondem com uma constante dielétrica maior que a constante dielétrica do substrato, enquanto que para uma tensão negativa a constante dielétrica aparece menor.
- Os resultados e uma breve discussão do experimento são apresentados a seguir.

• • • • • • • • • • • •

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Introdução e Obietivos

Motivação

- Utilizando microscopia de força elétrica, os professores Bernardo Neves e Camilla Oliveira estudaram a resposta hBN, esfoliado sobre um substrato de *SiO_x*, a um campo elétrico aplicado pela ponta de EFM.
- Os resultados mostraram que existe um comportamento anômalo na resposta dielétrica do hBN nesse substrato para diferentes polaridades de campo elétrico aplicado.
- Foi detectado que para uma tensão positiva aplicada pela ponta, as camadas de hBN respondem com uma constante dielétrica maior que a constante dielétrica do substrato, enquanto que para uma tensão negativa a constante dielétrica aparece menor.
- Os resultados e uma breve discussão do experimento são apresentados a seguir.

• • • • • • • • • • • •

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Introducão e Obietivos Motivação

- Utilizando microscopia de força elétrica, os professores Bernardo Neves e Camilla Oliveira estudaram a resposta hBN, esfoliado sobre um substrato de *SiO_x*, a um campo elétrico aplicado pela ponta de EFM.
- Os resultados mostraram que existe um comportamento anômalo na resposta dielétrica do hBN nesse substrato para diferentes polaridades de campo elétrico aplicado.
- Foi detectado que para uma tensão positiva aplicada pela ponta, as camadas de hBN respondem com uma constante dielétrica maior que a constante dielétrica do substrato, enquanto que para uma tensão negativa a constante dielétrica aparece menor.
- Os resultados e uma breve discussão do experimento são apresentados a seguir.

(日)

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Introducão e Obietivos Motivação

- Utilizando microscopia de força elétrica, os professores Bernardo Neves e Camilla Oliveira estudaram a resposta hBN, esfoliado sobre um substrato de *SiO_x*, a um campo elétrico aplicado pela ponta de EFM.
- Os resultados mostraram que existe um comportamento anômalo na resposta dielétrica do hBN nesse substrato para diferentes polaridades de campo elétrico aplicado.
- Foi detectado que para uma tensão positiva aplicada pela ponta, as camadas de hBN respondem com uma constante dielétrica maior que a constante dielétrica do substrato, enquanto que para uma tensão negativa a constante dielétrica aparece menor.
- Os resultados e uma breve discussão do experimento são apresentados a seguir.

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Introducão e Obietivos Problema

 Propriedades elétricas de um material, como carga, distribuição de potencial elétrico, constante dielétrica ou condutividade, podem ser obtidas em experimentos de EFM nos quais aplica-se uma diferença de potencial entre a ponta do microscópio e o material.

	-10V
	0)/
<u>2μm</u>	+10V

Figura: (a) Imagens de AFM (esquerda) e EFM (direita) do grafeno com tensão aplicada variando de -10V a 10V.



Figura: Deslocamento em frequência $\Delta \omega$ em diferentes tensões para o grafeno e o substrato relativo ao 0 V. *Inset*: Deslocamento em frequência $\Delta \omega_R$ em diferentes tensões para o grafeno relativo ao SiO_x .

• • • • • • • • • • •

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Introducão e Obietivos

Problema

- Grafeno se polariza mais que o substrato SiO_x, independente da tensão aplicada (região escura);
- Interação grafeno-sonda é mais forte que a interação sonda-substrato;



Figura: (a) Imagens de AFM (esquerda) e EFM (direita) do grafeno com tensão aplicada variando de -10V a 10V.



Figura: Deslocamento em frequência $\Delta \omega$ em diferentes tensões para o grafeno e o substrato relativo ao 0 V. *Inset*: Deslocamento em frequência $\Delta \omega_R$ em diferentes tensões para o grafeno relativo ao SiO_x .

