



PIVIC/CNPq-UFPG 2014

ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE GRAFENO-COBRE/(111)

Louis Gustavo da Costa Sobral e Sá ¹, Luis Alberto Terrazos Javier ²

Resumo

O grafeno é um alótropo do carbono com uma estrutura hexagonal com dois átomos por célula unitária e em duas dimensões. Desde a sua descoberta essa estrutura material vem sendo muito estudada, o motivo, o grafeno é um dos grandes promissores para uma nova revolução tecnológica devido a suas incríveis propriedades. Por exemplo, um transporte balístico de elétrons quando aplicado um campo elétrico, ser mais forte que o diamante e outras características. Neste trabalho apresentaremos o resultado de cálculos de primeiros princípios das propriedades eletrônicas, estruturais do grafeno e grafeno-Cu/(111). Utilizando o método "Full Potential Linearized Augmented Planes Waves"(FP-LAPW), baseado no formalismo Teoria Funcional da Densidade (DFT) implementado nos códigos computacionais WIEN2k.

Nos resultados obtidos, a densidade de estados de grafeno tem um gap zero na energia de Fermi, entretanto no sistema grafeno-Cu/(111) a densidade de estados projetado no grafeno é modificada com um gap em torno de -13 eV e a banda s passa de -20 eV para -18 eV. Na estrutura de bandas o ponto de Dirac desce para a banda de valência e as bandas cruzam a energia de Fermi caracterizando um material metálico. Nos modos normais de vibração obtemos seis bandas de dispersão referentes aos modos acústicos e óticos.

Palavras-chaves: grafeno, primeiro princípio, fônons.

Abstract

Graphene is an allotrope of carbon in a hexagonal structure with two atoms per unit cell and in two dimensions. Since its discovery that the material structure has been widely studied, the reason graphene is one of the great promise for a new technological revolution due to its amazing properties. For example, a ballistic transport of electrons when an electric field applied, be stronger than diamond and other features. In this paper we present the results of first-principles calculations of the electronic and structural properties of graphene and graphene-Cu / (111). Using the "Full Potential Linearized Augmented Planes Waves"(FP-LAPW) method, based on the formalism of Density Functional Theory (DFT) implemented in the computer code WIEN2k.

The results, the density of states of graphene has a zero gap in the Fermi energy, however in graphene-Cu / (111) projected density of states in graphene system is modified with a gap around -13 eV and the band s goes from -20 eV to -18 eV. In the band structure Dirac point down to the valence band and the bands intersect the Fermi energy featuring a metallic material. The normal modes of vibration we get six band dispersion related to acoustic and optical modes.

Key-work: graphene, first principle, phonons.

¹Aluno do Curso de Física, Centro de Educação e Saúde, UFPG, Cuité, PB, e-mail: louisgustavo9@gmail.com

²Professor Doutor, Centro de Educação e Saúde, UFPG, Cuité, PB, e-mail: lterrazo@ufcg.edu.br

INTRODUÇÃO

O carbono é um dos elementos químicos mais abundante encontrado no nosso planeta, utilizado nas fabricações de matérias do cotidiano como roupas, plásticos e entre outros utensílios domésticos. Encontrado em combustíveis como gasolina, petróleo e carvão; em dispositivos eletrônicos e em moléculas biológicas. Além de se encontrar carbono ligado a outros elementos a também a suas formas de alótropos, ou seja, matérias formadas apenas de carbonos. Dois alótropos bastantes conhecidos são o grafite e o diamante, com os avanços tecnológicos das últimas décadas surgiram novas forma de alótropos: fullerenos, nanotubos e grafeno.

Os fullerenos são moléculas “ocas” de carbono que constituem uma superfície curva apresentando anéis pentagonais e hexagonais. O exemplo mais conhecido é o C_{60} que contém 60 átomos de carbono e sua estrutura lembra uma bola de futebol. Poucos anos depois os cientistas descobriram os nanotubos que são folhas de grafeno enrolados que tem uma espessura na ordem de nanômetro.

Nas mas recentes pesquisas foi descoberto o grafeno. Esse semimetal é uma folha de átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal com dois átomos por célula unitária. Esse alótropo tem chamado a atenção da comunidade científica, principalmente os físicos por causa dos efeitos que o caracteriza [Sarma et al. 2010, Neto et al. 2009], como a condutividade que nunca cai para valores em unidades quânticas mesmo quando a concentração de carga tende a zero; o efeito Hall quântico ter um comportamento anômalo; uma das poucas estruturas na natureza que se encontram em 2 dimensões. Dos quatro estados de valência, três orbitais na hibridização sp^2 formam o estado σ com três átomos de carbono na sua vizinhança, e um orbital p desenvolve em estados deslocados π e π^* que forma os estados ocupados das bandas de valência mas altas e os estados desocupados da banda de condução mas baixa. Os estados π e π^* são degenerados no vértice dos hexágonos (k-pontos) da primeira zona de Brillouin.

