

**ESTUDO TEÓRICO DE HETEROESTRUTURAS BASEADAS EM
MATERIAIS BIDIMENSIONAIS**

EVERSON DOS SANTOS SOUZA

**ESTUDO TEÓRICO DE HETEROESTRUTURAS BASEADAS EM
MATERIAIS BIDIMENSIONAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-
-Graduação em Física do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Federal do Espírito
Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Doutor em Física.

ORIENTADOR: WANDERLÃ LUIS SCOPEL.

Vitória

Outubro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Souza, Everson dos Santos, 1985-

S729e Estudo teórico de heteroestruturas baseadas em materiais
bidimensionais / Everson dos Santos Souza. — 2018.
119 f. : il.

Orientador: Wanderlã Luis Scopel.

Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal do Espírito
Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Estrutura eletrônica. 3.
Espectrometria por raios X. 4. Superfícies (Tecnologia). 5.
Magnetismo. 6. Campos elétricos. I. Scopel, Wanderlã Luis.
II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Exatas. III. Título.

CDU: 53



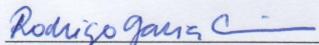
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

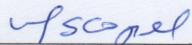
“Estudo Teórico de Heteroestruturas Baseadas em Materiais Bidimensionais”

Everson dos Santos Souza

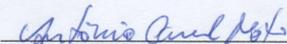
Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo
como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada por:

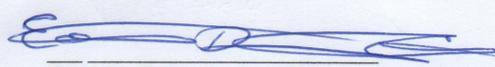

Prof. Dr. Rodrigo Garcia Amorim
(UFF/RJ)


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


Prof. Dr. Fábio Arthur Leão de Souza
(IFES/ES)


Prof. Dr. Antônio Canal Neto
(PPGFis/UFES)


Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso
(PPGFis/UFES)


Prof. Dr. Edson Passamani Caetano
(PPGFis/UFES)

Vitória-ES, 26 de outubro de 2018

Como diz Marcel Proust em sua obra em busca do tempo perdido: "Faz muito tempo que meu pai já deixou de poder dizer à mamãe: vai com o pequeno. Jamais renascerá para mim a possibilidade de tais horas". Mas a sua presença permanece em minha memória... como a mais linda manhã para sempre...

Eu dedico este trabalho à memória de meu pai.

Como diz Arnaldo Antunes na música Cabimento: "Hoje eu caíbo nesse mesmo corpo que já coube na minha mãe. Minha mãe, minha avó e antes delas minha tataravó e antes delas um milhão de gerações distantes dentro de mim."

Eu dedico este trabalho à minha mãe Eloá.

Agradecimentos

A realização do projeto de pesquisa que deu origem aos trabalhos desta tese não teria sido possível sem o apoio das seguintes pessoas e instituições, pelas quais tenho profundo sentimento de gratidão:

- Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel.
- Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa.
- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).
- Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD-SP).
- Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).
- Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFis) da UFES.
- Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES)

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

- Aos amigos e colegas do programa de pós-graduação em Física, pelo convívio e pelas reflexões sobre Física e sobre a Vida.
- Ao secretário da pós-graduação, José Carlos, por ser sempre atencioso e prestativo em auxiliar nas questões 'burocráticas'.
- Finalmente, quero agradecer minha família pelo carinho e apoio incondicional ao longo da vida. Em especial, à minha irmã Eliane, pela amizade, pelos conselhos e por compartilhar comigo essa aventura de possibilidades surpreendentes que é a vida. À minha mãe Eloá, por sustentar o vínculo que me uniu a vida, por respeitar minhas escolhas e por apoiar a minha caminhada e este trabalho mesmo não sabendo qual o seu significado.

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - código de financiamento 001."

“Um cientista sem imaginação é como um pássaro sem asas”
(Rubem Alves [1933-2014])

Resumo

Esta tese apresenta uma investigação teórica de duas heteroestruturas baseadas em materiais bidimensionais: (i) bicamada de grafeno funcionalizada com átomos de cobalto substitucionais (Co/GBL) sobre a superfície Cu(111) [Co/GBL/Cu(111)] e (ii) uma heteroestrutura lateral planar grafeno-MoSe₂. As propriedades destes sistemas foram estudadas por meio de simulações de espectroscopia de *absorção de raios X na região próxima à borda* (XANES) e/ou métodos de estrutura eletrônica com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Nossos resultados indicam um fenômeno de comutação magnética no sistema Co/GBL/Cu(111), ou seja, a possibilidade de ligar e desligar a magnetização da Co/GBL em superfície Cu(111). Este fenômeno tem como base o controle da transferência de carga Co/GBL \rightleftharpoons Cu(111) por meio de um campo elétrico externo; o que controla a ocupação eletrônica de orbitais Co-3d_{z²} e C-2p_z próximo ao nível de Fermi e, como consequência, as propriedades magnéticas da bicamada de grafeno dopada com cobalto. No sistema grafeno-MoSe₂, com base em critérios de estabilidade energética para diferentes modelos estruturais, encontramos que as bordas Klein e zigue-zague do grafeno podem servir como sítio de nucleação para formação de interfaces grafeno-MoSe₂ energeticamente estáveis, onde diferentes morfologias estruturais são possíveis. Para as geometrias de interface mais prováveis foram realizadas caracterizações adicionais das propriedades eletrônicas e estruturais, por meio de simulações de espectroscopia de XANES na borda K do carbono. A análise dos espectros de absorção indicou a viabilidade de identificação de diferentes geometrias de interface no sistema híbrido grafeno-MoSe₂ a partir de medidas de XANES. Os resultados também revelaram que as propriedades eletrônicas e magnéticas locais dependem da estrutura atômica da interface. Em particular, encontramos a característica de meia-metalicidade (condução em um único canal de spin) em determinadas geometrias de interface, o que tem grande potencial para aplicações em spintrônica.

Palavras-chave: Materiais Nanoestruturados, Estrutura eletrônica, Espectroscopia de absorção de raios X, Superfícies (Tecnologia), Campos elétricos, Magnetismo.

Abstract

This thesis presents a theoretical investigation of two heterostructures based on 2D materials: (i) substitutionally cobalt-doped graphene bilayer (Co/GBL) on the Cu(111) surface [Co/GBL/Cu(111)] and (ii) a graphene-MoSe₂ in-plane lateral heterostructure. The properties of these systems were studied through simulations of *X-ray Absorption Near-Edge Structure* (XANES) spectroscopy and/or electronic structure methods based on Density Functional Theory (DFT). Our results indicate a magnetic switching phenomenon in the Co/GBL/Cu(111) system, that is, the capability of switch on and off the magnetization of the Co-doped graphene bilayer on Cu(111). This phenomenon is based on control of Co/GBL \rightleftharpoons Cu(111) electronic charge transfer by an external electric field; which adjust the electronic occupation of the Co-3d_{z²} and C-2p_z orbitals near the Fermi level and, as a consequence, the magnetic properties of Co-doped graphene bilayer. In the graphene-MoSe₂ system, based on energetic stability criteria for different structural models, we found that zigzag and Klein edges of graphene can serve as a nucleation site for the formation of energetically stable graphene-MoSe₂ interfaces, where different structural morphologies are possible. For the energetically more likely interface geometries, we carried out additional characterizations of electronic and structural properties through simulations of XANES spectroscopy at the C K-edge. The analysis of the absorption spectra indicated the feasibility of identifying different interface geometries in the graphene-MoSe₂ hybrid system from XANES spectroscopy measurements. The results also revealed that the local electronic and magnetic properties depend on the interface atomic structure. In particular, we found half-metallicity characteristic (conduction in only one of the two spin channels) at certain interface geometries, which has great potential for spintronics applications.

Keywords: Nanostructured materials, Electronic structure, X-ray absorption spectroscopy, Surfaces (technology), Electric Field, Magnetism.

Lista de Figuras

2.1	Figura ilustrativa de materiais bidimensionais atualmente conhecidos	5
2.2	Rede cristalina no espaço real e zona de Brillouin do grafeno	6
2.3	Estrutura eletrônica do grafeno	8
2.4	Modelo da estrutura cristalina de uma TBG com ângulo θ de $3,89^\circ$	10
2.5	Figura ilustrativa de bicamada de grafeno com empilhamento AA e AB	11
2.6	Estrutura eletrônica de bicamada de grafeno	12
2.7	Evolução da estrutura de bandas do MoS ₂ em função do número de camadas. . .	13
2.8	Estrutura cristalina de TMDs nas fases 2H, 1T e 1T'.	14
2.9	Estrutura de bandas do MoSe ₂ pristino	14
2.10	Formação de bicamada de grafeno sobre substrato de cobre	16
2.11	Esquema ilustrativo do procedimento experimental para síntese de heteroestrutura lateral grafeno-MX ₂	18
3.1	Figura ilustrativa de um sistema de coordenadas	21
3.2	Esquema da solução autoconsistente para as equações de Kohn-Sham.	30
3.3	Representação de Pseudopotencial	34
3.4	Um típico espectro de XAS, indicando as regiões de XANES e EXAFS.	39
3.5	Espectro de XAS na borda K do oxigênio e nas bordas L _{2,3} de metais de transição.	40
3.6	Esquema representando o processo no qual se baseia a XANES na borda K.	41
3.7	Esquema de uma configuração experimental para obtenção de espectro de XAS com dependência angular	43
3.8	Espectro de XANES obtido com diferentes valores de γ	46
4.1	Esquema ilustrativo de três configurações para interface GBL/Cu	50
4.2	Propriedades da interface GBL–Cu(111).	52
4.3	Estrutura de bandas da GBL/Cu(111) em torno do ponto K	53
4.4	Vista local da estrutura atômica otimizada dos sistemas Co/GBL.	54
4.5	Estabilidade energética e momento magnético do sistema Co/GBL	55
4.6	Densidade de estados projetada no orbital Co(d _{z²}) do átomo de cobalto para o sistema Co/GBL.	56
4.7	Propriedades dos sistemas Co/GBL/Cu.	57

4.8	Densidade de estados projetada para o sistema Co/GBL/Cu.	59
4.9	Efeito de campo elétrico externo no sistema Co/GBL/Cu(111).	60
4.10	Efeito de campo elétrico externo no sistema Co/GBL/Cu(111).	61
4.11	Densidade de estados do sistema Co(α^a)/GBL/Cu (com campo elétrico externo). Distribuição de densidade de spin em função do campo elétrico externo.	62
5.1	Estrutura atômica otimizada (vista local) das interfaces G-MoSe ₂ mais estáveis. .	68
5.2	Espectros de XANES na borda K do carbono obtidos a partir de átomos na região pristina de uma fita de grafeno simétrica com bordas zigue-zague.	69
5.3	Espectros de XANES na borda K do carbono para G-MoSe ₂ com diferentes geo- metrias de interface	70
5.4	Densidade de estados (sobre a presença do <i>core-hole</i>) projetada em orbitais fora do plano e planares de um átomo de carbono provado e de seus primeiros vizinhos (Mo ou Se).	72
5.5	Distribuição de densidade de spin líquida ($\Delta\rho^{\uparrow\downarrow}$) do sistema híbrido G-MoSe ₂ . .	74
5.6	Estrutura de bandas spin-polarizada para o sistema híbrido G-MoSe ₂	75
B.1	Dependência do espectro de XANES em relação à distância a partir da interface G-MoSe ₂	101
B.2	Efeito do comprimento de ligação C-C sobre as características do espectro de XANES na borda K do carbono no grafeno.	103

Lista de Tabelas

3.1	Energias de ligação do elétron para alguns elementos em sua forma natural . . .	40
4.1	Propriedades energéticas e estruturais para interface GBL/Cu.	51
4.2	Parâmetros estruturais para os sistemas Co/GBL.	54
5.1	Estabilidade energética e propriedades estruturais para as geometrias de interface G-MoSe ₂	68

Lista de Siglas

AE \equiv All-Electron

ARPES \equiv Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy

CBM \equiv Conduction Band Minimum

CVD \equiv Chemical Vapor Deposition

DFT \equiv Density Functional Theory

DFT-D \equiv Dispersion-corrected Density Functional Theory

ELNES \equiv Energy-Loss Near-Edge Structure

EPR \equiv Electron Paramagnetic Resonance

ESPRESSO \equiv opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization

EXAFS \equiv Extended X-ray absorption fine structure

FET \equiv Field-Effect Transistor

GGA \equiv Generalized Gradient Approximation

GIPAW \equiv Gauge-Independent Projector Augmented Waves

HWHM \equiv Half Width at Half Maximum

LDA \equiv Local-Density Approximation

LSDA \equiv Local Spin Density Approximation

NEXAFS \equiv Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure

NMR \equiv *Nuclear Magnetic Resonance*

PAW \equiv Projector Augmented Wave

PBE \equiv Perdew-Burke-Ernzerhof

PDOS \equiv Projected Density of States

SEM \equiv Scanning Electron Microscopy

STM \equiv Scanning Tunneling Microscopy
TBG \equiv Twisted Bilayer Graphene
TMDs \equiv Transition Metal Dichalcogenides
VASP \equiv Vienna Ab-initio Simulation Package
VBM \equiv Valence Band Maximum
vdW \equiv van der Waals
vdW-DF \equiv van der Waals Density Functional
VESTA \equiv Visualization for Electronic and STructural Analysis
XANES \equiv X-ray Absorption Near Edge Structure
XAS \equiv X-ray Absorption Spectroscopy
XLD \equiv X-ray *Linear Dichroism*

Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xii
Lista de Siglas	xiii
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	2
1.2 Organização da Tese	3
2 Materiais 2D e Heteroestruturas	4
2.1 Cristais Bidimensionais	4
2.2 Grafeno	6
2.2.1 Estrutura cristalina	6
2.2.2 Estrutura eletrônica	7
2.3 Bicamada de Grafeno	9
2.3.1 Estrutura cristalina	9
2.3.2 Estrutura eletrônica	12
2.4 Dicalcogenetos de metais de transição	13
2.5 Heteroestruturas Compostas por Folhas de Grafeno e Superfícies de Metais .	15
2.5.1 Grafeno funcionalizado sobre superfícies de metais	16
2.6 Heteroestruturas Compostas por dois Materiais 2D Diferentes	17
3 Fundamentos Metodológicos	20
3.1 O problema de Muitos Corpos Interagentes	20
3.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	24
3.2.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn	25

3.2.2	As equações variacionais de Kohn-Sham	28
3.2.3	Funcionais para troca e correlação	30
3.3	Método de Ondas Planas e Pseudopotencial	32
3.4	Método Projetor de Onda Aumentada (PAW)	36
3.5	Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	39
3.5.1	Aspectos básicos	39
3.5.2	Descrição dentro do contexto da DFT	41
4	Momento magnético comutável em bicamada de grafeno (dopada com Co) sobre superfície Cu(111)	47
4.1	Introdução	48
4.2	Detalhes Computacionais	49
4.3	Bicamada de Grafeno em Cu(111)	50
4.4	Bicamada de Grafeno Dopada com Cobalto	53
4.5	Bicamada de Grafeno (dopada com cobalto) sobre Cu(111)	56
4.6	Conclusões deste capítulo	63
5	Estudo de propriedades de interface local em uma heteroestrutura lateral planar de grafeno e MoSe₂	64
5.1	Introdução	65
5.2	Detalhes Computacionais	65
5.3	Propriedades de interface local em grafeno-MoSe ₂	67
5.4	Conclusões deste capítulo	76
6	Conclusões	77
	Referências Bibliográficas	79
	Apêndice A Lista de Artigos	100
	Apêndice B Resultados Suplementares	101

Capítulo 1

Introdução

Em 2004, a técnica experimental de clivagem micromecânica foi utilizada por Novoselov *et al.* para síntese de uma monocamada de grafite (conhecida como grafeno) [1], um semimetal bidimensional (2D) com propriedades notáveis que atraiu grande atenção da comunidade científica. Essa descoberta motivou, ao longo dos últimos anos, a síntese de outros materiais 2D com propriedades diversificadas (ver capítulo 2). Esses materiais têm atraído grande atenção por causa de dois motivos principais: (1) Materiais 2D possuem características peculiares que fazem destes uma plataforma interessante para o estudo de novos conceitos e fenômenos quânticos fundamentais como, por exemplo, a emergência de novas fases topológicas da matéria [2–6]; (2) Materiais 2D possuem estruturas e propriedades notáveis que são promissoras para muitas aplicações em nanotecnologia.

Uma questão importante no campo de materiais 2D é que suas propriedades intrínsecas podem ser modificadas por meio de funcionalização, por exemplo, dopagem substitucional; o que representa uma maneira de adequar suas propriedades para se alcançar novas funcionalidades e ampliar o seu potencial para aplicações específicas. Outra questão importante é a compreensão das propriedades de interface de heteroestruturas baseadas em materiais bidimensionais [7], uma vez que a integração de um material 2D específico em nanodispositivos exige a formação de interfaces com (i) outros materiais 2D ou (ii) outros materiais como, por exemplo, superfícies sólidas (*i.e.* materiais dielétricos e/ou superfícies de metais). A caracterização de propriedades de interface em heteroestruturas é muito importante para fabricação de nanodispositivos, tanto que Herbert Kroemer ¹ criou a famosa frase "the interface is the device" [9].

É importante salientar que em muitas aplicações a formação de interfaces entre materiais 2D e superfícies sólidas determina uma série de "fenômenos de interface" que podem ter influência em propriedades de transporte e, conseqüentemente, no desempenho de dispositivos baseados nesses materiais [10]. Nesse contexto, é importante compreender como o material 2D interage com a superfície sólida e como suas propriedades são afetadas [11, 12].

¹Herbert Kroemer ganhou o prêmio Nobel de Física em 2000 pelo "desenvolvimento de heteroestruturas semicondutoras usadas em optoeletrônica" [8].

Outra questão importante é compreender de que maneira as propriedades de interface determinadas pela interação do material 2D com a superfície sólida irão afetar propriedades obtidas por meio de funcionalização do material 2D. Um estudo teórico dessas questões, junto com dados experimentais, pode permitir a descoberta de maneiras de controlar as propriedades de interface para se obter novas funcionalidades para materiais 2D (funcionalizados) em diferentes substratos como, por exemplo, a possibilidade de controlar propriedades magnéticas de bicamada de grafeno (funcionalizada com cobalto) sobre superfície Cu(111).