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Introdução e Objetivos

Problema

- Para uma amostra plana se cargas permanentes na superfície teremos:
- *R* é o raio da sonda:
- z é a distância sonda-amostra:
- $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m é a permissividade do vácuo.

$$\Delta\omega = \left(\frac{-\omega_0\pi\epsilon\epsilon_0R^2}{kz^3}\right)V^2 \quad (12)$$



Figura: (a) Imagens de AFM (esquerda) e EFM (direita) do grafeno com tensão aplicada variando de -10V a 10V. Matheus J. S. Matos (UFMG)



Figura: Deslocamento em frequência $\Delta \omega$ em diferentes tensões para o grafeno e o substrato relativo ao 0 V. Inset: Deslocamento em frequência $\Delta \omega_R$ em diferentes tensões para o grafeno relativo ao SiO_x.

Tese de Doutorado

8 de junho de 2014 50/64

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Introdução e Obietivos

Problema

- Grafeno apresenta comportamento esperado $\Delta \omega \propto V^2$
- O grafeno responde com uma constante dielétrica maior que o substrato (tensões positivas ou negativas)



Figura: (a) Imagens de AFM (esquerda) e EFM (direita) do grafeno com tensão aplicada variando de -10V a 10V.



Figura: Deslocamento em frequência $\Delta \omega$ em diferentes tensões para o grafeno e o substrato relativo ao 0 V. *Inset*: Deslocamento em frequência $\Delta \omega_R$ em diferentes tensões para o grafeno relativo ao SiO_x .

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Comadas de BN Introducio e Objetivos Como será a resposta elétrica para o hBN?

• Os resultados experimentais indicaram uma resposta anômala para o hBN em relação a eq. anterior.



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

- Para tensão +6V hBN responde com uma constante dielétrica maior que a do substrato (imagem do floco de hBN mais escura que o substrato);
- Para uma tensão de -6V, o hBN responde com uma constante dielétrica menor que a do substrato (imagem do floco de hBN mais clara que o substrato).



Figura: Deslocamento de frequência do hBN relativo ao substrato. Os insets mostram as imagens de EFM para cada caso. = > < = >



Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Comadas de BN Introducio e Obietivos Como será a resposta elétrica para o hBN?

• Os resultados experimentais indicaram uma resposta anômala para o hBN em relação a eq. anterior.



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

 Quando se analisa a resposta elétrica do hBN em relação ao substrato de *SiO_x*, a dependência do deslocamento de frequência com a tensão aplicada se altera;



Figura: Deslocamento de frequência do hBN relativo ao substrato. Os insets mostram as imagens de EFM para cada caso. ₹ > < ₹ >



Sumário

- Introdução
 - Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
 - Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 Grafeno/hBN
- 💿 Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- Considerações Finais e Perspectivas
 - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

Hipótese, Modelo e Objetivos

• O que poderia causar o fenômeno anômalo na resposta elétrica do hBN?

(日) (四) (三) (三)

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Hipótese, Modelo e Objetivos Hipótese, Modelo e Objetivos

- O que poderia causar o fenômeno anômalo na resposta elétrica do hBN?
- Camada de contaminação, em grande parte constituída de água, proveniente da umidade do ambiente;

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômala de Camadas de BN Hipótese, Modelo e Objetivos Hipótese, Modelo e Objetivos

- O que poderia causar o fenômeno anômalo na resposta elétrica do hBN?
- Camada de contaminação, em grande parte constituída de água, proveniente da umidade do ambiente;
- Hipótese:origem da resposta anômala em uma fina camada de água entre o substrato de SiO_x e o hBN.