Neste trabalho fizemos cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica de grafeno e grafeno-Cu/(111) baseados na teoria funcional da densidade, utilizando o método FP-LAPW inserido nos códigos WIEN2K.

METODOLÓGIA

Para resolver as equações de Kohn-Shan escalar-relativística, baseamos nossos cálculos na teoria funcional da densidade (DFT) [Madsen et al. 2001, Andersen 1975, Sjöstedt, Nordström e Singh 2000] realizado pelo método FP-LAPW inseridos nos códigos computacionais WIEN2k [Blaha et al. 2013] Nesse método as funções de ondas são expandidas em harmônicos esféricos na região dentro das esferas atômicas com raios R_{MT} e por ondas planas no restante do espaço da célula unitária (a região intersticial). Os efeitos de troca e correlação são tratados juntamente com a teoria funcional da densidade, aqui utilizamos o GGA - PBEsol [Perdew et al. 2008].

Neste trabalho estudamos dois sistemas, grafeno e grafeno-cobre/(111), para simular as estruturas construímos duas supercélulas com os parâmetros $a = b = 2.46 \text{ \AA}$ e $a = b = 2.75 \text{ \AA}$, respectivamente ao grafeno e grafeno-cobre/(111) e ambos com um vácuo de $c = 10 \text{ \AA}$. Para a integração no espaço recíproco utilizamos o método do tetraedro na parte irreduzível da primeira zona de Brillouin usando 182 pontos para o grafeno e 104 pontos para o grafeno-Cu/(111). O processo de auto-consistência foi alcançado de tal forma que as forças entre os átomos de carbono sejam menor de 1.0 mRy/a.u. , e utilizamos um $R_{Kmax} = 7.0$.

RESULTADO E DISCURSÃO

Grafeno

Grafeno, Figura 1, é feito por átomos de carbonos arranjados em uma estrutura hexagonal. A estrutura pode ser vista como uma rede triangular com uma base de dois átomos por célula unitária. Os vetores da rede são da seguinte forma $a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$, $a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$, onde $a = 1.42\text{Å}$ é a distância entre carbono-carbono. Os vetores da rede recíproca são dados por $b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3})$, $b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})$.

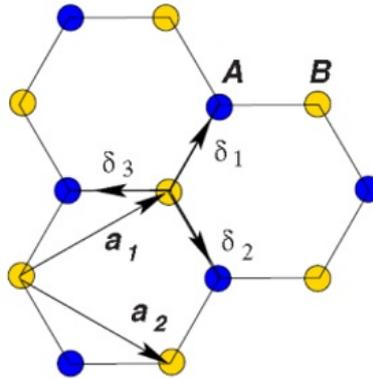


Figura 1: Estrutura da rede de grafeno

grafeno-cobre/(111)

O sistema grafeno-cobre/(111) [Siokou et al. 2011], Figura 2, é uma rede hexagonal com os seguintes parâmetros de rede $a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$, $a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$, onde $a = 1.58 \text{Å}$ é a distância entre carbono-carbono, o grafeno foi colocado a uma distância de $2,09 \text{Å}$ da superfície do cobre. A distância entre os carbonos foi alterada para que os carbonos se localizem em posições simétricas sobre o cobre.

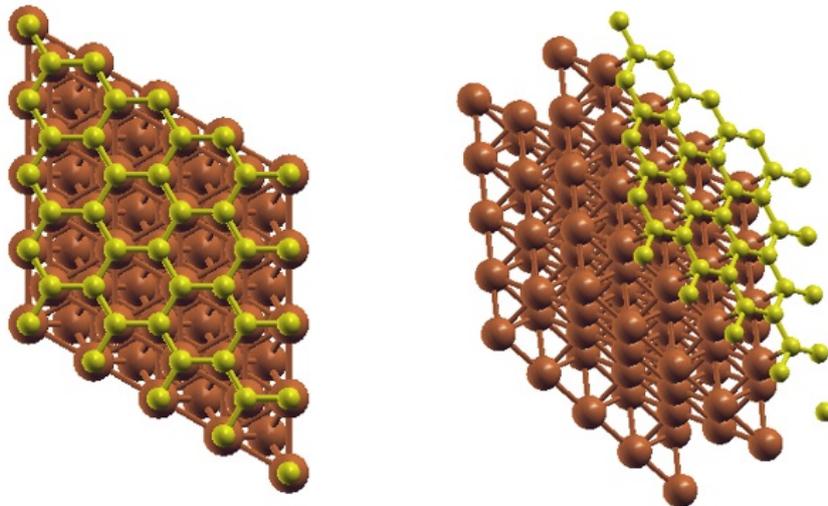


Figura 2: Grafeno sobre o cobre.