Concomitantemente, a construção de novas estruturas híbridas compostas apenas por materiais 2D é considerada um progresso no caminho de miniaturização de dispositivos na área de nanotecnologia, uma vez que a diversidade de propriedades encontradas em materiais 2D permite substituir materiais 3D tradicionalmente utilizados em dispositivos eletrônicos. Nesse contexto, para orientar possíveis aplicações, é fundamental elucidar as propriedades de interface em tais tipos de heterojunções. Por exemplo, a combinação de cálculos de primeiros princípios e simulações teóricas de técnicas espectroscópicas (por exemplo, espectroscopia de *absorção de raios X na região próxima à borda*) pode ser útil no processo de caracterização de propriedades de interface local em novas estruturas híbridas de materiais 2D. Esse tipo de abordagem teórica é importante para auxiliar a interpretação de resultados experimentais e pode indicar a viabilidade de utilização de técnicas experimentais particulares para o estudo de sistemas específicos.

Diante dessa perspectiva, e com o objetivo de fornecer contribuições teóricas no campo de pesquisa de materiais 2D, nesta tese foram investigadas heteroestruturas baseadas em materiais bidimensionais.

1.1 Objetivos

O objetivo principal do projeto de pesquisa que deu origem aos trabalhos desta tese foi aplicar métodos de estrutura eletrônica com base na DFT para investigar propriedades de heteroestruturas baseadas em materiais bidimensionais: (i) heteroestruturas compostas por materiais 2D e superfícies sólidas; (ii) heteroestruturas compostas por dois materiais 2D diferentes. Entre as propriedades de interesse pode-se citar: estabilidade energética, propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas; e propriedades de interface local obtidas por meio de simulações de espectroscopias experimentais, *i.e.* espectroscopia de absorção de raios X (XAS). Para alcançar o objetivo do projeto considerou-se dois sistemas específicos; um sistema referente ao tipo de estrutura descrita no item (i) e um sistema referente ao item (ii), a saber:

- O primeiro sistema estudado consistiu em uma heteroestrutura composta por bicamada de grafeno funcionalizada com átomos de cobalto substitucionais e uma superfície metálica [Cu(111)]. Neste caso, o estudo tentou responder duas perguntas principais: (1) de que maneira as propriedades de interface determinadas pela intera-

ção da bicamada de grafeno com o substrato irão afetar as novas propriedades obtidas na bicamada de grafeno por meio da funcionalização com cobalto? (2) existe uma maneira de ajustar o momento magnético obtido na bicamada de grafeno por meio do controle das propriedades de interface determinadas pelo contato com o substrato?

- O segundo sistema estudado consistiu em uma heteroestrutura lateral composta por dois materiais 2D diferentes, *i.e.*, grafeno e disseleneto de molibdênio (MoSe_2). Neste caso, o estudo tentou elucidar as propriedades de interface local por meio de cálculos primeiros princípios e simulações teóricas de XANES na borda K do carbono. Em particular, a principal pergunta que guiou esse estudo foi: É possível fornecer um caminho para identificação de diferentes estruturas de interface local no sistema híbrido grafeno- MoSe_2 e mapear a estrutura eletrônica local dessas estruturas de interface?

1.2 Organização da Tese

Esta tese está organizada da seguinte maneira:

- No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão sobre materiais bidimensionais e heteroestruturas, com o objetivo de fornecer uma contextualização para o projeto de pesquisa desenvolvido.
- No Capítulo 3 apresentam-se os fundamentos dos métodos utilizados para efetivação do projeto de pesquisa.
- No Capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos para o primeiro sistema estudado. Esse capítulo tem como base um trabalho científico publicado durante o período de doutoramento [13].
- No Capítulo 5 apresentam-se os resultados obtidos para o segundo sistema estudado. Esse capítulo tem como base outro trabalho científico publicado durante o período de doutoramento [14].
- No Capítulo 6 apresenta-se uma conclusão geral.
- No Apêndice A, apresenta-se a lista completa de artigos publicados durante o período de doutoramento.

Capítulo 2

Materiais 2D e Heteroestruturas

2.1 Cristais Bidimensionais

A possibilidade de existência de cristais bidimensionais em estado livre foi questionada na década de 40 por Peierls e Landau que argumentaram que cristais bidimensionais (2D) eram termodinamicamente instáveis e, portanto, do ponto de vista teórico, não poderiam existir [15]. Nesse sentido, uma série de obras de Landau [16] e Mermin [17, 18] demonstraram a impossibilidade teórica de ordenamento de longo alcance (cristalográfico ou magnético) em redes cristalinas de baixa dimensionalidade, em qualquer temperatura finita, devido à contribuição divergente de flutuações térmicas. Essa impossibilidade teórica foi posteriormente apoiada por observações experimentais em filmes finos, que indicaram que abaixo de uma determinada espessura os filmes tornavam-se termodinamicamente instáveis, a menos que constituíssem uma parte intrínseca de um sistema tridimensional (uma superfície sólida, por exemplo). Por esta razão, cristais bidimensionais foram durante muito tempo conhecidos apenas como uma parte integrante de estruturas tridimensionais maiores, quando cultivados epitaxialmente em materiais com rede cristalina correspondente [19].

Entretanto, em 2004 a técnica experimental de clivagem micromecânica foi utilizada por Novoselov *et al.* para obtenção de uma monocamada de grafite (conhecida como grafeno) [1], um semimetal bidimensional estável em condições ambientes e com propriedades notáveis que atraiu grande atenção da comunidade científica. Adicionalmente, em 2005, essa mesma técnica experimental foi aplicada para obtenção de outros cristais bidimensionais [20].

Essas descobertas motivaram, ao longo dos últimos anos, a obtenção de outros materiais 2D com propriedades diversificadas. Como exemplo ilustrativo dessa diversidade apresenta-se na Figura 2.1 a estrutura cristalina de materiais 2D representativos¹: grafeno, que é um material "semicondutor de *gap* nulo"(semimetal); nitreto de boro hexagonal (*hBN*),

¹Todas figuras não referenciadas neste capítulo foram geradas com objetivo didático para esta tese. Figuras de estrutura cristalina foram geradas com uso do VESTA [21] e figuras de estrutura bandas foram obtidas por meio de cálculos de primeiros princípios com uso da distribuição Quantum ESPRESSO.

que é um material "isolante"; disseleneto de molibdênio (MoSe_2), que é um material semicondutor na fase 2H; e fosforeno, que é um material semicondutor. É importante observar que o grafeno e o $h\text{BN}$ possuem a mesma estrutura cristalina e este último possui parâmetro de rede ² aproximadamente 1,5% maior em comparação com o grafeno [22]. Essa compatibilidade estrutural é um dos motivos do sucesso na síntese de estruturas laterais híbridas compostas por esses dois materiais [23]. Por outro lado, o parâmetro de rede do MoSe_2 é aproximadamente 33% maior que o do grafeno. Mesmo assim, uma estrutura lateral híbrida entre esses dois materiais pode ser obtida para uma determinada periodicidade de interface, que minimiza a incompatibilidade entre as duas estruturas para $\sim 0,2\%$ (ver Capítulo 5).

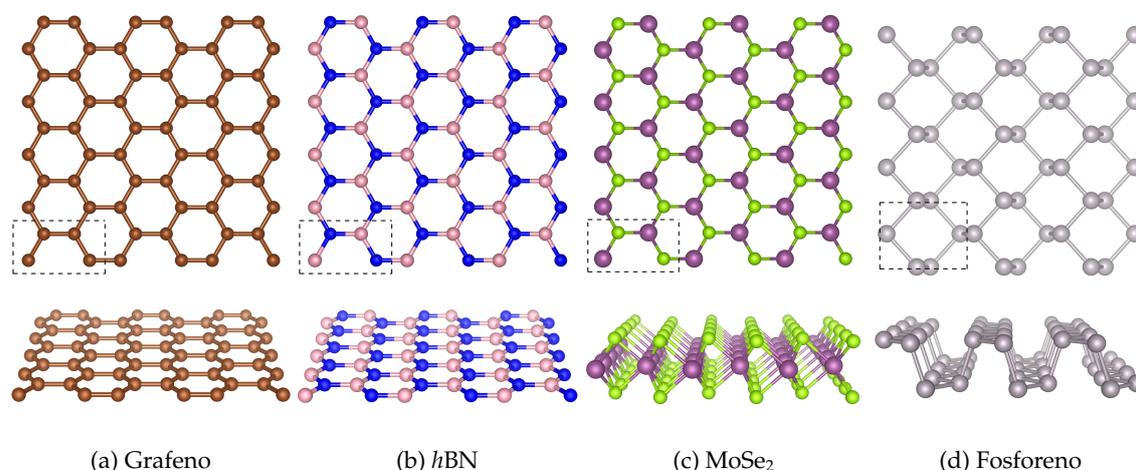


Figura 2.1. Figura ilustrativa de materiais bidimensionais atualmente conhecidos: grafeno, nitreto de boro hexagonal ($h\text{BN}$), disseleneto de molibdênio (MoSe_2) e fosforeno.

Atualmente existem outros materiais 2D conhecidos, além do grafeno, fosforeno e do nitreto de boro hexagonal ($h\text{-BN}$). Como exemplo, pode-se citar: (i) "Xenes" (siliceno, germaneno, estaneno, antimonoeno) [24]; (ii) Dicalcogenetos de metais de transição bidimensionais [25,26] e (iii) "MXenes" - Carbonetos, carbonitretos e nitretos de metais de transição bidimensionais [27]. Todos esses materiais 2D têm atraído grande atenção por causa de suas estruturas e propriedades notáveis que são promissoras para muitas aplicações na área de nanotecnologia, por exemplo, em dispositivos de sensor de gás [28–30], dispositivos no campo da spintrônica [31,32] e optoeletrônica [33,34], e em dispositivos fotovoltaicos [35,36]. Além disso, um conjunto de materiais 2D ainda não sintetizados experimentalmente, mas possíveis de serem obtidos por meio da esfoliação de compostos 3D experimentalmente conhecidos, foram apresentados no trabalho teórico recente de Mounet *et al.* [37].

A seguir, apresenta-se uma revisão sobre as propriedades de materiais 2D que foram partes constituintes das heteroestruturas estudadas no projeto de pesquisa que deu origem

²Para gerar as estruturas de materiais com rede hexagonal (grafeno, $h\text{BN}$ e MoSe_2) [Figura 2.1], utilizou-se uma célula unitária retangular com base de 4 átomos (destaque em linhas tracejadas). Neste caso, a magnitude do vetor de rede na direção y é idêntica a da rede hexagonal (a_{hex}) e na direção x é corresponde a $a_{\text{hex}} \sqrt{3}$.

aos trabalhos reportados nos capítulos 4 e 5. Apresenta-se também uma revisão sobre (i) heterojunções compostas por folhas de grafeno e superfícies de metais (seção 2.5) e (ii) heterojunções compostas por materiais 2D (seção 2.6).

2.2 Grafeno

O grafeno, uma monocamada de grafite isolada, foi obtida experimentalmente em 2004 por um grupo de pesquisadores liderados por A. Geim e K. Novoselov³ utilizando-se uma técnica chamada de clivagem micromecânica [1]. Desde então o grafeno tem atraído considerável atenção por causa de suas propriedades exóticas [39], que são promissoras para muitas aplicações. Trabalhos de revisão sobre as propriedades do grafeno e suas possíveis aplicações têm sido reportados em muitos artigos científicos [40–50] e também em livros [51]. A seguir, apresenta-se uma discussão sobre a estrutura cristalina e eletrônica do grafeno.

2.2.1 Estrutura cristalina

O grafeno é constituído de átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal. Esta pode ser decomposta em duas sub-redes triangulares interpenetrantes relacionadas uma com a outra por simetria de inversão. A estrutura cristalina do grafeno pode ser vista, portanto, como uma rede de Bravais triangular com base de dois átomos de carbono por célula unitária, rotulados como *A* e *B*, cada um pertencendo a uma sub-rede (Figura 2.2).

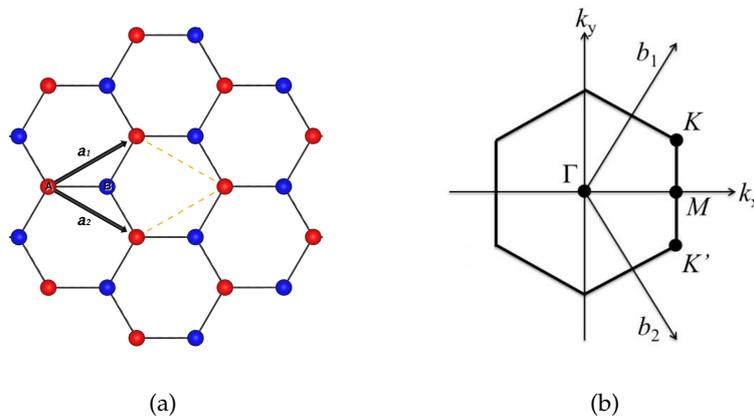


Figura 2.2. (a) Rede cristalina do grafeno com os vetores de rede (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2) e a célula unitária composta de dois átomos (*A* e *B*). (b) Zona de Brillouin do grafeno, com os vetores (\mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2) e os "pontos de Dirac" (\mathbf{K} e \mathbf{K}') indicados.

Os vetores de rede no espaço real podem ser escritos como (ver Figura 2.2):

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

³Pelas suas experiências inovadoras sobre o grafeno Andre Geim e Kostya Novoselov receberam o prêmio Nobel de Física de 2010 [38]

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

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

Como mostrado na Figura 2.2, a zona de Brillouin do grafeno é um hexágono. Os seis vértices formam dois grupos inequivalentes de pontos \mathbf{K} , tradicionalmente rotulados de \mathbf{K} e \mathbf{K}' (denominados "pontos de Dirac"). Estes pontos são de grande importância para as propriedades de transporte eletrônico do grafeno, uma vez que estas são determinadas principalmente pela natureza do espectro eletrônico em torno desses pontos. As posições desses pontos no espaço recíproco são dadas por:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a} \right) \quad , \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{3a} \right) \quad (2.3)$$

2.2.2 Estrutura eletrônica

Como consequência da estrutura cristalina do grafeno, cada átomo de carbono está ligado aos seus três vizinhos mais próximos através de fortes ligações covalentes (sigma) que se encontram no plano do grafeno com ângulos de 120° . Isso é resultado da hibridização sp^2 de orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ que se combinam para formar os orbitais sigma ligante (σ) e antiligante (σ^*). O orbital $2p_z$ remanescente, que é ortogonal ao plano do grafeno, interage com orbitais $2p_z$ vizinhos levando a formação dos orbitais π (ligante) e π^* (antiligante).

Uma descrição da estrutura eletrônica do grafeno pode ser obtida por meio do método de ligação forte⁴, considerando somente a interação de vizinhos mais próximos. Essa descrição é interessante de ponto de vista didático, para a compreensão de aspectos fundamentais da estrutura eletrônica do grafeno. Uma vez que as bandas sigma ligante (σ) e antiligante (σ^*) são bastante separadas em energia ($> 10 \text{ eV}$ no centro da zona de Brillouin Γ), elas podem ser desprezadas em cálculos semi-empíricos, mantendo apenas as duas bandas π restantes [44,52,53]. As funções de onda eletrônica de diferentes átomos na rede hexagonal se sobrepõem, no entanto, qualquer sobreposição entre orbitais p_z e orbitais s ou orbitais p_x e p_y é estritamente zero por simetria. Consequentemente, os elétrons em orbitais p_z , que formam as ligações π , podem ser tratados de forma independente dos outros elétrons de valência. Dentro desta aproximação de banda π , pode-se derivar o espectro eletrônico a partir do Hamiltoniano total para obter a relação de dispersão dos elétrons próximos aos pontos \mathbf{K}/\mathbf{K}' [44,51]:

⁴A dispersão de energia dos elétrons no grafeno foi obtido pela primeira vez em 1947 por Wallace [52] dentro do modelo de ligação forte (*tight-binding*) ao estudar o grafite. O grafeno foi considerado um ponto de partida para cálculos de estrutura eletrônica do grafite.

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cdot \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (2.4)$$

Na Equação 2.4, $a = \sqrt{3}a_{cc}$ (com $a_{cc} = 1,42\text{\AA}$ sendo a distância carbono-carbono) e t é a integral de transferência entre os primeiros orbitais π vizinhos ("energia de salto" entre primeiros vizinhos mais próximos). Considerando-se um elétron p_z por átomo no modelo π - π^* (os outros três elétrons s, p_x, p_y preenchem a banda σ mais baixa), o sinal de menos (ramo de energia negativa) se aplica à banda de valência (π) que é totalmente ocupada, enquanto que o sinal de adição (ramo de energia positiva) se aplica à banda de condução (π^*) que é totalmente vazia. A dispersão de energia do grafeno obtida de acordo com a Equação 2.4 é representada na Figura 2.3(a), na qual se observa que as bandas ocupadas e desocupadas se tocam nos "pontos de Dirac". Isso mostra que o grafeno é um "semicondutor de *gap* nulo", ou seja, um semimetal. Como comparação, apresenta-se na Figura 2.3 a estrutura de bandas obtida por meio de cálculos de primeiros princípios, na qual se observa também a descrição das bandas σ .

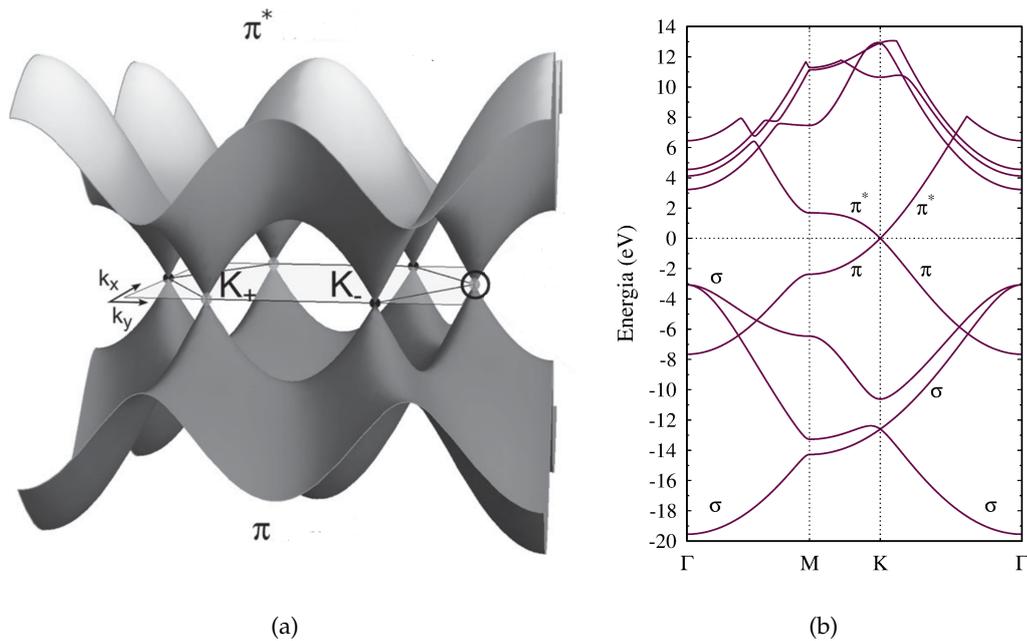


Figura 2.3. (a) Dispersão eletrônica do grafeno pristino obtida no contexto do modelo de ligação forte (*adaptado a a partir da referência [51]*). (b) Estrutura de bandas do grafeno pristino obtida por meio de cálculos de primeiros princípios.