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômolo de Camadas de BN Hipótese. Modelo e Obietivos Hipótese, Modelo e Objetivos

- O que poderia causar o fenômeno anômalo na resposta elétrica do hBN?
- Camada de contaminação, em grande parte constituída de água, proveniente da umidade do ambiente;
- Hipótese:origem da resposta anômala em uma fina camada de água entre o substrato de SiO_x e o hBN.
- Relação entre o substrato e essa camada de água que poderia privilegiar certas configurações nas moléculas de água levando à explicação do fenômeno.

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Hinótese. Modelo e Obietivos

Hipótese, Modelo e Objetivos

• Modelo teórico para uma camada de água entre o hBN e o SiO_x



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

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Hipótese. Modelo e Obietivos

Hipótese, Modelo e Objetivos

- Experimentos para testar o modelo:
 - aquecer as amostras de hBN no substrato de SiO_x à uma temperatura de 350°C em uma atmosfera de Ar:H com o intuito de remover a camada inerfacial de água;
 - alteração do substrato onde era depositado o hBN para um substrato apolar (hidrofóbico): HOPG;



Figura: Resultados dos experimentos de aquecimento e mudança de substrato realizados para investigar a resposta anômala do hBN. (esquerda) Deslocamento de frequência do hBN relativo ao substrato de SiO_x depois do aquecimento 350°C. (direita) Deslocamento de frequência para o hBN relativo à um substrato de HOPG. Os insets mostram as imagens de EFM para cada caso

• • • • • • • • • • •

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Comados de BN Hipótese. Modelo e Obietivos Modelo, Objetivos e Metodologia

• dinâmica molecular por primeiros princípios + SIESTA;

- passo de tempo de 0.5fs à temperatura constante de 300 K, utilizando o esquema de Nosé⁸;
- Utilizamos dois valores de campo para cima e para baixo, 0.05 V/Å e 0.005 V/Å, com o GGA/LYP e um valor de campo de 0.05 V/Å para o funcional vdW-DF/DRSLL.
- A camada de água entre o hBN e a superfície do SiO₂ foi representada por 16 moléculas de água com posições iniciais aleatórias;
- Modelo para substrato *SiO*₂:

Shuichi Nose, The Journal of Chemical Physics, 81(1):511-519, 1984

• • • • • • • • • • • •

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Hipótese. Modelo e Obietivos Modelo, Objetivos e Metodologia

- dinâmica molecular por primeiros princípios + SIESTA;
- passo de tempo de 0.5fs à temperatura constante de 300 K, utilizando o esquema de Nosé⁸;
- Utilizamos dois valores de campo para cima e para baixo, 0.05 V/Å e 0.005 V/Å, com o GGA/LYP e um valor de campo de 0.05 V/Å para o funcional vdW-DF/DRSLL.
- A camada de água entre o hBN e a superfície do SiO₂ foi representada por 16 moléculas de água com posições iniciais aleatórias;
- Modelo para substrato *SiO*₂:

⁸Shuichi Nose, The Journal of Chemical Physics, 81(1):511-519, 1984

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Hipótese. Modelo e Obietivos Modelo, Objetivos e Metodologia

- dinâmica molecular por primeiros princípios + SIESTA;
- passo de tempo de 0.5fs à temperatura constante de 300 K, utilizando o esquema de Nosé⁸;
- Utilizamos dois valores de campo para cima e para baixo, 0.05 V/Å e 0.005 V/Å, com o GGA/LYP e um valor de campo de 0.05 V/Å para o funcional vdW-DF/DRSLL.
- A camada de água entre o hBN e a superfície do *SiO*₂ foi representada por 16 moléculas de água com posições iniciais aleatórias;
- Modelo para substrato *SiO*₂:

⁸Shuichi Nose, The Journal of Chemical Physics, 81(1):511-519, 1984

- dinâmica molecular por primeiros princípios + SIESTA;
- passo de tempo de 0.5fs à temperatura constante de 300 K, utilizando o esquema de Nosé⁸;
- Utilizamos dois valores de campo para cima e para baixo, 0.05 V/Å e 0.005 V/Å, com o GGA/LYP e um valor de campo de 0.05 V/Å para o funcional vdW-DF/DRSLL.
- A camada de água entre o hBN e a superfície do SiO₂ foi representada por 16 moléculas de água com posições iniciais aleatórias;