Densidade de Estados

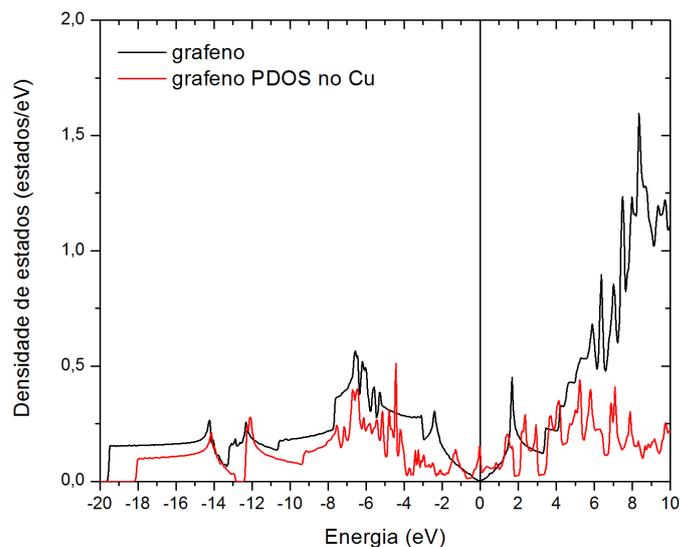


Figura 3: Densidade de Estados.

Na Figura 3 comparamos as densidades de estados (DOS) total do grafeno e a PDOS de grafeno no Cu/(111). No grafeno isolado apresenta um caráter semimetálico devido a um gap zero na energia de Fermi, entanto que no grafeno-Cu/(111) ele tem um comportamento metálico. Em torno de -13 eV aparece um pequeno gap. Também observamos que a banda *s* do grafeno passa de -20 eV para -18 eV no grafeno-Cu/(111).

Estruturas de bandas

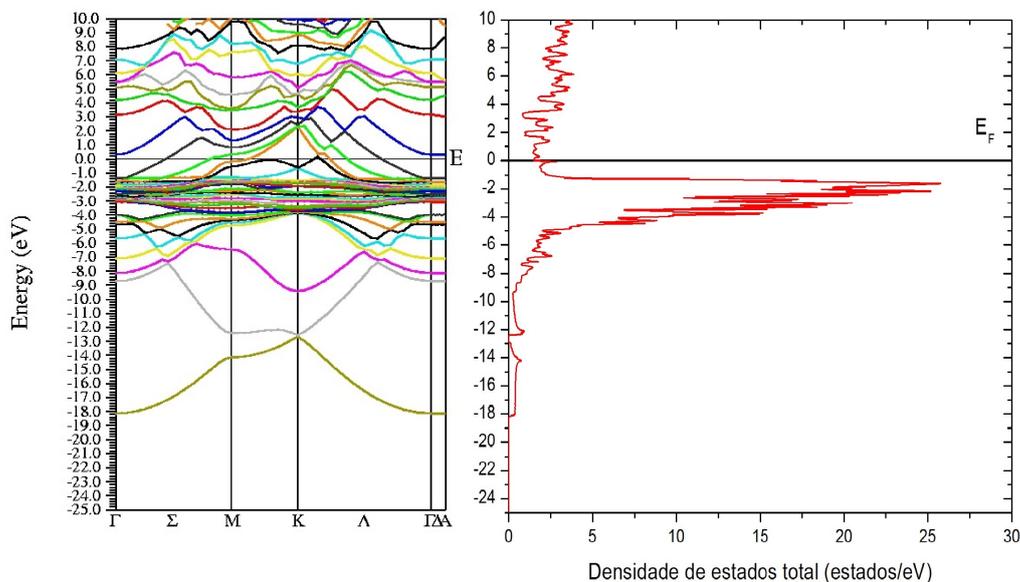


Figura 4: Estrutura de bandas.

Na Figura 4 é apresentado a estrutura de bandas do sistema grafeno-Cu/(111), as bandas cruzam a energia de Fermi caracterizando que essa estrutura tem um comportamento metálico. Também é visto que entre -3,0 à -1,0 há bandas que não tem muita dispersão, que correspondem a elétrons *d* que caracterizam aos metais de transição. O ponto de Dirac é deslocado para a banda de valência e em torno de -13 é observado um pequeno gap.