Deve-se observar que uma descrição completa da estrutura eletrônica do grafeno também deve incluir as bandas sigma⁵. Apesar da maioria das propriedades de transporte do grafeno serem determinadas pela estrutura de bandas perto do ponto K, a descrição das

⁵Uma discussão sobre essa inclusão no modelo *tight-binding* pode ser encontrada na referência [54].

bandas sigma pode desempenhar papel importante no estudo de grafeno com deformações no plano. Por exemplo, de acordo com cálculos de primeiros princípios, uma expansão uniforme do parâmetro de rede do grafeno provoca deslocamento no nível de energia da banda σ^* , e tal efeito de estrutura eletrônica se reflete no espectro de absorção de raios X para o carbono no grafeno (ver Capítulo 5, Seção ??).

Finalmente, ao expandir a equação 2.4, perto dos pontos K/K', a dispersão pode ser obtida como:

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm \hbar v_F |\vec{q}| \quad (2.5)$$

Na Equação 2.5, \vec{q} representa o momento medido em relação ao ponto de Dirac; $\hbar = h/2\pi$, onde h representa a constante de Planck; e v_F representa a velocidade de Fermi, determinada por $v_F = \sqrt{3}ta/2\hbar$, com um valor de aproximadamente $10^6 m.s^{-1}$. Esta velocidade é independente da densidade de portadores, como consequência a dispersão de energia corresponde a dois cones que se encontram no ponto K (ver Figura 2.3) com dependência linear do vetor de onda. A densidade de estados correspondente é linear e se anula quando a energia é zero. Isto é uma consequência direta da dispersão quase linear perto de K, em contraste com o gás de elétrons bidimensional convencional, onde a densidade de estados é uma constante [55]. Além disso, a velocidade de Fermi na Equação 2.5 não depende da energia ou momento.

2.3 Bicamada de Grafeno

Bicamada de grafeno apresenta muitas propriedades promissoras [44,56–58]. O estudo de bicamada de grafeno começou em 2006 com a publicação de três artigos descrevendo suas propriedades pela primeira vez [59–61]. Em particular, descrições experimentais foram publicadas por Ohta et al. [60], que sintetizaram bicamada de grafeno em carbeto de silício. Estes autores descreveram a estrutura de bandas de baixa energia por meio de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES) e demonstraram que, controlando a densidade de portadores em uma bicamada de grafeno, a ocupação de estados eletrônicos perto do nível de Fermi e a abertura de *gap* entre a banda de condução e a banda de valência podem ser manipuladas.

2.3.1 Estrutura cristalina

Bicamada de grafeno consiste em duas camadas de grafeno que seguem um determinado tipo de empilhamento vertical e interagem fracamente mantidas unidas por interações de van der Waals [62,63]. Bicamada de grafeno é encontrada principalmente no chamado empilhamento AB, também conhecido como Bernal⁶. Entretanto, observações experimentais

⁶Em homenagem ao famoso cientista britânico John Desmond Bernal, que determinou a estrutura do grafite em 1924 [64].

em amostras de bicamada de grafeno indicam configurações de empilhamento alternativas, onde uma camada está rotacionada por um ângulo em relação à outra [65]. Nesses sistemas, conhecidos como *twisted bilayer graphene* (TBG), existem regiões que são ricas em empilhamento AA e outras que exibem empilhamento AB [66,67]. Para ilustrar esse tipo de sistema, na Figura 2.4 mostra-se um modelo atômico para estrutura cristalina de uma TBG com ângulo θ de $3,89^\circ$, no qual pode-se observar regiões com empilhamento AA e outras com empilhamento AB [68]. Atualmente, TBG tem atraído muita atenção dos pesquisadores por causa de observações experimentais de emergência de fenômenos exóticos nesses sistemas [69] como, por exemplo, uma supercondutividade incomum [70].

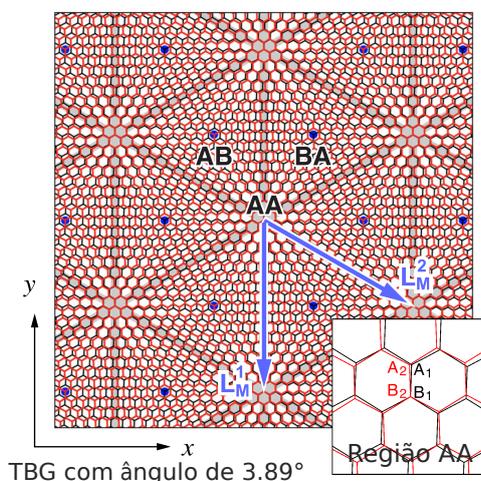


Figura 2.4. Modelo da estrutura cristalina de uma TBG com ângulo θ de $3,89^\circ$. A célula unitária para gerar o padrão de Moiré possui vetores de rede L_M^1 e L_M^2 . Na região AA os átomos da sub-rede A (B) da camada superior sobrepõem os átomos da sub-rede A (B) da camada inferior. *adaptado a partir da referência [68].*

Uma descrição detalhada da estrutura cristalina de TBG com diferentes ângulos de rotação foge do escopo desta revisão. A seguir, considerar-se-á com mais detalhes a estrutura cristalina de bicamada de grafeno com empilhamento AB e AA, que representam a estrutura atômica local das regiões AB e AA indicadas na 2.4. Em particular, bicamada de grafeno AA foi objeto de muitos estudos teóricos nos últimos anos [71–74].

Conforme indicado na Figura 2.5, a estrutura cristalina de bicamada de grafeno pode ser vista como duas camadas de grafeno empilhadas verticalmente, separadas por uma distância interfacial de equilíbrio d , com quatro átomos na célula unitária: os dois átomos das sub-redes A e B da camada inferior (rotulados por $A1$ e $B1$, respectivamente) e os dois átomos das sub-redes A e B da camada superior (rotulados por $A2$ e $B2$, respectivamente). No empilhamento Bernal as camadas de grafeno são dispostas de modo que os átomos da sub-rede A da camada superior (denominados $A2$) estão diretamente acima de átomos da sub-rede B da camada inferior (denominados $B1$) e os átomos da sub-rede B da camada superior (denominados $B2$) estão acima do centro do hexágono formado pela camada inferior.

Então a bicamada de grafeno com empilhamento Bernal (AB) possui dois sítios atômicos inequivalentes [75]: (i) O sítio atômico no qual os átomos de carbono da camada superior ficam exatamente sobre os átomos da camada inferior (denominado na literatura por sítio α); (ii) O sítio atômico no qual os átomos de carbono da camada superior ficam exatamente sobre o centro do hexágono formado pelos átomos de carbono da camada inferior (denominado na literatura por sítio β). Por outro lado, no empilhamento AA as camadas de grafeno são dispostas de modo que os átomos da sub-rede A da camada superior (denominados A2) estão diretamente acima de átomos da sub-rede A da camada inferior (denominados A1) e os átomos da sub-rede B da camada superior (denominados B2) estão diretamente acima de átomos da sub-rede B da camada inferior (denominados B1). A distância interfacial de equilíbrio (d) indicada na Figura 2.5 possui um valor de aproximadamente 3,35 Å para bicamada de grafeno com empilhamento AB (similar ao reportado para grafite AB) e de 3,55 Å para bicamada de grafeno com empilhamento AA (similar ao valor experimental reportado para "grafite com empilhamento AA" [76]).

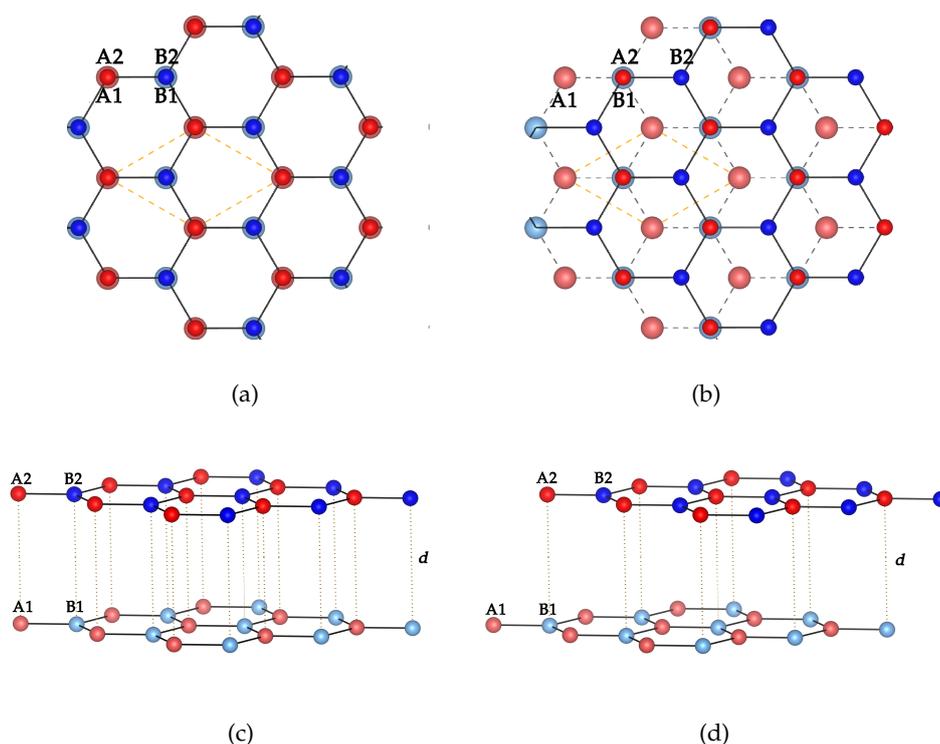


Figura 2.5. (a) e (c) Bicamada de grafeno com empilhamento AA vista de cima e de perfil, respectivamente. (b) e (d) Bicamada de grafeno com empilhamento AB vista de cima e de perfil, respectivamente. Os átomos da sub-rede A e B da camada inferior (A1 e B1 respectivamente) e camada superior (A2 e B2 respectivamente) são indicados, assim como a célula unitária.

2.3.2 Estrutura eletrônica

Na Fig. 2.6 apresentam-se a estrutura de bandas para bicamada de grafeno com empilhamento AA e AB, obtidas por meio de cálculos DFT, na qual as bandas σ , π e π^* são destacadas⁷. Observa-se que apesar das bandas σ terem característica semelhante em ambos sistemas, a dispersão de baixa energia das bandas π é essencialmente diferente: bicamada de grafeno com empilhamento AB possui dispersão de baixa energia parabólica; bicamada AA possui dispersão de baixa energia linear, semelhante a monocamada, porém degenerada [71].

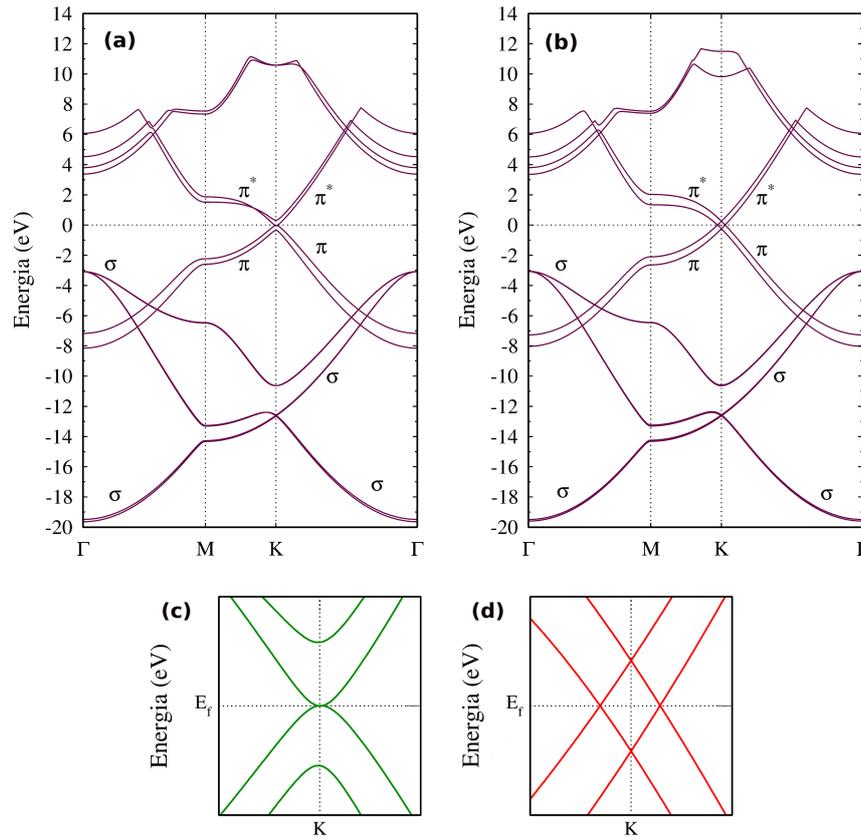


Figura 2.6. (a) Estrutura de bandas de bicamada de grafeno com empilhamento Bernal (AB). (b) Estrutura de bandas de bicamada de grafeno com empilhamento AA. (c) Estrutura de bandas da bicamada de grafeno AB na região de energia próxima ao nível de Fermi. (d) Estrutura de bandas da bicamada de grafeno AA na região de energia próxima ao nível de Fermi.

A descrição teórica da estrutura eletrônica de bicamada de grafeno AB (Fig. 2.6(a)) pode ser comparada com a descrição experimental obtida por Ohta et al. [60] por meio de ARPES em bicamada de grafeno sintetizada em substrato de SiC. A diferença entre esses resultados reside no fato de que no resultado experimental o E_D (nível de energia do ponto de neutralidade de carga) está abaixo do nível de Fermi porque a interação com o substrato faz com que a bicamada de grafeno seja ligeiramente *n*-dopada [60]. Além disso,

⁷Um revisão ampla sobre as propriedades eletrônicas de bicamada de grafeno com diferentes empilhamentos seguindo o modelo de ligação forte pode ser encontrada na referência [56].

a simetria da bicamada de grafeno é quebrada por causa de efeitos devido à interação com o substrato, tornando as duas camadas de grafeno inequivalentes no que diz respeito a carga e potencial eletrostático, e portanto ocorre uma abertura de *gap* no espectro eletrônico. Este último resultado é consequência de uma propriedade importante da bicamada de grafeno com empilhamento AB: se sua simetria de inversão é quebrada, ocorre abertura de *gap* no espectro eletrônico de baixa energia [77,78]. Esse controle da estrutura eletrônica de bicamada de grafeno também pode ser obtida por meio de um campo elétrico externo aplicado [79,80], o que representa uma propriedade atraente para aplicações em dispositivos como, por exemplo, transistor de efeito de campo (FET). [81].

2.4 Dicalcogenetos de metais de transição

Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs, do inglês *Transition Metal Dichalcogenides*) constituem uma classe de materiais representados por meio da fórmula MX_2 , na qual M representa um metal de transição a partir de elementos dos grupos 4, 5, 6, 7 ou 10 da tabela periódica e X representa um elemento a partir do grupo dos calcogênios (S, Se ou Te) [25,82]. Em sua forma estrutural tridimensional⁸ esses materiais já eram conhecidos e caracterizados experimentalmente [83] muito antes do grafeno ser obtido⁹. Nesse contexto, o interesse atual por monocamadas de TMDs se deve ao fato de que estas possuem uma série de propriedades promissoras que não são observadas para o material *bulk*. Por exemplo, TMDs semicondutores (2H-MoS₂ e 2H-MoSe₂, para citar alguns) apresentam uma transição de *gap* indireto (no material *bulk*) para direto (na monocamada) [84,85]. Esse fenômeno é ilustrado na Figura 2.7, que apresenta a evolução da estrutura de bandas do MoS₂ em função do número de camadas.

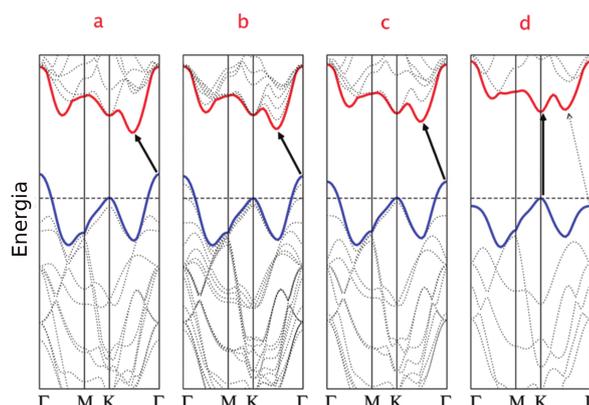


Figura 2.7. Evolução da estrutura de bandas do MoS₂ em função do número de camadas. (a) *bulk*, (b) 4 camadas, (c) 2 camadas e (d) monocamada. adaptado a partir da referência [86].

⁸A forma 3D de TMDs é constituída por camadas individuais X-M-X que se mantêm unidas por meio interações de van der Waals, semelhante ao que ocorre no grafite que é constituído por camadas de grafeno.

⁹Na década de 70, as propriedades de 60 TMDs na forma 3D já eram conhecidas, entre os quais 40 consistiam em materiais em camadas [83].

Em geral, monocamadas de TMDs existem em duas fases estruturais principais: (1) estrutura com coordenação trigonal prismática dos átomos de metais, conhecida como 2H; e (2) estrutura com coordenação octaédrica dos átomos de metais, conhecida como 1T. Além disso, possíveis distorções estruturais da rede cristalina podem levar a formação de outras fases como, por exemplo, aquela com coordenação octaédrica distorcida, conhecida como 1T' [87]. A Figura 2.8 representa a estrutura cristalina de TMDs nas fases 2H, 1T e 1T'.

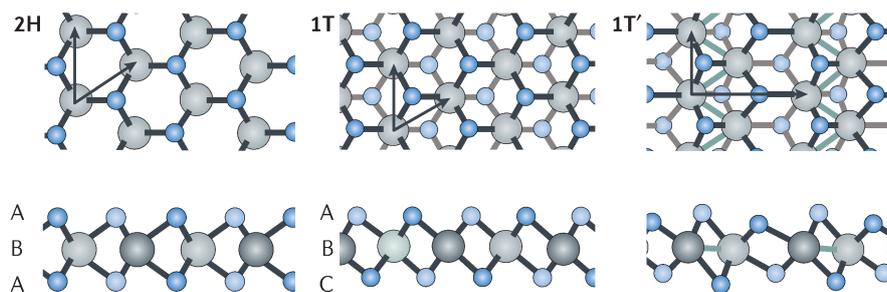


Figura 2.8. Estrutura cristalina de TMDs nas fases 2H, 1T e 1T'. adaptado a partir da referência [25].