Modelo para substrato SiO₂:

⁸Shuichi Nose, The Journal of Chemical Physics, 81(1):511-519, 1984

- dinâmica molecular por primeiros princípios + SIESTA;
- passo de tempo de 0.5fs à temperatura constante de 300 K, utilizando o esquema de Nosé⁸;
- Utilizamos dois valores de campo para cima e para baixo, 0.05 V/Å e 0.005 V/Å, com o GGA/LYP e um valor de campo de 0.05 V/Å para o funcional vdW-DF/DRSLL.
- A camada de água entre o hBN e a superfície do SiO₂ foi representada por 16 moléculas de água com posições iniciais aleatórias;
- Modelo para substrato SiO₂:

⁸Shuichi Nose, The Journal of Chemical Physics, 81(1):511-519, 1984

iodeio, Objetivos e Metodologia

- dinâmica molecular por primeiros princípios + SIESTA;
- passo de tempo de 0.5fs à temperatura constante de 300 K, utilizando o esquema de Nosé⁸;
- Utilizamos dois valores de campo para cima e para baixo, 0.05 V/Å e 0.005 V/Å, com o GGA/LYP e um valor de campo de 0.05 V/Å para o funcional vdW-DF/DRSLL.
- A camada de água entre o hBN e a superfície do SiO₂ foi representada por 16 moléculas de água com posições iniciais aleatórias;
- Modelo para substrato SiO₂:



Figura: (a) Visão de cima da supercélula utilizada para simular a superfície 001 reconstruída do quartzo α . Em (b) e (c) temos a visão de lado dessa supercélula. (d) Supercélula da monocamada de hBN utilizada na dinâmica.

⁸Shuichi Nose, The Journal of Chemical Physics, 81(1):511-519, 1984

• □ ▶ • 4 🖓 ▶ • 3 🖻 ▶

- Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Hinótese. Modelo e Obietivos
- dinâmica molecular por primeiros princípios + SIESTA;
- passo de tempo de 0.5fs à temperatura constante de 300 K, utilizando o esquema de Nosé⁸;
- Utilizamos dois valores de campo para cima e para baixo, 0.05 V/Å e 0.005 V/Å, com o GGA/LYP e um valor de campo de 0.05 V/Å para o funcional vdW-DF/DRSLL.
- A camada de água entre o hBN e a superfície do SiO₂ foi representada por 16 moléculas de água com posições iniciais aleatórias;
- Modelo para substrato *SiO*₂:



⁸Shuichi Nose, The Journal of Chemical Physics, 81(1):511-519, 1984

Sumário

- - Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
 - Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Grafeno/hBN
- - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões
- - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

• Hipótese da influência da água na resposta anômala do hBN é confirmada nas Figuras abaixo:



Figura: Evolução temporal da componente z do momento de dipolo da camada de água para os três valores de campo utilizado: $\mathbf{E} = 0.002 \text{ V/Å}$, $\mathbf{E} = 0.052 \text{ V/Å}$ e $\mathbf{E} = -0.052 \text{ V/Å}$ (linhas preta, vemelha e laranja, respectivamente).

- Momento de dipolo médio resultante na direção z é negativa em todos os casos;
- Campo elétrico externo, independente do sentido, não consegue alterar o campo dipolar da camada de água;
- Campo maior, mostra que, mesmo no caso limite, o modelo funciona;
- Resultados com o funcional vdW-DF mantém o resultado;

• • • • • • • • •

• Hipótese da influência da água na resposta anômala do hBN é confirmada nas Figuras abaixo:



Figura: Evolução temporal da componente z do momento de dipolo da camada de água para os três valores de campo utilizado: $\mathbf{E} = 0.002 \text{ V/Å}$, $\mathbf{E} = 0.052 \text{ V/Å}$ e $\mathbf{E} = -0.052 \text{ V/Å}$ (linhas preta, vemelha e laranja, respectivamente).