Modos normais de vibração

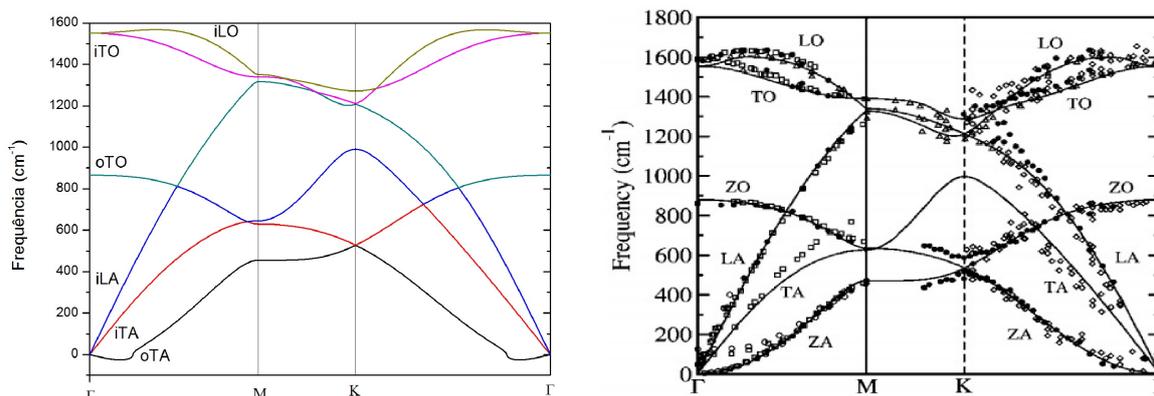


Figura 5: Modos normais de vibração.

Na Figura 5 é apresentada as bandas da dispersão do fônons [Xu e buehler 2010] de grafeno calculadas a partir do programa Phonopy [Togo, Oba e Tanaka 2008] e comparamos com os resultado calculados por [Mounet e Marzari 2005], na qual há uma boa concordância. Podemos perceber que na figura mostra que os fônons são dispersos por seis bandas, onde três correspondem a ramificações acústicas (A) e as outras a ramificações ópticas (O). Para uma ramificação acústica (A) e outra óptica (O), a vibração da rede (o) ocorre perpendicularmente ao plano do grafeno. Para as outras quatro ramificações, duas acústicas e duas ópticas, a vibração (i) está no plano do grafeno.

CONCLUSÃO

Neste trabalho realizamos cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica de grafeno e grafeno-Cu/(111), dentro da teoria funcional da densidade, utilizando o método FP-LAPW inseridos nos códigos WIEN2K. Para simular esses sistemas utilizamos o esquema de supercélulas. A densidade de estados e a estrutura de bandas mostram que o grafeno é um semimetálico e o grafeno-Cu/(111) é um metálico. Também determinados os modos normais do grafeno, na qual apresentam seis bandas de dispersão.

AGRADECIMENTO

Pesquisa desenvolvida com o auxílio do CENAPAD-SP (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo), projeto UNICAMP / FINEP - MCT.

A professor Luis Alberto Terrazos Javier pela orientação.

Referências

- [Andersen 1975]ANDERSEN, O. K. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, v. 15, n. 3060, 1975.
- [Blaha et al. 2013]BLAHA, P. et al. *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. [S.l.], 2013.
- [Madsen et al. 2001]MADSEN, G. K. H. et al. Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Physical Review B*, v. 64, n. 195134, 2001.
- [Mounet e Marzari 2005]MOUNET, N.; MARZARI, N. First-principles determination of the structural vibrational and thermodynamic properties of diamond graphite and derivatives. *Physical Review B*, v. 71, n. 205214, 2005.

- [Neto et al. 2009]NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, v. 81, p. 9785– 9790, 2009.
- [Perdew et al. 2008]PERDEW, J. P. et al. Erratum: Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, v. 100, p. 136406, April 2008.
- [Sarma et al. 2010]SARMA, S. D. et al. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Reviews of Modern Physics*, v. 83, 2010.
- [Siokou et al. 2011]SIOKOU, A. et al. The electronic properties of graphene. *Applied Surface Science*, v. 257, 2011.
- [Sjöstedt, Nordström e Singh 2000]SJÖSTEDT, E.; NORDSTRÖM, L.; SINGH, D. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Communications*, v. 114, 2000.
- [Togo, Oba e Tanaka 2008]TOGO, A.; OBA, F.; TANAKA, I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and cacl₂-type sio₂ at high pressures. *Phys. rev. B*, v. 78, p. 134106, Oct 2008.
- [Xu e buehler 2010]XU, Z.; BUEHLER, M. J. Interface struct and mechanics between graphene and metal substrates: a firstppinciples study. *Jornal of Physics Condensed Matter*, v. 22, n. 485301, 2010.