Adicionalmente, a estrutura eletrônica intrínseca de monocamadas de TMDs depende da fase estrutural e dos elementos constituintes. Nesse sentido, as propriedades de TMDs são bastante diversificadas. Por exemplo, o MoS₂ apresenta propriedades semicondutoras na sua fase mais estável (2H) [84], porém propriedades metálicas na fase 1T (metaestável) [88]. Por outro lado, monocamada de PtSe₂ é mais estável na fase 1T, apresentando característica semicondutora [89]. Em particular, o controle de fase estrutural tem despertado grande interesse teórico e experimental [90], porque é uma forma de adaptar as propriedades de uma monocamada de TMD constituída pelos mesmos elementos.

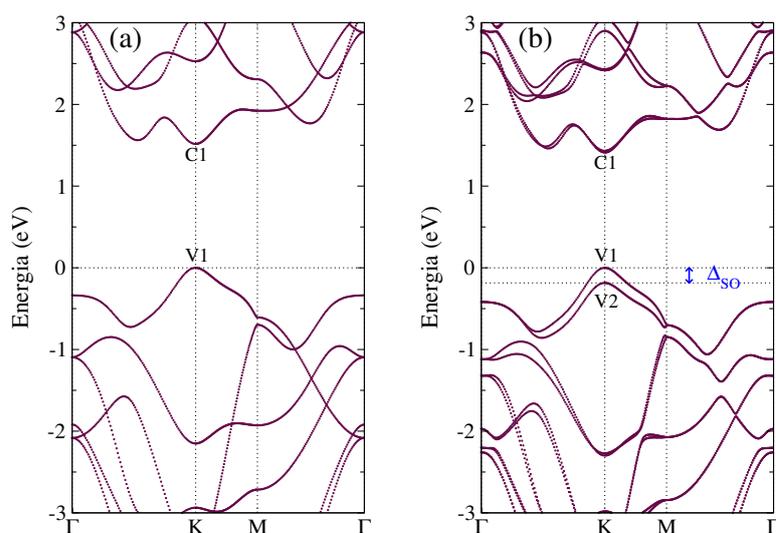


Figura 2.9. Estrutura de bandas do MoSe₂ prístino. (a) Sem spin-órbita (b) Com spin-órbita. V1 indica o máximo da banda de valência e C1 o mínimo da banda de condução.

Uma descrição ampla das propriedades eletrônicas de diferentes monocamadas de TMDs foge do escopo desta revisão. Por conseguinte, apresenta-se na Figura 2.9 a estrutura de bandas para o caso particular da monocamada de MoSe₂ (fase 2H), que foi um dos materiais constituintes da heteroestrutura estudada no Capítulo 5. Esse resultado indica que o MoSe₂ (monocamada) é um material semicondutor com *gap* direto. O máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM) estão localizados nos pontos de alta simetria K e K', que correspondem aos vértices da zona de Brillouin hexagonal, de forma análoga ao descrito para o grafeno (que é um "semicondutor de *gap* nulo"). Observa-se também na Figura 2.9(b) que o máximo da banda de valência apresenta levantamento de degenerescência devido ao acoplamento spin-órbita. O valor de Δ_{SO} , indicado na Figura 2.9(b), é de 185 meV, em concordância com cálculos teóricos reportados na literatura com abordagem similar [91].

2.5 Heteroestruturas Compostas por Folhas de Grafeno e Superfícies de Metais

O interesse em heteroestruturas compostas por folhas de grafeno e substratos metálicos decorre, principalmente, da possibilidade de sintetizar monocamada, bicamada ou poucas camadas de grafeno sobre metais de transição por meio da técnica de deposição de vapor químico (CVD). Além do mais, substratos de metais são utilizados como suporte em medidas de transporte eletrônico e como elétrodos em dispositivos eletrônicos. Nesse contexto, uma questão importante é compreender como folhas de grafeno interagem com o substrato metálico e como sua estrutura eletrônica é afetada pelo substrato [11, 12]. Além disso, em muitas aplicações o contato de folhas de grafeno com metais determina uma série de propriedades de interface que podem ter influência nas propriedades de transporte e, conseqüentemente, no desempenho de dispositivos baseados nesses materiais [10].

Do ponto de vista experimental, em particular, a síntese de monocamada [92–96] e bicamada de grafeno [97–99] sobre substrato de cobre (Cu) por meio de CVD tem gerado grande interesse devido ao baixo custo de produção, grande área de cobertura obtida com alta qualidade, produção escalável e fácil transferência para outros substratos. Por exemplo, resultados experimentais baseados em espectroscopia Raman indicam o crescimento adequado de monocamada de grafeno em superfície Cu(111), com alta qualidade e grande área de cobertura, devido a uma melhor adequação da malha hexagonal do grafeno com a superfície Cu(111) [93], que promove maior adsorção de espécies que contêm carbono e leva à uma relação quase-epitaxial, como também foi observado por STM [94]. .

A síntese de bicamada de grafeno em substrato de cobre (Cu) via CVD, sua transferência para substrato arbitrário e posterior caracterização de suas propriedades de transporte foram reportadas em estudos experimentais [97–99]. Por exemplo, Yan et al. [97] apresentaram um novo método para alcançar o crescimento epitaxial de bicamada de grafeno com empilhamento Bernal usando CVD em substrato de cobre. Nesse método a bicamada de

grafeno é formada através da combinação de uma monocamada existente e outra monocamada epitaxialmente depositada por um esquema de crescimento de duas etapas. Na Fig. 2.10 apresenta-se o desenho esquemático do mecanismo de crescimento e as imagens de microscopia eletrônica de varredura reportadas por Yan et al. [97].

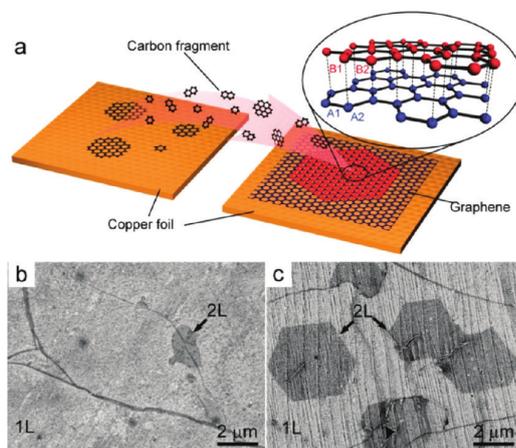


Figura 2.10. (a) Desenho esquemático do mecanismo de crescimento de bicamada de grafeno envolvendo radicais de carbono em fase gasosa e fragmentos aromáticos transportados e cultivados epitaxialmente sobre uma superfície de monocamada de grafeno sobre substrato de Cobre. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da monocamada (1L) (b) e da bicamada de grafeno (2L) (c) sintetizadas e transferidas para substrato de silício com 300 nm de espessura de SiO_2 . Referência: Yan et al. [97].

Em relação à estrutura eletrônica, estudos experimentais indicam uma interação fraca entre monocamada de grafeno e $\text{Cu}(111)$, sem forte hibridização entre as bandas d do cobre e as bandas π do grafeno [100]. Resultados de Walter et al. [92] também sugerem interação relativamente fraca entre o grafeno e a superfície $\text{Cu}(111)$, porém suficiente para provocar dopagem tipo- n do grafeno e, além disso, abrir um *gap* devido à quebra de simetria entre as sub-redes do grafeno. A dopagem tipo- n de grafeno em substrato de cobre também tem sido reportada em outras investigações experimentais [94, 96]. Por outro lado, Yoon et al. [101] realizaram pela primeira vez a medida experimental da energia de adesão de monocamada de grafeno sintetizada em substrato de cobre [101] e obtiveram um valor de $(0,72 \pm 0,07) \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

2.5.1 Grafeno funcionalizado sobre superfícies de metais

Outra questão importante no estudo de folhas de grafeno em substratos de metais é compreender como a interação entre o grafeno e os substratos metálicos vai mudar quando o grafeno é funcionalizado, e como o substrato vai afetar as propriedades obtidas pela funcionalização. Do ponto de vista experimental, a funcionalização de monocamada de grafeno em substratos de metal tem sido investigada [102–105]. Por exemplo, Ugeda *et al.* [105] provocaram vacância de carbono em uma monocamada de grafeno crescida em superfície $\text{Pt}(111)$ e investigaram seu impacto nas propriedades eletrônicas, estruturais e

magnéticas da camada de grafeno. Os resultados indicaram que a interação com o metal aumenta quando as vacâncias individuais de carbono são introduzidas no grafeno. Além disso, ocorre extinção do momento magnético que foi observado no grafeno com vacância sem a presença do substrato de metal. Esse é um exemplo importante da influência de substrato sobre as propriedades magnéticas de folhas de grafeno funcionalizadas e foi uma das motivações experimentais para o trabalho reportado no Capítulo 4.

Adicionalmente, a síntese de monocamada de grafeno dopada substitucionalmente com diferentes átomos também tem sido realizada em substrato de cobre [106–109]. Por exemplo, Cattelan et al. [109] reportaram uma investigação de monocamada de grafeno dopada com boro cultivada em cobre policristalino. A análise experimental da estrutura eletrônica indicou uma dopagem tipo- n do grafeno devido à interação com o substrato de cobre (como também é reportado em outras investigações experimentais [92, 94, 96]). Por outro lado, o mesmo tipo de análise indicou que a monocamada de grafeno dopada com boro e sobre o substrato de cobre possui característica muito semelhante de uma monocamada de grafeno isolada. Teoricamente, é reportado que grafeno dopado com boro é p -dopado. Então, a razão pela qual este fenômeno não é observado experimentalmente foi atribuída à interação do grafeno com o substrato de cobre que, provavelmente, determina transferência de elétrons a partir do cobre para os estados vazios introduzidos pela presença do boro. Assim, a dopagem tipo- n , devida ao contato com o substrato, compensa a dopagem tipo- p induzida pela presença do boro [109]. Esse resultado experimental é interessante pois mostra que as propriedades intrínsecas de um material 2D funcionalizado (nesse caso dopagem tipo- p do sistema grafeno-boro) podem ser modificadas por causa de interação com substratos.

Em síntese, um entendimento teórico das questões relatadas acima pode permitir a descoberta de maneiras de controlar as propriedades de interface de tal forma que pode-se obter funcionalidades interessantes para materiais 2D (funcionalizados) em diferentes substratos como, por exemplo, aquela que reportamos para o caso particular de bicamada de grafeno (funcionalizada com cobalto) sobre superfície Cu(111) [ver Capítulo 4].

2.6 Heteroestruturas Compostas por dois Materiais 2D Diferentes

A construção de novas heteroestruturas compostas apenas por materiais 2D é considerada um progresso no caminho de miniaturização de dispositivos na área de nanotecnologia, uma vez que a diversidade de propriedades encontradas em materiais 2D permite substituir materiais 3D tradicionalmente utilizados em dispositivos eletrônicos. Um exemplo ilustrativo é a possibilidade de substituir uma superfície metálica (que pode servir como eletrodo em determinados dispositivos) por um material 2D com propriedade eletrônica similar. Exemplos de heterojunções compostas apenas por materiais 2D são: (i) as "heteroestruturas de Van der Waals" [63], que consistem em diferentes materiais 2D empilhados verticalmente; e (ii) heterojunções com interface lateral no plano. Nesta revisão serão consideradas as heterojunções do segundo tipo, pois foram as de interesse para o projeto de pesquisa desta

tese.

Nos últimos anos, heterojunções laterais planares compostas por grafeno e *h*BN (grafeno-*h*BN) [23] ou por dois diferentes dicalcogenetos de metais de transição (MX_2 - MX_2) [110–112] foram obtidas experimentalmente e motivaram trabalhos teóricos [113–115]. O sucesso na síntese destas estruturas híbridas se deve em parte a similaridade de estrutura cristalina dos materiais constituintes. Por outro lado, a síntese de estruturas laterais compostas por dois materiais bidimensionais com estrutura cristalina distinta (e com alta incompatibilidade de parâmetro de rede) tais como grafeno- MX_2 ou *h*BN- MX_2 é uma proposta experimental recente. A seguir, serão consideradas apenas investigações experimentais sobre esse último tipo de estrutura, que serviram de motivação para o estudo reportado no Capítulo 5.

Um trabalho experimental nesse sentido foi reportado por Ling *et al.* [116], que sugeriram um método de síntese no qual: (i) o primeiro material 2D (grafeno ou *h*BN) é obtido por meio de esfoliação mecânica ou deposição de vapor químico e posteriormente transferido para um substrato de SiO_2/Si (substrato utilizado para o crescimento da estrutura lateral), o primeiro material 2D sobre o substrato pode então ser modelado por litografia; (ii) posteriormente a estrutura lateral entre o primeiro e o segundo material 2D (dicalcogeneto de metal de transição) é obtida por meio de "semeadura seletiva" de moléculas de PTAS (*Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid tetrapotassium salt*)¹⁰ sobre o substrato de crescimento. Nesse procedimento, o crescimento do TMD ocorre apenas dentro da região de SiO_2 , mas fora da região do primeiro material 2D, permitindo a formação da estrutura lateral a partir das bordas do primeiro. Esse esquema de síntese é ilustrado na Figura 2.11.

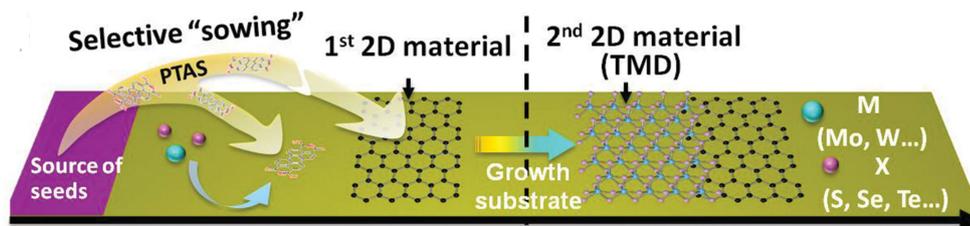


Figura 2.11. Esquema ilustrativo do procedimento experimental utilizado por Ling *et al.* para síntese de heteroestrutura lateral grafeno- MX_2 . (Referência: Ling *et al.* [116]).

Uma questão importante desse trabalho de Ling *et al.* [116] é que a análise experimental das estruturas laterais obtidas sugeriu que a interface local entre o grafeno e o MoS_2 (nesse caso particular) consistia possivelmente de um sobreposição dos dois materiais, regida por interações de van der Waals. Trabalhos experimentais posteriores, sugeriram a formação de uma interface lateral planar, sem sobreposição, regida por formação de ligações covalentes [118]. Outras investigações experimentais de heterojunções laterais entre grafeno e TMDs

¹⁰PTAS atua como uma "semente" para o crescimento de monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição no procedimento de síntese por meio de deposição de vapor químico. A fórmula estrutural de PTAS pode ser observada, por exemplo, na Fig. 1 da referência [117]

têm seguido um procedimento baseado em deposição de vapor químico no qual as bordas do grafeno podem servir de sítio de nucleação para o crescimento da monocamada de TMD na estrutura híbrida lateral [119, 120].

Essas investigações experimentais contribuíram imensamente para o avanço no processo de fabricação de estruturas laterais entre grafeno e TMDs, e mostraram o potencial destas para aplicações em nanotecnologia. Entretanto, as propriedades locais de interface ainda permanecem em debate. Nesse sentido, estudos teóricos com base em métodos de estrutura eletrônica podem contribuir para elucidar as propriedades de interface nesse tipo de estrutura híbrida. Além disso, simulações de técnicas espectroscópicas em combinação com cálculos de primeiros princípios podem auxiliar a interpretação de resultados experimentais e também indicar a viabilidade de utilização de técnicas experimentais particulares para o estudo de sistemas específicos. Essa perspectiva serviu de motivação para o estudo apresentado no Capítulo 5.

Capítulo 3

Fundamentos Metodológicos

Neste capítulo são discutidos os fundamentos teóricos dos métodos utilizados na realização do projeto de pesquisa desta tese. Em essência a abordagem utilizada fundamenta-se em métodos de estrutura eletrônica com base na DFT [121–126] no contexto de sistemas periódicos com uso de conjunto de base de ondas planas e aproximação de pseudopotencial [127–130]. Este capítulo apresenta, inicialmente, uma discussão sobre o problema de muitos corpos interagentes e posteriormente como a DFT representa uma maneira de resolver esse problema, fornecendo um caminho viável para simulação atômica de materiais. Em seguida, serão apresentadas discussões sobre o método de ondas planas e aproximação de pseudopotencial, o método projetor de onda aumentada (PAW) e finalmente os fundamentos teóricos relacionados à simulação de Espectroscopia de Absorção de Raios X.

3.1 O problema de Muitos Corpos Interagentes

Materiais de dimensões macroscópicas contêm um grande número de núcleos atômicos e elétrons e as propriedades macroscópicas da matéria são determinadas em grande parte pelo comportamento dos elétrons. Uma teoria para o problema de um sistema de núcleos e elétrons interagentes é inerente a mecânica quântica e baseia-se na solução de uma equação proposta pelo físico austríaco Erwin Schrödinger em 1926 [131]. Essa equação determina a função de onda quântica de um sistema (átomo, molécula ou sólido) que, por sua vez, contém toda a informação necessária para determinar o estado do sistema e, conseqüentemente, as propriedades físicas e químicas de interesse. Porém, resolver a equação de Schrödinger para um sistema de interesse prático do mundo real não é algo simples.

Para se entender a complexidade do problema de muitos corpos interagentes e as aproximações que tornam o problema tratável pode-se inicialmente considerar a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de N elétrons e M núcleos. Um sistema de coordenadas é apresentado na Fig 3.1. A distância entre o i -ésimo elétron e o α -ésimo núcleo do sistema é $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|$, a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron do sistema é $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, a distância entre o α -ésimo e o β -ésimo núcleo do sistema é $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$.