- Momento de dipolo médio resultante na direção z é negativa em todos os casos;
- Campo elétrico externo, independente do sentido, não consegue alterar o campo dipolar da camada de água;
- Campo maior, mostra que, mesmo no caso limite, o modelo funciona;
- Resultados com o funcional vdW-DF mantém o resultado;

• • • • • • • • •

• Hipótese da influência da água na resposta anômala do hBN é confirmada nas Figuras abaixo:



Figura: Evolução temporal da componente z do momento de dipolo da camada de água para os três valores de campo utilizado: $\mathbf{E} = 0.002 \text{ V/Å}$, $\mathbf{E} = 0.052 \text{ V/Å}$ e $\mathbf{E} = -0.052 \text{ V/Å}$ (linhas preta, vemelha e laranja, respectivamente).

- Momento de dipolo médio resultante na direção z é negativa em todos os casos;
- Campo elétrico externo, independente do sentido, não consegue alterar o campo dipolar da camada de água;
- Campo maior, mostra que, mesmo no caso limite, o modelo funciona;
- Resultados com o funcional vdW-DF mantém o resultado;

• • • • • • • • •

• Hipótese da influência da água na resposta anômala do hBN é confirmada nas Figuras abaixo:



Figura: Evolução temporal da componente z do momento de dipolo da camada de água para os três valores de campo utilizado: $\mathbf{E} = 0.002 \text{ V/Å}$, $\mathbf{E} = 0.052 \text{ V/Å}$ e $\mathbf{E} = -0.052 \text{ V/Å}$ (linhas preta, vemelha e laranja, respectivamente).

- Momento de dipolo médio resultante na direção z é negativa em todos os casos;
- Campo elétrico externo, independente do sentido, não consegue alterar o campo dipolar da camada de água;
- Campo maior, mostra que, mesmo no caso limite, o modelo funciona;
- Resultados com o funcional vdW-DF mantém o resultado;

• • • • • • • • •

• Hipótese da influência da água na resposta anômala do hBN é confirmada nas Figuras abaixo:



Figura: Evolução temporal da componente z do momento de dipolo da camada de água para os três valores de campo utilizado: $\mathbf{E} = 0.002 \text{ V/Å}$, $\mathbf{E} = 0.052 \text{ V/Å}$ e $\mathbf{E} = -0.052 \text{ V/Å}$ (linhas preta, vemelha e laranja, respectivamente).

- Momento de dipolo médio resultante na direção z é negativa em todos os casos;
- Campo elétrico externo, independente do sentido, não consegue alterar o campo dipolar da camada de água;
- Campo maior, mostra que, mesmo no caso limite, o modelo funciona;
- · Resultados com o funcional vdW-DF mantém o resultado;

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Resultados Resultados

- Distribuição angular do momento de dipolo:
 - Campos para baixo e para cima, aparecem picos mais proeminentes em P(cos φ) na faixa de -1 < cos φ < 0, o que corresponde à componentes de p_z negativas;
 - Caso sem campo apresenta uma forma mais simétrica em torno de cos $\phi = 0$, o que leva a uma média de p_z próximo de zero, mas ainda negativo.



Figura: (b) Distribuição angular do momento de dipolo $P(\cos \phi)$, onde ϕ é o ângulo entre o dipolo da água e o eixo *z*. (c) Distribuição vertical das distâncias entre os átomos de oxigênio e o substrato. Os cálculos foram realizados com o funcional GGA-LYP.