A equação de Schrödinger independente do tempo para esse tipo de sistema de N

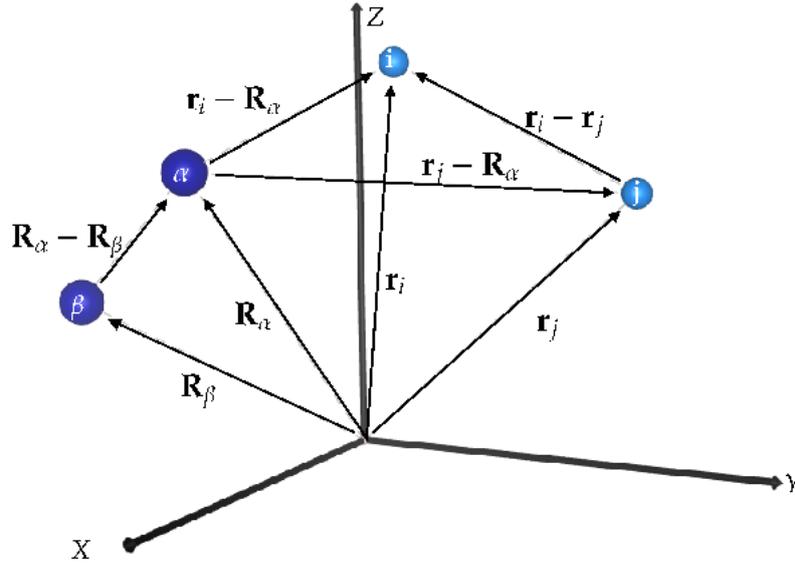


Figura 3.1. Figura ilustrativa de um sistema de coordenadas. i e j designam o i -ésimo e j -ésimo elétron do sistema, respectivamente. α e β o α -ésimo e β -ésimo núcleo do sistema. $\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta, \mathbf{r}_i$ e \mathbf{r}_j os vetores posição desses respectivos núcleos e elétrons (adaptado a partir da referência [132]).

elétrons e M núcleos pode ser escrita como:

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

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

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

Cada termo que compõem o Hamiltoniano \hat{H} representa uma parcela das interações existentes no sistema e podem ser escritos de forma explícita. O significado de cada termo com sua expressão explícita¹ é apresentado a seguir nas expressões de 3.3 à 3.7. Nessas expressões M_α é a razão entre a massa do núcleo α e a massa de um elétron e Z_α é o número atômico do núcleo α . Os operadores Laplacianos ∇_i^2 e ∇_α^2 envolvem diferenciação com respeito as coordenadas do i -ésimo elétron e do α -ésimo núcleo.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Uma aproximação básica para aplicação da mecânica quântica à moléculas e sólidos é a *aproximação de Born-Oppenheimer* [133]. Uma vez que a massa dos núcleos são muito maiores do que a massa dos elétrons, os núcleos se movem bem mais lentamente que os elétrons, e então uma boa aproximação é considerar os elétrons se movendo no campo de núcleos fixos. Essa aproximação permite desacoplar o movimento nuclear do movimento eletrônico. Assim, o termo de energia cinética dos núcleos (expressão 3.4) pode ser desconsiderado no cálculo eletrônico (esse termo é muito menor do que os outros) e a repulsão entre núcleos (expressão 3.6) considerada como uma constante para uma dada configuração dos núcleos. Com essa aproximação o movimento nuclear e o movimento eletrônico são separados e o Hamiltoniano será dado por:

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

Na expressão 3.8, \hat{H}_{ele} é o denominado hamiltoniano eletrônico (que é o foco central da teoria de estrutura eletrônica) e pode escrito de forma explícita como:

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

Do ponto de vista histórico, diversos métodos foram desenvolvidos para resolver de forma aproximada a equação de Schrödinger com o objetivo de se obter o estado fundamental de um sistema de elétrons em um átomo, molécula ou sólido. Contribuições de Hartree (aproximação de Hartree) [134] e Fock (Método Hartree-Fock) [135] foram fundamentais no processo de desenvolvimento de métodos baseados em função de onda. Em 1928 Hartree introduziu o método do campo autoconsistente para o cálculo aproximado de funções de onda e energia para átomos. Nesse método, apesar da função de onda eletrônica total do sistema de N elétrons ser construída como um produto de *spin orbitais*, ela não satisfaz a propriedade antissimétrica da função de onda eletrônica total, o que precisa ser cumprida desde que os elétrons são férmions e o princípio de exclusão de Pauli deve ser satisfeito. Em 1930, Fock propôs o uso de um determinante de Slater em vez de produtos de Hartree para representar a função de onda eletrônica total garantindo a propriedade antissimétrica.

Uma outra forma de resolver o problema foi proposta em 1964 (como será visto na próxima seção) por P. Hohenberg e W. Kohn [121] com uma abordagem que tem como variável básica não funções de onda, mas a densidade eletrônica. Atualmente a DFT é o método mais usado em cálculos de estrutura eletrônica em física da matéria condensada e fornece previsões bastante acuradas para muitas propriedades de vários materiais. Pelo desenvolvimento da DFT W. Kohn recebeu o prêmio Nobel de química em 1998 [136] juntamente com John A. Pople².

²John A. Pople recebeu o prêmio Nobel devido a sua contribuição para o seu desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica.

3.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

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

A ideia de expressar a energia eletrônica em termos da densidade eletrônica foi explorada pela primeira vez de forma independente em trabalhos de Thomas e Fermi na década de 1920. No modelo original de Thomas-Fermi, a energia cinética de um sistema de elétrons é expressa como funcional da densidade, porém considerando-se os elétrons como não-interagentes em um gás de elétrons homogêneo com densidade igual a densidade local em qualquer dado ponto. Assim sendo, desconsidera-se efeitos de troca e correlação entre elétrons. No modelo de Thomas-Fermi o funcional energia cinética é dado por [123]:

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

A partir da equação acima verifica-se que o funcional energia cinética dos elétrons depende exclusivamente da densidade eletrônica. Ao adicionar as interações atrativa entre elétron-núcleo e repulsiva entre elétron-elétron (tratadas classicamente) o funcional energia de Thomas-Fermi será dado por [123]:

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

A equação 3.11 é a expressão para o funcional energia no modelo de Thomas-Fermi para átomos. Assumindo que para o estado fundamental de um átomo de interesse a densidade eletrônica minimiza o funcional energia $E_{TF}[\rho(\mathbf{r})]$ sobre o vínculo,

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

onde N é o número total de elétrons no átomo, o método de multiplicadores de Lagrange pode ser utilizado para considerar esse vínculo e consequentemente a densidade eletrônica do estado fundamental deve satisfazer o princípio variacional

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

que resulta na seguinte equação de Euler-Lagrange:

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

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

O modelo de Thomas-Fermi foi muito útil para descrever algumas tendências qualitativas para as energias totais de átomos. Apesar dessa aproximação não ter a acurácia necessária para descrever problemas atuais de estrutura eletrônica da matéria, ela ilustra a possibilidade do uso da densidade eletrônica como variável básica e serviu de inspiração para a formulação moderna da DFT [124].

3.2.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

A formulação moderna da DFT tem como base dois teoremas fundamentais provados por P. Hohenberg e W. Kohn em um famoso trabalho escrito em 1964 [121]. Primeiro eles mostram que todos os observáveis, isto é, todas as grandezas físicas que podem ser medidas em um sistema são unicamente determinadas pela densidade eletrônica, ou seja, são funcionais da densidade. Além disso, eles mostraram que é possível definir um funcional para energia em função da densidade e que o estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando essa energia. Isso é o equivalente do princípio variacional de Rayleigh-Ritz no contexto da Teoria do Funcional da Densidade.

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

Teorema I: Lema básico de Hohenberg-Kohn

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

Este teorema pode ser provado por redução ao absurdo³. Em primeiro lugar é preciso supor que dois potenciais externos $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ diferentes⁴, levam à mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ para o estado fundamental. Seja E e Ψ a energia total e função de onda que caracterizam o estado fundamental para um sistema com Hamiltoniano \hat{H} que possui potencial externo $v(\mathbf{r})$, onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ (energia cinética + energia de interação elétron-elétron + energia potencial).

³do latim *Reductio ad absurdum*. Prova por contradição, ou redução ao absurdo é um argumento lógico no qual se assume uma ou mais hipóteses e, a partir destas, deriva uma consequência absurda, e então conclui que a suposição original deve estar errada.

⁴Diferentes de uma forma não-trivial, isto é, eles não diferem apenas por uma constante, diferem por mais de uma constante aditiva, ou seja, $v'(\mathbf{r})$ é diferente de $v(\mathbf{r}) + \text{const}$.

Seja E' e Ψ' a energia total e função de onda que caracterizam o estado fundamental para um sistema com Hamiltoniano \hat{H}' que possui potencial externo $v'(\mathbf{r})$, onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'$. Utilizando Ψ' como uma função teste para o problema definido pelo Hamiltoniano \hat{H} , pelo princípio variacional⁵:

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

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

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

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

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

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

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

Adicionando as expressões 3.16 e 3.18 chega-se a uma contradição:

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

A partir dessa contradição, pode-se concluir que dois potenciais externos que diferem por mais de uma constante não podem dar origem à mesma densidade eletrônica de estado fundamental. Isto prova que existe uma correspondência de um-para-um entre um potencial externo e densidade eletrônica. Desde que a densidade eletrônica determina unicamente o potencial externo e o potencial externo fixa o Hamiltoniano, todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental do sistema são determinadas pela densidade eletrônica.

⁵Sobre o princípio variacional em perspectiva didática ver, por exemplo: Levine, I. N. *Quantum Chemistry* (capítulo 8) [137].

Teorema II: Princípio variacional de Hohenberg-Kohn

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

De acordo com o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental são determinadas pela densidade eletrônica. Então todas as propriedades podem ser vistas como funcionais da densidade e pode-se definir, para um dado potencial externo $v(\mathbf{r})$, um funcional para a energia total [121]:

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

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

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

Se $F[\rho(\mathbf{r})]$ fosse conhecida como um funcional suficientemente simples de $\rho(\mathbf{r})$, o problema de determinar a energia do estado fundamental e a densidade de um sistema em determinado potencial externo seria relativamente fácil, uma vez que exige apenas a minimização de um funcional da densidade que depende de três variáveis. A problemática reside em determinar $F[\rho(\mathbf{r})]$. Um primeiro passo para obter uma forma conveniente para o funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ é separar dele a parte coulombiana clássica e escrever (como proposto por Hohenberg e Kohn [121]):

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

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

Apesar de Hohenberg e Kohn terem apresentado uma abordagem exata para se obter as propriedades do estado fundamental de qualquer sistema eletrônico, eles não forneceram uma maneira prática de minimizar o funcional energia e tornar possível a realização de cálculos práticos aplicados a sistemas de interesse. Um avanço importante na aplicação da Teoria do Funcional da Densidade foi feito em 1965 por W. Kohn and L. J. Sham [122]. Eles utilizaram o formalismo de Hohenberg e Kohn para desenvolver um método aproximativo para tratar um sistema não-homogêneo de elétrons interagentes e derivaram um conjunto de equações autoconsistentes análogas as equações de Hartree-Fock. Essas equações são conhecidas atulamente como equações de Kohn-Sham, como reportado a seguir.

3.2.2 As equações variacionais de Kohn-Sham

Em 1965 Kohn e Sham [122] apresentaram uma aproximação para o funcional $G[\rho(\mathbf{r})]$ definindo:

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

de modo que o funcional energia pode ser escrito como:

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

Na expressão 3.24, o primeiro termo é a energia devido ao potencial externo, o segundo termo é a energia coulombiana clássica ("termo de Hartree" para os elétrons), o terceiro termo é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ e o último é a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$.

Aplicando o teorema variacional para minimizar o funcional de energia, com o vínculo de que a carga total seja fixa,

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

e a partir da condição estacionária que inclui esse vínculo,

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

a seguinte expressão é obtida⁶:

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

O potencial de troca-correlação, $v_{xc}(\mathbf{r})$, que aparece na expressão acima pode ser obtido formalmente pela derivada funcional⁷ de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$,

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

e então considerando-se a densidade em termos dos N autoestados $\psi_i(\mathbf{r})$,

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

⁶Observar que μ é um multiplicador de Lagrange associado ao vínculo $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$.

⁷Sobre funcionais e suas propriedades formais ver, por exemplo, o apêndice A do livro *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* escrito por R. G. Parr e W. Yang [123].

a solução da equação 3.27 que satisfaz a condição 3.25 e 3.29 pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula (Kohn & Sham, 1965 [122]):

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

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

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

A equação 3.30 é conhecida como equação de Kohn-Sham⁸. A equação de Kohn-Sham representa um mapeamento do sistema de muitos elétrons interagentes sobre um sistema de elétrons não-interagentes movendo-se em um potencial efetivo devido a todos os outros elétrons. Se o funcional energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é conhecido exatamente, pode-se computar a sua derivada funcional com relação à densidade, e encontrar um potencial de troca-correlação $v_{xc}(\mathbf{r})$ que incluiu todos os efeitos de troca-correlação exatamente. Infelizmente uma forma exata para $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ não é conhecida atualmente, mas existem várias aproximações propostas para esse termo (como será visto na próxima seção).

É importante notar que o potencial efetivo depende da densidade, que por sua vez é obtida a partir da expressão 3.29 (e portanto depende de todos os estados de partícula única). Assim, resolver a equação de Kohn-Sham exige um processo de iteração dentro de um cálculo autoconsistente. A equação de Kohn-Sham pode ser resolvida de forma autoconsistente do seguinte modo: (i) Em primeiro lugar se escolhe um funcional $E_{xc}[\rho]$ (que pode ser descrito por meio de uma aproximação adequada, como será visto na próxima seção); (ii) considera-se uma densidade inicial $\rho^i(\mathbf{r})$ e a partir dela calcula-se o potencial efetivo $v^{KS}(\mathbf{r})$; (iii) resolve-se a equação de Kohn-Sham (3.30) para se obter $\psi_i(\mathbf{r})$ (autoestados de Kohn-Sham); (iv) a partir desses N autoestados calcula-se uma nova densidade $\rho^f(\mathbf{r})$ por meio da equação 3.29; (v) compara-se a nova densidade encontrada $\rho^f(\mathbf{r})$ com a densidade inicial $\rho^i(\mathbf{r})$. Se a nova densidade $\rho^f(\mathbf{r})$ diferir da densidade inicial $\rho^i(\mathbf{r})$ apenas dentro de um certo critério de convergência, a densidade $\rho^f(\mathbf{r})$ é utilizada para calcular os observáveis físicos do sistema; caso contrário, a nova densidade $\rho^f(\mathbf{r})$ é usada para se construir um novo potencial efetivo $v_{novo}^{KS}(\mathbf{r})$ e o processo se repete até que a convergência seja atingida. Esse procedimento é representado na Figura 3.2.

⁸ $\hat{H}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}(\mathbf{r})$ é conhecido como Hamiltoniano de Kohn-Sham.

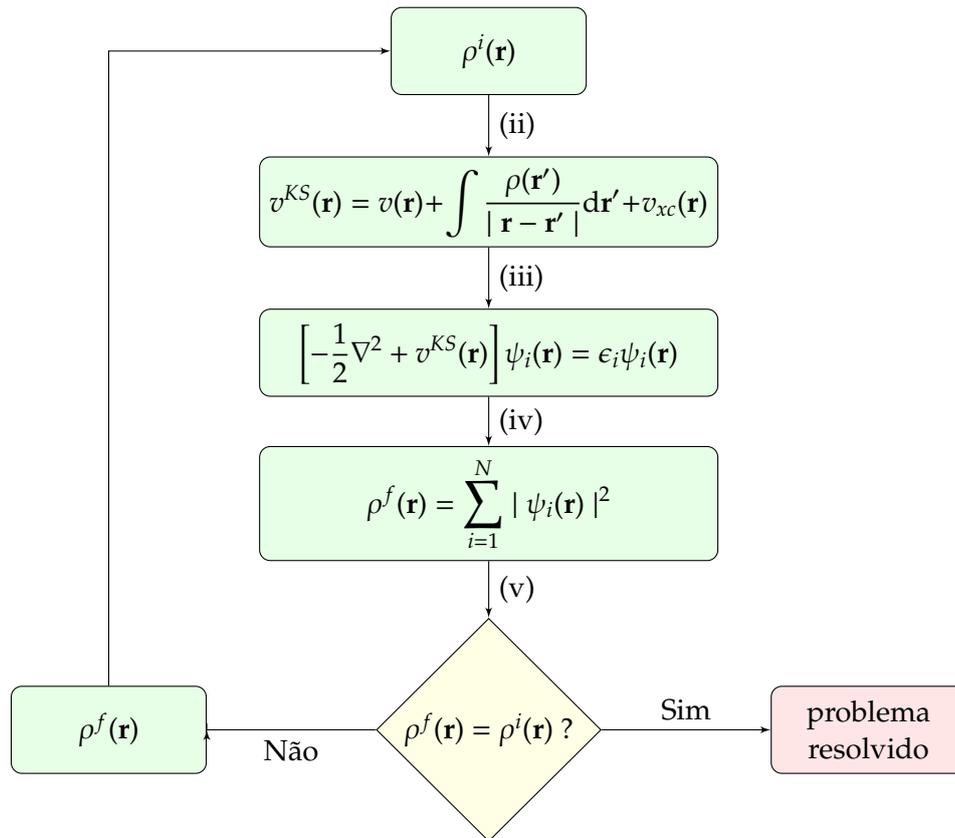


Figura 3.2. Esquema da solução autoconsistente para as equações de Kohn-Sham.

3.2.3 Funcionais para troca e correlação

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

Aproximação de Densidade Local (LDA)

A Aproximação de Densidade Local (LDA) foi proposta inicialmente em um dos primeiros artigos sobre DFT [121]. Na LDA a energia de troca-correlação para um sistema de gás de elétrons não-homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r} é assumida igual à energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com mesma densidade local naquele ponto. Nessa aproximação supõe-se também que $\rho(\mathbf{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto \mathbf{r} . Assim pode-se escrever a energia de troca-correlação da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))d^3r \quad (3.32)$$

Na expressão 3.32, $\epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$. Em geral, na aproximação LDA o termo $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é dado por:

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

Na prática é mais usual separar $\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$ em termos de contribuições de troca e de correlação. O termo de troca ϵ_x (que no caso do gás homogêneo é obtido facilmente) e o termo de correlação ϵ_c (que é mais complexo e não pode ser determinado exatamente nem para o caso do gás homogêneo) são calculados separadamente. O termo ϵ_c foi obtido com alta precisão para vários valores de densidade por meio de simulação Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente por Ceperley e Alder [138]. Em geral essas energias têm sido parametrizadas em função do raio de Wigner r_s , o que permite obter ϵ_c para qualquer valor de densidade. Exemplos de parametrização⁹ são as propostas por J. P. Perdew e A. Zunger (PZ) [139] e por J. P. Perdew e Y. Wang (PW) [140].

A princípio, a LDA é válida apenas para sistemas nos quais a densidade varia lentamente. Porém, fornece resultados surpreendentemente bons para alguns sistemas, especialmente para os metais. Uma explicação para este sucesso da LDA é um cancelamento de erro sistemático, pois normalmente em sistemas não-homogêneos a LDA subestima a parte de correlação, mas superestima a parte de troca, resultando inesperadamente em bons valores de E_{xc}^{LDA} . Um exemplo da limitação da abordagem LDA é sua aplicação ao estudo de efeitos de impurezas em folhas de grafeno, devido a não-homogeneidade do sistema resultante. Essa limitação da abordagem LDA foi demonstrada, por exemplo, por Hasegawa et. al. no estudo de monocamada de grafeno sobre Ni(111) com átomos de Ag intercalados [141].

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

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] &= \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r}))d^3r \\ &= \int \rho(\mathbf{r})[\epsilon_x^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_c^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r}))]d^3r \end{aligned} \quad (3.34)$$

Na expressão 3.34, $\rho^\uparrow(\mathbf{r})$ e $\rho^\downarrow(\mathbf{r})$ são densidades de *spin up* e *spin down*, respectivamente; e define-se $\rho(\mathbf{r}) = \rho^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r})$. Para sistemas sem polarização de spin a LDA é encontrada, definindo $\rho^\uparrow(\mathbf{r}) = \rho^\downarrow(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/2$.

⁹Observa-se que todas as energias de correlação por elétron (ϵ_c) dos funcionais LDA modernos comumente utilizados em cálculos DFT [139,140] são parametrizações dos dados de Ceperley e Alder.

Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

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

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

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d^3r, \quad (3.35)$$

Para facilitar os cálculos práticos, f deve ser uma função analítica parametrizada. Existem várias propostas de parametrização, entre elas, a mais utilizada é a de Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE) [142].

É importante salientar que a fim de se alcançar melhores descrições do que as fornecidas pela abordagem LDA e GGA e, em particular, lidar de forma mais adequada com sistemas nos quais interações de van der Waals desempenham papel importante, diversos métodos foram desenvolvidos, por exemplo: esquemas de correção de dispersão com aproximação semiempírica (por exemplo, DFT-D) [143–145] e aproximação com utilização de funcionais verdadeiramente não-locais, por exemplo, funcional da densidade van der Waals em diferentes versões (vdW-DF, vdW-DF2, vdW-DF2-CO_{9,x}) [146–149].

3.3 Método de Ondas Planas e Pseudopotencial

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

O Teorema de Bloch afirma que em um sistema periódico quando o potencial de um Hamiltoniano monoelétrônico tem a periodicidade de translação da rede ($v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{R})$) cada função de onda eletrônica associada ao Hamiltoniano monoelétrônico pode ser escrita como o produto de uma onda plana e uma função que possui a periodicidade da rede,

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}f_j(\mathbf{r}). \quad (3.36)$$

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

$$f_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.37)$$

onde \mathbf{G} é um vetor de translação da rede recíproca definido por $\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi\eta$ (com η inteiro), e \mathbf{R} é o vetor de rede do cristal (vetor de translação no espaço real). Como consequência, cada função de onda eletrônica pode ser escrita como uma soma de ondas planas,

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

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

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

Quando ondas planas são usadas como uma base para expandir as funções de onda eletrônicas, as equações de Kohn-Sham (com um potencial efetivo periódico) assumem uma forma particularmente simples em forma de equação matricial [150]:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'}, \quad (3.39)$$

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

$$V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (3.40)$$

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

$$H_{GG'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 + V(\mathbf{G} - \mathbf{G}'). \quad (3.41)$$

A solução da equação 3.39 pode ser obtida por diagonalização da matriz do Hamiltoniano $H_{GG'}(\mathbf{k})$. A energia cinética é diagonal, os vários potenciais são descritos em termos de suas transformadas de Fourier e a dimensão da matriz é determinada pela escolha de energia de corte $(1/2) |\mathbf{k} + \mathbf{G}_c|^2$, que limita os valores de \mathbf{G}' no somatório e como consequência

o número de ondas planas na expansão. O maior problema no método de ondas planas é descrever com precisão o comportamento oscilatório da função de onda perto do núcleo, pois exigiria um número de ondas planas imenso, ou seja, grande energia de corte que consequentemente aumenta a dimensão da matriz a ser diagonalizada. Esse é um problema grave do ponto de vista prático, mas pode ser superado com o uso da *aproximação de pseudopotencial* que permite reduzir de forma significativa o número de ondas planas necessárias para representar a função de onda.

Aproximação de Pseudopotencial

Os elétrons em átomos podem ser divididos em dois tipos: elétrons de caroço e elétrons de valência. É bastante conhecido que grande parte das propriedades físicas de sólidos dependem mais do comportamento dos elétrons de valência do que dos elétrons de caroço, uma vez que os elétrons de caroço são pouco afetados quando um átomo é colocado num ambiente químico diferente e forma ligações químicas como outros átomos. Por causa dessa diferença de comportamento entre elétrons de valência e elétrons de caroço, uma abordagem altamente eficaz foi desenvolvida para separar a descrição desses elétrons em cálculos de estrutura eletrônica. Essa abordagem é conhecida como o método de pseudopotencial e sua base teórica foi estabelecida pela primeira vez no trabalho de Phillips e Kleinman [151].

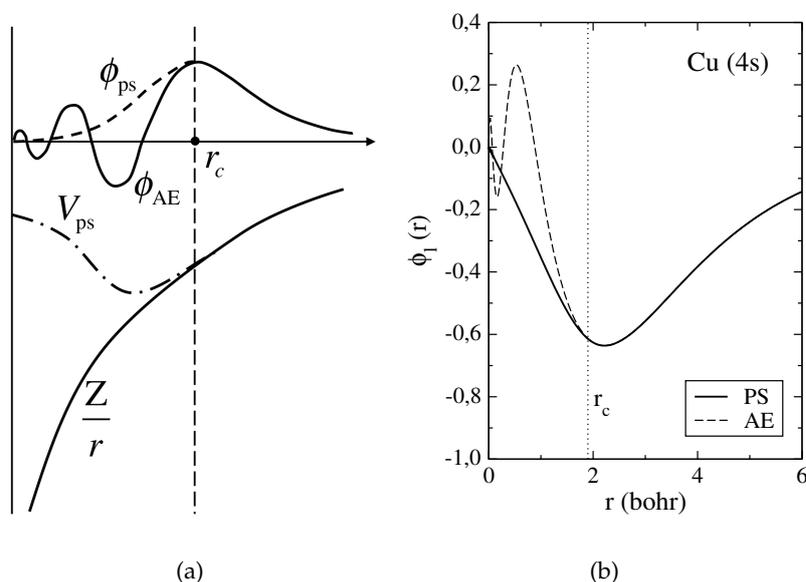


Figura 3.3. (a) Representação esquemática do potencial *all-electron* (Z/r), do pseudopotencial (V_{ps}) e das funções de onda correspondentes (ϕ_{AE} e ϕ_{ps}). (adaptado a partir da referência [150]). (b) Função de onda radial AE e PS para o cobre mostrando orbitais 4s. A função foi extraída a partir de dados de geração de um pseudopotencial utilizado nos cálculos desta tese.

A ideia básica do método de pseudopotencial é substituir (por meio de um procedimento de cálculo formal) o verdadeiro potencial por um pseudopotencial V_{ps} que de forma

aproximada é capaz de reproduzir os efeitos dos elétrons de caroço de maneira mais simples e conseqüentemente se obter uma pseudofunção ϕ_{ps} na qual as oscilações na região de caroço são descritas de forma suave como indicado na Fig. 3.3. Em geral, existem dois principais objetivos no formalismo de pseudopotencial: (1) usar um pseudopotencial mais fraco para descrever os elétrons do núcleo que, devido ao seu potencial profundo, precisariam ser descritos por muitas funções de base de ondas planas; e (2) eliminar as oscilações rápidas das funções de onda dos elétrons de valência na região do núcleo. Na aproximação de pseudopotencial é essencial que fora da região de caroço ($r > r_c$) o pseudopotencial coincida com o verdadeiro potencial e a pseudofunção de onda coincida com a verdadeira função de onda obtida por meio de uma descrição que inclui todos os elétrons.

Para elucidar melhor os aspectos básicos do método de pseudopotencial apresenta-se a seguir uma discussão sobre pseudopotencial de norma conservada construído para átomos. Na década de 80, Hamann e colaboradores apresentaram um método para construir pseudopotenciais obedecendo as seguintes condições [152]:

(i) Os verdadeiros autovalores dos estados de valência e os pseudo-autovalores correspondentes são os mesmos para uma determinada configuração atômica de referência.

(ii) A verdadeira função de onda e a pseudofunção correspondente são idênticas para r maior que um determinado "raio de caroço" r_c .

(iii) A norma da verdadeira função de onda e da pseudofunção correspondente deve ser igual para $r \leq r_c$ (condição de conservação da norma).

$$\int_0^{r_c} |\phi_l|^2 4\pi r^2 dr = \int_0^{r_c} |\phi_l^{ps}|^2 4\pi r^2 dr \quad (3.42)$$

(iv) A derivada logarítmica da verdadeira função de onda e da correspondente pseudofunção coincidem para $r > r_c$.

(v) A primeira derivada na energia da derivada logarítmica da verdadeira função de onda e da correspondente pseudofunção coincidem para $r > r_c$.

A condição de conservação da norma garante que a carga total dentro da região de caroço é conservada. Produzir um pseudopotencial de norma conservada para um átomo envolve três etapas básicas. Em primeiro lugar, é necessário fazer um cálculo de todos os elétrons (AE) pela integração da equação de Schrödinger radial. Em segundo lugar, em uma referência de energia escolhida ϵ_l^{AE} com correspondente ϕ_l^{AE} , é preciso encontrar ϕ_l^{ps} . Finalmente, quando tal função de onda é encontrada, pode-se usar a equação de Schrödinger radial para calcular o pseudopotencial:

$$-\frac{\phi_{ps}''}{2} + \left(\frac{(l+1)l}{2r^2} + V_{ps} - \epsilon_l^{AE} \right) \phi_{ps} = 0 \quad (3.43)$$

Existem diversos métodos para gerar pseudopotenciais em geral. Entre eles pode-se citar a abordagem de Troullier e Martins (pseudopotencial de norma conservada) [153], a abordagem de Vanderbilt (pseudopotencial ultrassuave) [154] e a abordagem

de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos [155]. Existem também outros conjuntos de pseudopotenciais de norma conservada já publicados [156–158]. Além disso, a maioria dos pacotes computacionais para cálculos de estrutura eletrônica disponibilizam uma "tabela periódica" de pseudopotenciais que podem ser facilmente utilizados. Diante desse cenário, muitos pesquisadores perguntam qual é a importância, do ponto de vista prático, de ter conhecimento sobre a geração de pseudopotenciais. Tal conhecimento pode ser muito útil porque existem casos em que os pseudopotenciais disponíveis não atendem necessidades específicas, por exemplo, os casos em que se quer: (i) uma acurácia melhor do que aquela fornecida pelos pseudopotenciais disponíveis, (ii) um pseudopotencial gerado com um exótico ou novo funcional de troca-correlação, (iii) um pseudopotencial com *core-hole* para cálculos de espectros de absorção de raios X, e (iv) um pseudopotencial com informações adicionais para reconstrução GIPAW (do inglês, *Gauge-Independent Projector Augmented Waves*), que é útil para cálculos de parâmetros de Ressonância Magnética Nuclear (NMR, do inglês *Nuclear Magnetic Resonance*) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR, do inglês *Electron Paramagnetic Resonance*), que nem sempre está disponível para todos elementos de interesse.

3.4 Método Projetor de Onda Aumentada (PAW)

O Método Projetor de Onda Aumentada (PAW, do inglês *Projector augmented-wave*) [159], proposto por Peter E. Blöchl, busca o equilíbrio entre a precisão de um método *all electron* e a eficiência computacional de um método de pseudopotencial. Quer dizer, ele contém as vantagens numéricas dos cálculos de pseudopotencial, mantendo a física de um cálculo *all electron*, incluindo o comportamento nodal correto das funções de onda e a habilidade de incluir estados de caroço em cálculos autoconsistentes.

No método PAW, as verdadeiras funções de onda $|\psi\rangle$, chamadas *all-electron* (AE), são derivadas a partir de funções de onda auxiliares $|\tilde{\psi}\rangle$ (chamadas pseudofunções de onda, ou funções de onda PS) por meio de uma transformação linear. A ideia aqui é que as funções de onda fisicamente relevantes no espaço de Hilbert de todas as funções de onda ortogonais aos estados de caroço apresentam fortes oscilações, o que torna um tratamento numérico difícil. Transformar as funções de onda deste espaço de Hilbert sobre um novo espaço, chamado pseudoespaço de Hilbert, permite transformar as funções de onda AE em funções de onda PS que podem ser tratadas de forma computacionalmente conveniente. Com essa transformação, é possível expandir as funções de onda auxiliares em um conjunto de base conveniente, por exemplo ondas planas, e avaliar todas as propriedades físicas após a reconstrução das verdadeiras funções de onda relacionadas. Dessa forma, o método PAW inclui os efeitos das características nodais das funções de onda AE nos observáveis da mecânica quântica (energia total, densidade de carga, forças, etc.) sem ter que representar esse comportamento nodal de forma explícita em termos de ondas planas [160].

Considerando somente transformações que diferem da identidade pela soma de contribuições locais centradas no átomo \hat{T}_R , sendo que cada contribuição \hat{T}_R atua apenas dentro

de regiões esféricas centradas em cada sítio atômico \mathbf{R} (regiões chamadas $\Omega_{\mathbf{R}}$) de tal forma que as funções de onda AE e PS coincidem fora da região $\Omega_{\mathbf{R}}$, a transformação linear pode ser escrita como

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{T}}_{\mathbf{R}}, \quad (3.44)$$

Essa definição formal deve ser transformada em uma expressão fechada para o operador de transformação. Para isso considera-se que dentro da região $\Omega_{\mathbf{R}}$ cada função de onda PS pode ser expandida em termos de ondas parciais PS ($|\tilde{\phi}_i\rangle$)

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i, \quad (3.45)$$

e, portanto, uma vez que $|\phi_i\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\phi}_i\rangle$, pode-se obter a função de onda AE correspondente,

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i. \quad (3.46)$$

Os coeficientes c_i são idênticos nas duas expressões (3.45 e 3.46). Consequentemente a função de onda AE pode ser escrita como

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i, \quad (3.47)$$

onde os coeficientes c_i precisam ainda serem determinados. Desde que a transformação deve ser linear, os coeficientes devem ser funcionais lineares das funções de onda PS. Consequentemente, os coeficientes são produtos escalares entre a função de onda PS e alguma função fixa $|\tilde{p}_i\rangle$ chamada de projetor,

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (3.48)$$

Os projetores devem satisfazer a condição $\sum_i |\tilde{\psi}\rangle \langle \tilde{p}_i| = \mathbf{1}$ dentro da região $\Omega_{\mathbf{R}}$, implicando que $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$. Assim, a transformação entre as funções de onda PS e AE assume a forma

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|, \quad (3.49)$$

onde o somatório é executado sobre todas as ondas parciais de todos os átomos. Assim, a função de onda AE pode ser obtida a partir da função de onda PS, como [159, 160]

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_{\mathbf{R}} (|\psi_{\mathbf{R}}^1\rangle - |\tilde{\psi}_{\mathbf{R}}^1\rangle), \quad (3.50)$$

sendo

$$|\psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle \quad e \quad |\tilde{\psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle, \quad (3.51)$$

onde existem três quantidades que determinam essa transformação: (i) a função de onda parcial AE $|\phi_i\rangle$, obtida pela integração da equação de Schrödinger radial para um conjunto de energias ϵ_i^1 ; (ii) a função de onda parcial PS $|\tilde{\phi}_i\rangle$, que coincide com a correspondente onda parcial AE fora de alguma região Ω_R para cada onda parcial AE; e (iii) uma função projetora $|\tilde{p}_i\rangle$ para cada onda parcial PS localizada dentro da região Ω_R . As ondas parciais são funções em um *grid* radial, multiplicadas por harmônicos esféricos. No caso do trabalho original de Blöchl, as funções de onda PS são expandidas em ondas planas, mas outras opções são igualmente possíveis. Os projetores também são calculados como uma função radial multiplicada por harmônicos esféricos, mas são então transformados na mesma representação que as funções de onda PS, que, no caso do trabalho original de Blöchl, é uma representação do tipo ondas planas.

Considerando a expressão 3.50, é possível obter todas propriedades físicas, que são representadas como o valor esperado $\langle A \rangle$ de algum operador A , a partir das pseudofunções de onda diretamente como $\langle \psi | A | \psi \rangle$. Outra forma de obter tais propriedades é por meio do valor esperado $\langle A \rangle = \langle \tilde{\psi} | \tilde{A} | \tilde{\psi} \rangle$ de um operador PS dado por $\tilde{A} = \mathcal{T}^\dagger A \mathcal{T}$ no espaço de Hilbert das pseudofunções de onda [159]. De forma mais específica, dentro do contexto de um cálculo de estrutura eletrônica, o valor esperado de um operador A pode ser obtido por meio das verdadeiras funções de onda reconstruídas ou diretamente das funções de onda auxiliares (Blöchl, capítulo 1.6 da referência [160]):

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \mathcal{T}^\dagger A \mathcal{T} | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle \quad (3.52)$$

onde n é o índice da banda e f_n é a ocupação dos estados de valência e N_c é o número de estados de caroço. O primeiro somatório é executado sobre os estados de valência e o segundo sobre os estados de caroço $|\phi_n^c\rangle$.

Com o uso da expressão 3.50 e considerando operadores quase locais como, por exemplo, o operador energia cinética e operador de projeção no espaço real $|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|$ (que são necessários para avaliar a energia total e densidade de carga), a expressão anterior (eq. 3.52) pode ser reescrita como:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | A | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_n f_n \langle \psi_n^1 | A | \psi_n^1 \rangle - \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n^1 | A | \tilde{\psi}_n^1 \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle, \quad (3.53)$$

onde observa-se que o valor esperado é decomposto em um termo global (o primeiro) e dois termos *on-site*.

3.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

3.5.1 Aspectos básicos

Atualmente, devido ao avanço de técnicas teóricas de modelagem de materiais e sua implementação em códigos computacionais, é possível simular muitas técnicas espectroscópicas por meio de cálculos de primeiros princípios. Um exemplo é a Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS, do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*), que é uma das ferramentas espectroscópicas amplamente utilizadas para investigações de propriedades eletrônicas e de estrutura atômica local dos materiais [161–165].