- Confinamento planar das moléculas de água para caso com campo elétrico aplicado;
- Caso sem campo: formação de pequenos clusters de moléculas de água;
- Resultados com o vdW-DF apresentam uma maior confinamento da moléculas de água para casos com campo e sem campo;
 U F M G

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Resultados Resultados

- Distribuição angular do momento de dipolo:
 - Campos para baixo e para cima, aparecem picos mais proeminentes em P(cos φ) na faixa de -1 < cos φ < 0, o que corresponde à componentes de p_z negativas;
 - Caso sem campo apresenta uma forma mais simétrica em torno de cos φ = 0, o que leva a uma média de p_z próximo de zero, mas ainda negativo.



Figura: (b) Distribuição angular do momento de dipolo $P(\cos \phi)$, onde ϕ é o ângulo entre o dipolo da água e o eixo *z*. (c) Distribuição vertical das distâncias entre os átomos de oxigênio e o substrato. Os cálculos foram realizados com o funcional GGA-LYP.

- Confinamento planar das moléculas de água para caso com campo elétrico aplicado;
- Caso sem campo: formação de pequenos clusters de moléculas de água;
- Resultados com o vdW-DF apresentam uma maior confinamento da moléculas de água para casos com campo e sem campo;
 U F M G
Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Resultados Resultados

- Distribuição angular do momento de dipolo:
 - Campos para baixo e para cima, aparecem picos mais proeminentes em P(cos φ) na faixa de -1 < cos φ < 0, o que corresponde à componentes de p_z negativas;
 - Caso sem campo apresenta uma forma mais simétrica em torno de cos φ = 0, o que leva a uma média de p_z próximo de zero, mas ainda negativo.



Figura: (b) Distribuição angular do momento de dipolo $P(\cos \phi)$, onde ϕ é o ângulo entre o dipolo da água e o eixo *z*. (c) Distribuição vertical das distâncias entre os átomos de oxigênio e o substrato. Os cálculos foram realizados com o funcional GGA-LYP.

- Confinamento planar das moléculas de água para caso com campo elétrico aplicado;
- Caso sem campo: formação de pequenos clusters de moléculas de água;
- Resultados com o vdW-DF apresentam uma maior confinamento da moléculas de água para casos com campo e sem campo;

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Resultados Resultados

- Distribuição angular do momento de dipolo:
 - Campos para baixo e para cima, aparecem picos mais proeminentes em P(cos φ) na faixa de -1 < cos φ < 0, o que corresponde à componentes de p_z negativas;
 - Caso sem campo apresenta uma forma mais simétrica em torno de cos φ = 0, o que leva a uma média de p_z próximo de zero, mas ainda negativo.



Figura: (b) Distribuição angular do momento de dipolo $P(\cos \phi)$, onde ϕ é o ângulo entre o dipolo da água e o eixo *z*. (c) Distribuição vertical das distâncias entre os átomos de oxigênio e o substrato. Os cálculos foram realizados com o funcional GGA-LYP.

- Confinamento planar das moléculas de água para caso com campo elétrico aplicado;
- Caso sem campo: formação de pequenos clusters de moléculas de água;
- Resultados com o vdW-DF apresentam uma maior confinamento da moléculas de água para casos com campo e sem campo;

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN Resultados Resultados

- Distribuição angular do momento de dipolo:
 - Campos para baixo e para cima, aparecem picos mais proeminentes em P(cos φ) na faixa de -1 < cos φ < 0, o que corresponde à componentes de p_z negativas;
 - Caso sem campo apresenta uma forma mais simétrica em torno de cos φ = 0, o que leva a uma média de p_z próximo de zero, mas ainda negativo.



Figura: (b) Distribuição angular do momento de dipolo $P(\cos \phi)$, onde ϕ é o ângulo entre o dipolo da água e o eixo *z*. (c) Distribuição vertical das distâncias entre os átomos de oxigênio e o substrato. Os cálculos foram realizados com o funcional GGA-LYP.