O termo XAS tem um significado geral que inclui tanto a absorção de raios X na região próxima à borda (XANES, do inglês *X-ray absorption near edge structure*)¹⁰, quanto a estrutura fina de absorção de raios X estendida (EXAFS, do inglês *Extended X-ray absorption fine structure*). Como sugerido por seus nomes, a principal diferença entre essas duas técnicas consiste na faixa de energia considerada: XANES foca atenção apenas na região de energia dentro de aproximadamente 40 eV em torno da *borda de absorção*, enquanto a EXAFS monitora a região em maiores energias com uma faixa de até 1 keV. A figura 3.4 mostra um típico espectro de XAS com as regiões de XANES e EXAFS.

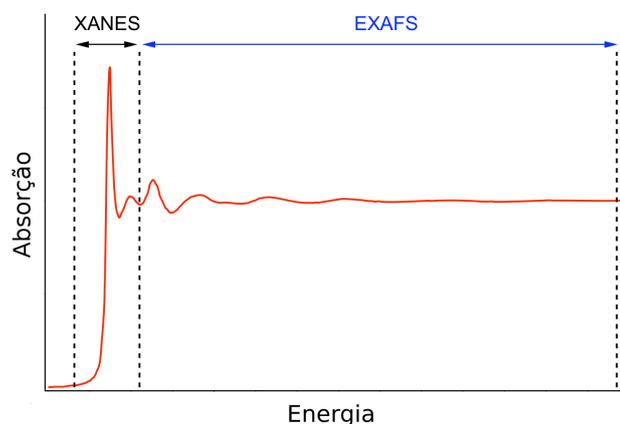


Figura 3.4. Um típico espectro de XAS, indicando as regiões de XANES e EXAFS.

XAS mensura o coeficiente de absorção do material em função da energia ($E = \hbar\omega$) do fóton de raios X incidente. Espectros de absorção de raios X exibem *bordas de absorção* acentuadas, que ocorrem nas energias em que a excitação de um elétron a partir de um nível de caroço particular se torna energeticamente permitida. Por exemplo, a excitação de elétrons a partir de estados $1s$, $2s$, $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ corresponde as bordas K , L_1 , L_2 e L_3 , de acordo com a nomenclatura estabelecida para espectroscopia de raios X [166]. Além disso, a energia dessas *bordas de absorção* são características de cada elemento, uma vez que a *borda de absorção principal* (pico de transição principal) em um espectro de XAS localiza-se em energia

¹⁰também conhecida como estrutura fina de absorção de raios X próxima da borda (NEXAFS, do inglês *near-edge X-ray absorption fine structure*).

igual ou um pouco maior que um limiar de energia E_0 (*energy threshold*), que corresponde à energia de ligação do elétron em determinado nível de caroço. Como as energias de ligação dos elétrons aumentam monotonicamente com o número atômico, a energia de uma *borda de absorção* corresponde a uma espécie atômica bem definida. A Tabela 3.1 apresenta, como exemplo, as energias de ligação para alguns metais em sua forma natural.

Tabela 3.1. Energias de ligação do elétron para alguns elementos em sua forma natural. As energias são em eV relativas ao nível de Fermi para metais. (*referência [167]*).

elemento	K (1s)	L_1 (2s)	L_2 ($2p_{1/2}$)	L_3 ($2p_{3/2}$)
Mn	6539	769,1	649,9	638,7
Fe	7112	844,6	719,9	706,8
Co	7709	925,1	793,2	778,1
Ni	8333	1008,6	870,0	852,7

Essa característica seletiva da técnica de XAS em relação à espécie atômica é representada na Figura 3.5(a), que apresenta o espectro de absorção nas bordas $L_{2,3}$ de metais de transição (Mn, Fe, Co e Ni) e na borda K do oxigênio. É importante salientar que os detalhes de um espectro de absorção de raios X (morfologia do espectro, posição e intensidade dos picos de transição principais, emergência de novas contribuições espectrais, por exemplo) também são muito sensíveis ao ambiente químico local do átomo absorvente, uma vez que a XAS prova diretamente os estados desocupados que são influenciados pela sobreposição orbital com átomos adjacentes e, portanto, reflete a estrutura eletrônica e atômica local. Um exemplo dessa sensibilidade ao ambiente químico é apresentado na figura 3.5(b), que mostra o espectro de XAS na borda $L_{2,3}$ do Fe para diferentes materiais que contêm esse elemento.

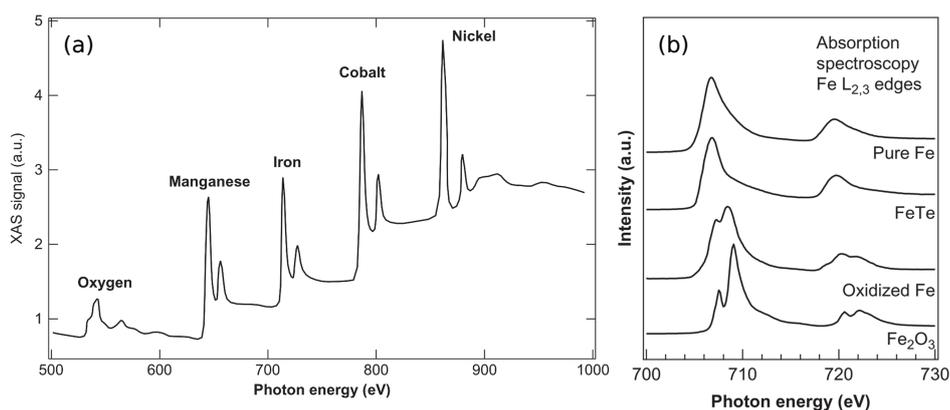


Figura 3.5. (a) Espectro de XAS na borda K do oxigênio e nas bordas $L_{2,3}$ de metais de transição (Mn, Fe, Co e Ni). Observa-se que os picos de transição principais correspondem a energias bem definidas para cada elemento. (b) Efeito de variação de ambiente químico observado em XAS. O espectro na borda $L_{2,3}$ do Fe para o cristal de ferro puro é comparado com aqueles obtidos para um composto de ferro e telúrio (FeTe), uma superfície de ferro parcialmente oxidada e um óxido de ferro (Fe₂O₃). (*adaptado a partir das Refs. [168,169]*).

3.5.2 Descrição dentro do contexto da DFT

A teoria formal de espectroscopia de absorção de raios X toma como base a regra de ouro de Fermi, que pode ser derivada no contexto da teoria de perturbação dependente do tempo [170, 171]. Na prática, em cálculos de primeiros princípios, a regra de ouro de Fermi é reformulada no contexto da aproximação de partícula única. Em uma aproximação de partícula única, a seção de choque de absorção de raios X é dada por [172–175]:

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_{f,i} |\langle \psi_f | \hat{\mathcal{R}} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (3.54)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente, α é a constante de estrutura fina, $\langle \psi_f | \hat{\mathcal{R}} | \psi_i \rangle$ é a amplitude de transição entre o estado inicial de caroço $|\psi_i\rangle$, com energia E_i , e o estado estado final $|\psi_f\rangle$ (na presença de um *core-hole* no átomo absorvente) com energia E_f . Na aproximação de dipolo elétrico, o operador de transição $\hat{\mathcal{R}}$ é dado por $\hat{\mathcal{R}} = \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}$, onde $\hat{\mathbf{e}}$ é o vetor de polarização do feixe de raios X incidente e \mathbf{r} é a coordenada do elétron. As regras de seleção de absorção de raios X determinam que o elemento de matriz de dipolo $\langle \psi_f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle$ é diferente de zero se o número quântico orbital do estado final difere por 1 daquele do estado inicial ($\Delta L = \pm 1$) e o spin é conservado ($\Delta S = 0$) [162]. A função delta $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ garante que $\sigma(\omega)$ será diferente de zero somente se $E_f = E_i + \hbar\omega$, e portanto representa a conservação de energia do sistema (amostra + fóton) no processo de transição, uma vez que a amostra absorve um fóton de energia $\hbar\omega$ que é utilizada para excitar o elétron para um estado de energia E_f .

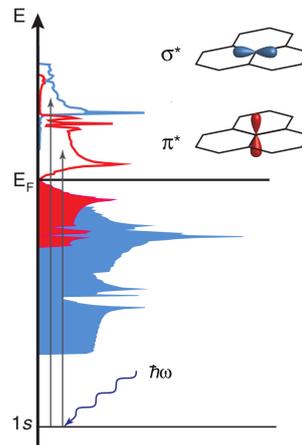


Figura 3.6. Esquema representando o processo no qual se baseia a XANES na borda K. Um elétron a partir do estado $1s$ do átomo provado é excitado para estados desocupados de caráter $2p$ acima do nível de Fermi. Devido a seletividade orbital, quando o vetor de polarização é paralelo ao eixo z os estados desocupados de caráter orbital $2p_z$ são provados (transição $1s \rightarrow 2p_z$, estados π^*) e quando o vetor de polarização é perpendicular ao eixo z , os estados desocupados de caráter orbital $2p_{x,y}$ são provados (transição $1s \rightarrow 2p_{x,y}$, estados σ^*).

Dependência angular

Espectros de XANES apresentam uma dependência angular que reflete a simetria local em torno do átomo absorvente [175]. Como mostra a equação 3.54, a seção de choque da absorção de raios X depende diretamente do produto escalar entre o vetor de polarização ($\hat{\epsilon}$) e a coordenada \mathbf{r} . O vetor de polarização pode ser escrito em coordenadas esféricas como função de dois ângulos, θ (ângulo polar, em relação ao eixo vertical) e φ (ângulo azimutal, no plano):

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \text{sen}(\theta) \cos(\varphi) \\ \text{sen}(\theta) \text{sen}(\varphi) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix}, \quad (3.55)$$

onde θ define o ângulo entre o vetor campo elétrico \vec{E}_i do feixe de raios X incidente e o vetor normal a superfície (eixo z) e φ é o ângulo entre o eixo x no plano da superfície e o vetor \vec{E}_i .

Assim, a dependência angular pode ser considerada escrevendo a seção de choque da absorção de raios X como

$$\sigma(\hat{\epsilon}) = \sum_{ij} \epsilon_i \epsilon_j \sigma^{ij}, \quad (3.56)$$

onde os ϵ_i (ϵ_j) representam componentes do vetor de polarização $\hat{\epsilon}$ (os índices i e j podem assumir os valores 1, 2 ou 3) e σ^{ij} representa as componentes de um tensor cartesiano simétrico de ordem 2 [175] que terá a forma diagonal para materiais com determinados tipos de simetria [176].

A partir da expressão 3.56, pode-se derivar uma equação para dependência angular em termos de θ (ângulo polar, em relação ao eixo vertical) e φ (ângulo azimutal, no plano) que é particularmente útil nos estudos da dependência angular em simulação de XANES,

$$\sigma(\hat{\epsilon}) = \left(\sigma^{xx} \cdot \cos^2(\varphi) + \sigma^{yy} \cdot \text{sen}^2(\varphi) \right) \text{sen}^2(\theta) + \sigma^{zz} \cdot \cos^2(\theta) \quad (3.57)$$

É importante salientar que para o caso de borda K, a dependência no ângulo polar existe para todos materiais que não são isotrópicos (sistema cúbico por exemplo). Para um material isotrópico, devido a questões de simetria $\sigma^{xx} = \sigma^{yy} = \sigma^{zz}$, e então a dependência angular desaparece. Para materiais com simetria hexagonal, tetragonal ou trigonal (por exemplo) por questões de simetria $\sigma^{xx} = \sigma^{yy} \neq \sigma^{zz}$ [176] e, portanto, a dependência no ângulo azimutal (φ) desaparece. Esse é o caso, por exemplo, do SiO₂ (α -quartzo) [172, 173]. Para esses tipos de materiais a expressão 3.57 se reduz à

$$\sigma(\hat{\epsilon}) = \sigma_{\perp} \cdot \text{sen}^2(\theta) + \sigma_{\parallel} \cdot \cos^2(\theta), \quad (3.58)$$

onde σ_{\perp} e σ_{\parallel} correspondem ao espectro obtido com vetor de polarização perpendicular e paralelo ao eixo z, respectivamente. A diferença $\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ constitui um parâmetro importante

para caracterização do dicroísmo linear natural (XLD, do inglês *X-ray Linear Dichroism*).

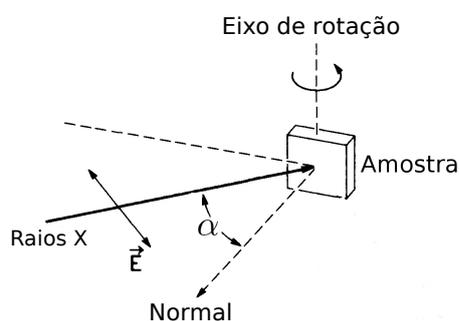


Figura 3.7. Esquema de uma configuração experimental para obtenção de espectro de XAS com dependência angular. Quando o ângulo α entre o feixe de raios X incidente e o eixo normal é 0° o vetor \vec{E}_i se alinha da direção perpendicular ao eixo normal ($\theta = 90^\circ$). Por outro lado, quando o ângulo α é 90° , o vetor \vec{E}_i se alinha na direção paralela ao eixo normal ($\theta = 0^\circ$).

A vantagem adicional de considerar a dependência angular do espectro de XANES é a possibilidade de obter informação seletiva sobre as componentes orbitais do estado final ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ para o caso de transição dipolar a partir de estados $1s$, borda K) alinhando o vetor de polarização ao longo dos eixos x , y ou z , respectivamente. Um exemplo interessante da dependência angular em espectros de XANES é aquele reportado para o grafite [177], que historicamente constitui um dos primeiros trabalhos experimentais a reportar a dependência angular em espectros de XANES para materiais carbonosos.

Implementação no código XSpectra

Na prática, nos cálculos teóricos desta tese, a seção de choque de absorção de raios X $\sigma(\omega)$ [equação 3.54] foi calculada por meio da abordagem implementada no código XSpectra [172], distribuído com o Quantum Espresso [178–180]. Nessa abordagem a amplitude de transição $\langle \psi_f | \hat{R} | \psi_i \rangle$ é reescrita dentro do formalismo PAW [159] de tal forma que é possível calcular a seção de choque da absorção como uma fração continuada usando um método de recursão com base no procedimento de Lanczos. A descrição dos fundamentos desse esquema de cálculo é apresentado a seguir de acordo com o trabalho original de Taillefumier *et al.* [172]¹¹. Uma expansão desse método para cálculos de XANES em uma borda de absorção geral, com aplicações nas borbas $L_{2,3}$, pode ser encontrada na referência [174].

Dentro do formalismo PAW, a função de onda *all electron* (AE) do estado final $|\psi_f\rangle$ está relacionada com a pseudo (PS) função de onda do estado final $|\tilde{\psi}_f\rangle$ por meio de um operador linear \mathcal{T} :

¹¹Deve-se observar que se pelo menos um pseudopotencial *ultrassuave* estiver presente no cálculo [esse não é o caso dos cálculos de XANES apresentados nesta tese], o esquema de fração continuada desenvolvido por Taillefumier *et al.* não se aplica. Neste caso o código XSpectra usa um esquema adequado para pseudopotenciais *ultrassuaves* [173].

$$|\psi_f\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}_f\rangle, \quad (3.59)$$

onde o operador \mathcal{T} difere da identidade pela soma de contribuições locais centradas no átomo e atua apenas dentro de regiões esféricas centradas em cada sítio atômico \mathbf{R} (regiões chamadas $\Omega_{\mathbf{R}}$). O operador \mathcal{T} pode ser escrito como,

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R},n} [|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle] \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}|, \quad (3.60)$$

onde $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$ e $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ são as funções AE e PS, respectivamente, que coincidem fora da região $\Omega_{\mathbf{R}}$; $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}|$ são chamados projetores, estes são nulos fora da região $\Omega_{\mathbf{R}}$ e satisfazem a condição $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}|\tilde{\phi}_{\mathbf{R}',n'}\rangle = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}\delta_{nn'}$. $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ forma uma base completa para qualquer pseudo função de onda $|\tilde{\psi}$ dentro da região $\Omega_{\mathbf{R}}$, então para uma função de onda qualquer $\langle \mathbf{r}|\chi_{\mathbf{R}}\rangle$ centrada no sítio atômico \mathbf{R} e igual a zero fora da região $\Omega_{\mathbf{R}}$,

$$\sum_n \langle \tilde{\psi}_{\mathbf{R},n}|\tilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}|\chi_{\mathbf{R}}\rangle = \langle \tilde{\psi}|\chi_{\mathbf{R}}\rangle. \quad (3.61)$$

Substituindo a equação 3.60 na equação 3.59 e então a equação 3.59 na expressão para a amplitude de transição ($\langle \psi_f|\hat{\mathcal{R}}|\psi_i\rangle$), esta pode ser escrita como,

$$\langle \psi_f|\hat{\mathcal{R}}|\psi_i\rangle = \langle \tilde{\psi}_f|\hat{\mathcal{R}}|\psi_i\rangle + \sum_{\mathbf{R},n} \langle \tilde{\psi}_f|\tilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle \langle \phi_{\mathbf{R},n}|\hat{\mathcal{R}}|\psi_i\rangle - \sum_{\mathbf{R},n} \langle \tilde{\psi}_f|\tilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}|\hat{\mathcal{R}}|\psi_i\rangle, \quad (3.62)$$

onde a função de onda inicial $\langle \mathbf{r}|\psi_i\rangle$ é localizada no sítio do átomo que absorve o fóton (\mathbf{R}_0), e então os termos para $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}_0$ não precisam ser considerados em cada somatória. Além disso, como $\langle \mathbf{r}|\hat{\mathcal{R}}|\psi_i\rangle$ é zero fora da região $\Omega_{\mathbf{R}_0}$, pode-se utilizar a equação 3.61 para o terceiro termo da equação 3.62, de tal forma que este se anula com o primeiro termo. Desta forma, introduzindo

$$|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle = \sum_n |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,n}\rangle \langle \phi_{\mathbf{R}_0,n}|\hat{\mathcal{R}}|\psi_i\rangle, \quad (3.63)$$

a seguinte expressão para a seção de choque de absorção de raios X é obtida:

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_f |\langle \tilde{\psi}_f|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (3.64)$$

Calcular o espectro de XANES por meio da expressão 3.64 apresenta um problema que é determinar muitos estados vazios $|\tilde{\psi}_f\rangle$. Isso aumenta consideravelmente o custo computacional dos cálculos, por causa da necessidade de diagonalização explícita do Hamiltoniano para vários estados desocupados em muitos pontos \mathbf{k} na zona de Brillouin. Em consequência, o tamanho de supercélula usada no modelo atômico do material de estudo é limitado, o que representa um problema em cálculos de XANES, uma vez que é preciso um supercélula

com tamanho suficiente para desprezar interações entre um buraco no estado de caroço de um átomo e sua imagem periódica. Para contornar esse problema utiliza-se um método de recursão que permite escrever a seção de choque como uma fração continuada onde somente bandas ocupadas precisam ser calculadas.