- Confinamento planar das moléculas de água para caso com campo elétrico aplicado;
- Caso sem campo: formação de pequenos clusters de moléculas de água;
- Resultados com o vdW-DF apresentam uma maior confinamento da moléculas de água para casos com campo e sem campo;
 U F M G

- Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
- Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Grafeno/hBN
- - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados.
- Conclusões
- - Considerações Finais e Perspectivas
 - Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

- Estudamos, utilizando dinâmica molecular *ab initio*, o comportamento do momento de dipolo de uma camada de água confinada entre a monocamada de hBN e o substrato de *SiO*₂;
- Mostramos que as interações das moléculas de água com o substrato estabilizam o momento de dipolo da camada de água, cuja direção é a mesma independente do campo elétrico aplicado;
- Este resultado foi importante para entender o comportamento anômalo da resposta dielétrica de camadas de hBN quando caracterizadas por EFM;
- Devido ao campo interno criado pela camada de água, a resposta dielétrica do hBN é mascarada, apresentando comportamentos diferentes dependendo da polaridade da tensão aplicada, sendo, portanto, consequência do confinamento da água entre o hBN e o substrato.

UF**M**G

- Estudamos, utilizando dinâmica molecular *ab initio*, o comportamento do momento de dipolo de uma camada de água confinada entre a monocamada de hBN e o substrato de SiO₂;
- Mostramos que as interações das moléculas de água com o substrato estabilizam o momento de dipolo da camada de água, cuja direção é a mesma independente do campo elétrico aplicado;
- Este resultado foi importante para entender o comportamento anômalo da resposta dielétrica de camadas de hBN quando caracterizadas por EFM;
- Devido ao campo interno criado pela camada de água, a resposta dielétrica do hBN é mascarada, apresentando comportamentos diferentes dependendo da polaridade da tensão aplicada, sendo, portanto, consequência do confinamento da água entre o hBN e o substrato.

(日)

UF**M**G

- Estudamos, utilizando dinâmica molecular *ab initio*, o comportamento do momento de dipolo de uma camada de água confinada entre a monocamada de hBN e o substrato de *SiO*₂;
- Mostramos que as interações das moléculas de água com o substrato estabilizam o momento de dipolo da camada de água, cuja direção é a mesma independente do campo elétrico aplicado;
- Este resultado foi importante para entender o comportamento anômalo da resposta dielétrica de camadas de hBN quando caracterizadas por EFM;
- Devido ao campo interno criado pela camada de água, a resposta dielétrica do hBN é mascarada, apresentando comportamentos diferentes dependendo da polaridade da tensão aplicada, sendo, portanto, consequência do confinamento da água entre o hBN e o substrato.

(日)

U F *m* G

- Estudamos, utilizando dinâmica molecular *ab initio*, o comportamento do momento de dipolo de uma camada de água confinada entre a monocamada de hBN e o substrato de SiO₂;
- Mostramos que as interações das moléculas de água com o substrato estabilizam o momento de dipolo da camada de água, cuja direção é a mesma independente do campo elétrico aplicado;
- Este resultado foi importante para entender o comportamento anômalo da resposta dielétrica de camadas de hBN quando caracterizadas por EFM;
- Devido ao campo interno criado pela camada de água, a resposta dielétrica do hBN é mascarada, apresentando comportamentos diferentes dependendo da polaridade da tensão aplicada, sendo, portanto, consequência do confinamento da água entre o hBN e o substrato.

(日)

UF**M**G

Sumário

- Introdução
 - Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
 - Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 Grafeno/hBN
- 💿 Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões

S Considerações Finais e Perspectivas

- Considerações Finais e Perspectivas
- Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

Considerações Finais e Perspectivas Considerações Finais e Perspectivas

Considerações Finais e Perspectivas

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

• • • • • • • • • • • •

Considerações Finais e Perspectivas

• Estudamos o papel de defeitos pontuais na camada de hBN na estabilidade energética e na estrutura eletrônica de heteroestruturas compostas por grafeno girado sobre hBN;

UF**M**G

61/64

Considerações Finais e Perspectivas Considerações Finais e Perspectivas

Considerações Finais e Perspectivas

 Em outro trabalho, estudamos aspectos estruturais e energéticos relacionados com o empilhamento de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuíam empilhamentos com rotações. Relacionamos esses resultados com experimentos de crescimento de multicamadas de grafeno por sublimação de um substrato de SiC;

Considerações Finais e Perspectivas

- Por fim, no último trabalho, utilizamos dinâmica molecular *ab initio* para estudar o comportamento do momento de dipolo de uma camada de água confinada entre a monocamada de hBN e um substrato de *SiO*₂.
 - Mostramos que as interações das moléculas de água com o substrato estabilizam o momento de dipolo da camada de água, cuja direção é a mesma independente de um campo elétrico aplicado.
 - Com esse resultado foi possível entender o comportamento anômalo da resposta dielétrica de camadas de hBN quando caracterizadas por EFM.

Matheus J. S. Matos (UFMG)

 Além dos trabalhos apresentados, alguns outros vêm sendo realizados em colaboração com grupos experimentais;

(ロ) (部) (目) (日)

UF**M**G

Sar

• Entender qual é o comportamento de monocamadas, bicamadas e multicamadas de *MoS*₂ submetidas a uma pressão externa;



Figura: Estrutura do dissulfeto de molibdênio. As camadas no bulk estão separadas de 6.5Å. É possível obter apenas uma camada do *MoS*₂ apenas por esfoliação.

• Atualmente iniciamos também um trabalho com os professores Rodrigo Gribel e Bernardo Neves, onde estudaremos interface entre materiais como o *MoS*₂ e o *MoO*₃;

Vista de Lado



Vista de cima



・ロト ・ 日 ・ ・ 日 ・ ・ 日

- Por fim, pretendemos estudar o efeitos da pressão em sistemas como o grafeno e bicamadas de grafeno e analisar como se dá o efeito de dopagem nessas nanoestruturas quando a água é o meio transmissor da pressão (MTP).
- A motivação para esse projeto são experimentos de espectroscopia Raman em monocamada e bicamada de grafeno sob pressão hidrostática, realizados pelo professor Luiz Gustavo Cançado, seu aluno de mestrado Luiz Gustavo Martins e colaboradores;



Figura:

Sumário

- Introdução
 - Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal
 - Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals
- Superredes de Grafeno/hBN: o papel de defeitos pontuais na camada de BN
 Grafeno/hBN
- 💿 Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Introdução
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões

Estudo do Comportamento Dielétrico Anômalo de Camadas de BN

- Introdução e Objetivos
- Hipótese, Modelo e Objetivos
- Resultados
- Conclusões

S Considerações Finais e Perspectivas

- Considerações Finais e Perspectivas
- Agradecimentos

• • • • • • • • • • • •

Considerações Finais e Perspectivas Agradecimentos

Agradecimentos

- Ao Mário pela orientação;
- Aos colaboradores: Hélio Chacham, Ângelo Malachias, Rogério Paniago, Rodrigo Gribel, André Ferlauto, Luiz Gustavo, Ado Jório, Bernardo Neves, Camilla Oliveira, Mariana Prado, Ana Paula Barboza, Além-Mar Gonçalves, Thiago Grasiano, Muriel de Pauli, Lígia Parreira e Diego Alves.
- À minha esposa Geane e minha família;
- Ao grupo de Estrutura eletrônica;
- Ao corpo docente da Física;
- À todos os funcionários do Departamento de Física, que trabalham na parte administrativa, na limpeza e portarias;
- Aos amigos da pós. Valeu as conversas, as sessões de autoajuda, os cafés e os abraços;
- À CAPES, ao CNPq, ao INCT-Nano-Carbono pelo apoio financeiro e ao LCC-Cenapad-UFMG pelo suporte computacional.

• • • • • • • • • • • •