Para utilizar o método de recursão é necessário introduzir na equação 3.64 um operador de Green $\tilde{G}(E)$ associado com o pseudo-hamiltoniano $\tilde{H} = \mathcal{T}^\dagger H \mathcal{T}$, que é Hermitiano,

$$\tilde{G}(E) = (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1} \quad (3.65)$$

onde a energia E é dada por $E = E_i + \hbar\omega$ e γ é conhecido como o *broadening parameter*, este último é equivalente à meia largura na metade do máximo (HWHM, do inglês *half width at half maximum*) Γ_f de uma Lorentziana usada para uma convolução [181]. O parâmetro Γ_f em geral pode ser dependente da energia [174] e está associado com o tempo de vida finito (*finite lifetime broadening*) dos níveis eletrônicos envolvidos na transição.

Usando a seguinte identidade (que representa a reformulação da função delta como a parte imaginária da função de Green $\tilde{G}(E)$ vezes um termo constante),

$$\sum_f |\tilde{\psi}_f\rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \langle \tilde{\psi}_f| = -\frac{1}{\pi} \Im[\tilde{G}(E)], \quad (3.66)$$

a seção de choque [equação 3.64] pode ser reescrita como:

$$\sigma(\omega) = -4\pi a \hbar\omega \Im[\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}|(E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1}|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle]. \quad (3.67)$$

Seguindo o trabalho de Lanczos [182, 183], o método de recursão configura uma nova base para o pseudo-hamiltoniano \tilde{H} . Nessa nova base \tilde{H} possui a forma tridiagonal e os elementos de matriz $\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}|(E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1}|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle$ são derivados de forma simples. Essa nova base é construída pela aplicação sucessiva de \tilde{H} no vetor normalizado $|u_0\rangle = |\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle / \sqrt{\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle}$, a partir da relação de recorrência

$$\tilde{H}|u_i\rangle = a_i|u_i\rangle + b_{i+1}|u_{i+1}\rangle + b_i|u_{i-1}\rangle, \quad (3.68)$$

onde $\{a_i\}$ e $\{b_i\}$ são dois conjuntos de parâmetros reais dados por $a_i = \langle u_i|\tilde{H}|u_i\rangle$ e $b_i = \langle u_i|\tilde{H}|u_{i-1}\rangle = \langle u_{i-1}|\tilde{H}|u_i\rangle$. Esta representação tridiagonal de \tilde{H} na base $\{|u_i\rangle\}$ permite determinar os elementos de matriz da equação 3.67 por meio da fração continuada

$$\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}|(E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1}|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle = \frac{\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle}{a_0 - E - i\gamma - \frac{b_1^2}{a_1 - E - i\gamma - \frac{b_2^2}{\ddots}}}. \quad (3.69)$$

A fração continuada descrita na expressão 3.69 prossegue indefinitivamente. Uma maneira de obter a convergência, em particular, é considerar que os coeficientes (a_i, b_i) são

iguais à (a_N, b_N) para $i > N$, onde N é o número de iterações requeridas para a convergência do cálculo. Essa consideração permite obter uma expressão analítica para o último valor [184]. É importante notar que o número de iterações N depende do parâmetro γ . O valor otimizado deste parâmetro depende do sistema estudado e do elemento atômico para o qual o espectro de XANES é calculado e, portanto, deve ser obtido por meio de testes de convergência. Por exemplo, o valor de γ para obter o espectro de XANES na borda K do oxigênio no SiO_2 [185] não é idêntico ao valor deste parâmetro para obter o espectro de XANES na borda K do carbono no grafeno [14]. O valor do parâmetro γ também influencia as características do espectro. Um exemplo de tal influência é apresentado na figura 3.8, que mostra o espectro teórico de XANES na borda K do Si para o carbeto de silício ($6H\text{-SiC}$) obtido com diferentes valores de γ ¹².

Deve-se observar que esse procedimento de cálculo baseado na fração continuada (eq. 3.69) reduz consideravelmente o custo computacional do cálculo do espectro de XANES em comparação com o procedimento necessário para resolver a equação 3.64 por meio de diagonalização explícita.

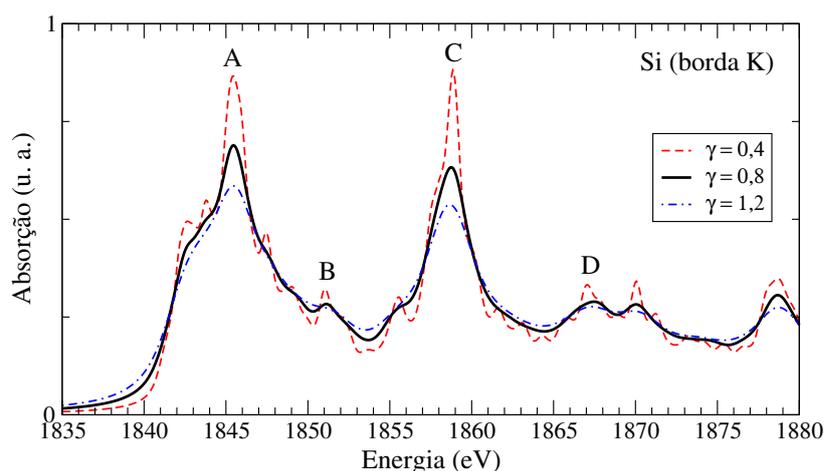


Figura 3.8. Espectro teórico de XANES na borda K do Si para o carbeto de silício ($6H\text{-SiC}$) obtido com diferentes valores de γ . O espectro foi calculado para o vetor de polarização paralelo a superfície normal (ϵ_{\parallel}).

Finalmente, é importante salientar que no procedimento prático de simulação de XANES, seguindo a abordagem descrita acima, se faz necessário gerar conjuntos de dados de pseudopotencial PAW contendo informação adicional para reconstrução GIPAW. Para os cálculos de XANES desta tese (ver capítulo 5), esses conjuntos de dados foram gerados a partir da PSlibrary.1.0.0 [187, 188] por meio do código atômico `ld1.x` (distribuição Quantum Espresso [178, 180]). Em particular, com o objetivo de calcular os espectros de XANES na borda K do carbono foi gerado um pseudopotencial com um *full core-hole* no estado $1s$ e contendo dois projetores para os canais s e p , respectivamente.

¹²O espectro é apresentado aqui apenas com objetivo didático, porém está em boa concordância com resultados experimentais reportados na referência [186].

Capítulo 4

Momento magnético comutável em bicamada de grafeno (dopada com Co) sobre superfície Cu(111)

Neste capítulo, apresentam-se os resultados do estudo de uma heteroestrutura composta por materiais 2D e uma superfície sólida, *i.e.*, bicamada de grafeno funcionalizada com átomos de cobalto substitucionais e a superfície Cu(111). Este estudo teve como base duas questões norteadoras: (1) de que maneira as propriedades de interface, determinadas pelo contato da bicamada de grafeno com o substrato, irão afetar as propriedades obtidas na bicamada de grafeno por meio da funcionalização com cobalto? (2) existe uma maneira de ajustar o momento magnético obtido na bicamada de grafeno por meio do controle das propriedades de interface determinadas pela interação com o substrato? Com objetivo de responder essas questões utilizou-se cálculos teóricos com base na Teoria do Funcional da Densidade para testar algumas hipóteses, e encontrou-se que a superfície Cu(111) influencia (i) a estabilidade energética e (ii) as propriedades magnéticas de bicamada de grafeno com átomos de cobalto substitucionais (Co/GBL). No caso (i) diferente do encontrado na ausência do substrato, os átomos substitucionais de cobalto apresentam preferência energética pela superfície da bicamada de grafeno e no caso (ii) o momento magnético de Co/GBL é extinto devido ao efeito de dopagem eletrostática determinada pelo substrato (transferência de carga Cu(111) \rightarrow Co/GBL). Além disso, descobriu-se que esse efeito de dopagem pode ser controlado por meio de um campo elétrico externo, modificando a ocupação eletrônica de orbitais Co-3d_{z²} e C-2p_z de tal forma que é possível ligar e desligar o momento magnético de bicamada de grafeno dopada com cobalto quando depositada em superfície Cu(111). Esses resultados configuram novas ideias sobre o controle de propriedades magnéticas de materiais 2D (funcionalizados) sobre substratos de metais.

4.1 Introdução

Os trabalhos de síntese experimental do grafeno [1] e, posteriormente, de bicamada de grafeno [60] representaram um marco histórico para o desenvolvimento de pesquisas na área de materiais bidimensionais (2D). Uma questão importante sobre materiais 2D, folhas de grafeno em particular, é que suas propriedades intrínsecas podem ser modificadas por meio de (i) funcionalização; (ii) interação com diferentes superfícies.

Nesse contexto, a funcionalização por meio de dopagem substitucional é considerada um caminho promissor para controlar suas propriedades eletrônicas e magnéticas. Nesse sentido, estudos experimentais indicam a possibilidade de inserir átomos substitucionais de cobalto em grafeno sobre a presença de defeitos de vacância de carbono [189], e também outros átomos substitucionais de metais de transição em bicamada de grafeno sintetizada sobre substrato de carbeto de silício (4H-SiC(0001)) [190]. Concomitantemente, investigações teóricas mostraram que átomos de cobalto em grafeno são energeticamente estáveis em regiões de vacância única, com emergência de momento magnético associado com o defeito substitucional [189, 191, 192]. Além disso, resultados experimentais indicam que as propriedades magnéticas de átomos de cobalto no grafeno podem depender do substrato no qual o grafeno é crescido ou suportado. Essa característica é regida pelo grau de acoplamento entre os estados eletrônicos do grafeno e do substrato [193].

Nós últimos anos, a adsorção de grafeno pristino ou bicamada de grafeno pristina em superfícies de metais foi estudada por meio de investigações sistemáticas com uso de diferentes abordagens para descrever interações de van der Waals (vdW) [194–198] e [199]. Esses estudos indicaram que interações de vdW desempenham um papel importante na adsorção de grafeno em superfícies tais como Au(111), Pt(111) e Cu(111). Além disso, o grafeno apresenta dopagem tipo-*n* ou tipo-*p* dependendo do substrato metálico no qual ele é depositado. A partir do ponto de vista experimental, a síntese de grafeno pristino [92–95] e bicamada de grafeno pristina [97–99, 200] em substrato de cobre tem sido realizada com sucesso. Superfícies de cobre também têm sido utilizadas como substrato para síntese de folhas de grafeno funcionalizadas, como, por exemplo, grafeno dopado com impurezas substitucionais (nitrogênio, enxofre e boro) [106, 108, 109] e bicamada de grafeno dopada com nitrogênio [201].

De forma complementar, o controle das propriedades magnéticas de grafeno funcionalizado, por meio de campo elétrico ou efeito de dopagem, é algo desejado para aplicações no campo de spintrônica [202]. Nesse sentido, resultados experimentais indicam a redução da magnetização em grafeno com defeito de vacância única devido a um efeito de dopagem provocado por adsorção molecular [203]. Além disso, a possibilidade de controlar essa propriedade magnética através de campo elétrico externo foi proposta [203]. Resultados experimentais também indicam que o efeito de dopagem determinado por um substrato metálico pode afetar o momento magnético associado com defeitos em sistemas grafênicos [105].

Diante da perspectiva relatada acima, neste trabalho foi realizado um estudo teórico de bicamada de grafeno funcionalizada com cobalto (Co/GBL) sobre superfície Cu(111). Os resultados obtidos indicam que a superfície metálica desempenha um papel importante sobre a estabilidade energética e propriedades magnéticas de bicamada de grafeno dopada com cobalto. De forma particular, o momento magnético verificado na Co/GBL isolada é extinto devido à transferência de carga Cu(111) \rightarrow Co/GBL. Adicionalmente, descobriu-se que tal efeito pode ser controlado por meio de um campo elétrico externo, de tal forma que o momento magnético da Co/GBL pode ser ligado e desligado.

4.2 Detalhes Computacionais

Os cálculos deste trabalho foram realizados com base na teoria do funcional da densidade (DFT) [121, 122], seguindo a implementação do Quantum ESPRESSO [179]. Usou-se a aproximação de gradiente generalizado (GGA) com parametrização de *Perdew-Burke-Ernzerhof* (GGA-PBE) [142] para o funcional de troca-correlação; pseudopotenciais ultrasuaves gerados com a abordagem de *Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos* [155] para descrever a interação elétron-íon e uma aproximação semiempírica seguindo a fórmula de Grimme (conhecida como método DFT-D2) [143] para descrever interações de dispersão de van der Waals. A energia de corte para expansão em termos de ondas planas foi de 625 eV. A zona de Brillouin foi mapeada com uma malha de pontos-k $3 \times 3 \times 1$ seguindo o método de Monkhorst-Pack [204] e um *gaussian smearing* de 0,1 eV. Todos cálculos foram feitos com critério de convergência de $\approx 0,1$ meV para energias totais. Para estudar o efeito de campo elétrico externo foi utilizado o método de Resta e Kunc [205].

O parâmetro de rede do grafeno foi adaptado ao da superfície Cu(111) seguindo um modelo de parâmetro de rede combinado (*lattice-matched model*), ou seja, o parâmetro de rede da bicamada de grafeno (valor otimizado de 2,46 Å) foi expandido para se adaptar ao parâmetro de rede da superfície Cu(111) (valor otimizado de 2,56 Å). O parâmetro de rede otimizado do cobre metálico ($a_{Cu} = 3,62$ Å) foi utilizado para se obter os parâmetros estruturais para construção do modelo inicial da superfície Cu(111), ou seja, o parâmetro de rede da superfície Cu(111) ($a_{Cu111} = a_{Cu} / \sqrt{2} = 2,56$ Å) e a distância entre os planos na direção [111] ($d_{Cu111} = a_{Cu} / \sqrt{3} = 2,090$ Å). A partir desses dados construiu-se um modelo *slab* com 4 camadas atômicas de cobre, constituído de uma supercélula 5×5 (100 átomos de Cu, 25 átomos por camada) mais a bicamada de grafeno (50 átomos de carbono por camada) e uma região de vácuo de 15 Å entre imagens periódicas ao longo da direção z. As duas camadas inferiores da superfície Cu(111) foram mantidas fixas, mantendo as distâncias interatômicas otimizadas obtidas a partir do *bulk*, enquanto todas as outras camadas atômicas do sistema híbrido foram deixadas livres para relaxar na otimização estrutural. Todos os sistemas foram estruturalmente otimizados até que as forças agindo em cada átomo fossem menores que 0,025 eV/Å.

4.3 Bicamada de Grafeno em Cu(111)

Inicialmente foram examinadas as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas de bicamada de grafeno pristina (GBL) sobre superfície Cu(111) (GBL/Cu). Seguindo o empilhamento Bernal para bicamada de grafeno, foram consideradas três possíveis geometrias de adsorção para o sistema GBL/Cu: (i) $\alpha_{top}-\beta_{hcp}$, (ii) $\alpha_{hcp}-\beta_{fcc}$ e (iii) $\alpha_{hcp}-\beta_{top}$. Essas configurações foram nomeadas de acordo com uma nomenclatura em que a estrutura de adsorção é dada pela posição dos átomos de carbono de sítios inequivalentes da bicamada de grafeno (α e β) em relação aos sítios de alta simetria da superfície Cu(111) (*top*, *hcp*, *fcc*), conforme representado na Figura 4.1.

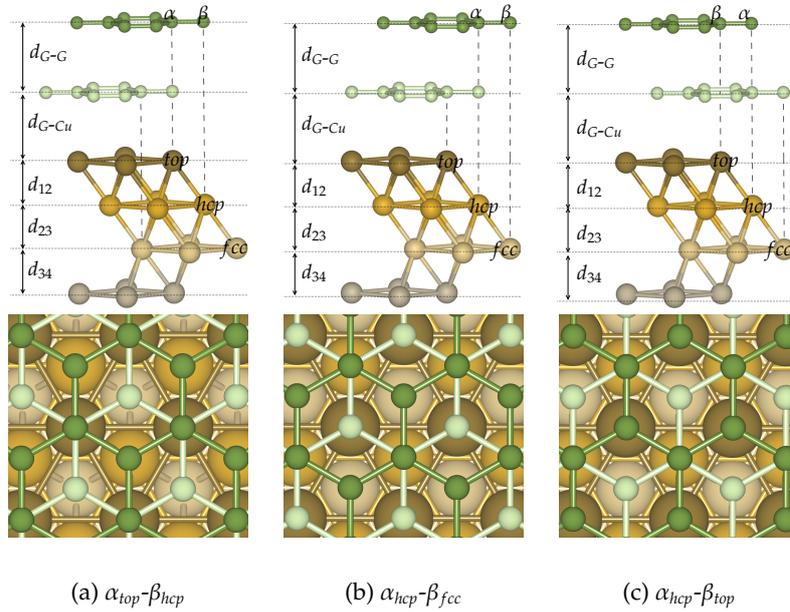


Figura 4.1. Esquema ilustrativo de três configurações para interface GBL/Cu. (a) $\alpha_{top}-\beta_{hcp}$, (b) $\alpha_{hcp}-\beta_{fcc}$, e (c) $\alpha_{hcp}-\beta_{top}$. As esferas marrom, amarela, bege e cinza representam átomos de cobre da primeira, segunda, terceira e quarta camada atômica da superfície Cu(111), respectivamente. As esferas verde-escuro e verde-claro representam átomos da primeira e segunda camada de grafeno, respectivamente.

A estabilidade energética dos sistemas GBL/Cu, seguindo as configurações de interface representadas na Figura 4.1, foram examinadas por meio do cálculo da energia de adsorção da GBL na superfície Cu(111) (E^{ads}), definida como,

$$E^{ads} = E[GBL] + E[Cu] - E[GBL/Cu], \quad (4.1)$$

onde $E[GBL]$ e $E[Cu]$ são as energias totais das componentes isoladas, bicamada de grafeno e superfície Cu(111), respectivamente. $E[GBL/Cu]$ é a energia total da estrutura GBL/Cu. De acordo com essa definição de energia de adsorção, $E^{ads} > 0$ representa um processo exotérmico.

Como resultado foi obtido uma energia de adsorção por área¹ de 39,2 meV/Å² [111,3 meV por átomo de carbono na interface] para configuração energeticamente mais favorável ($\alpha_{top}-\beta_{hcp}$)². Nesta configuração os átomos de carbono da sub-rede α e β estão alinhados com átomos de cobre da primeira e segunda camada da superfície Cu(111), respectivamente. Na geometria de equilíbrio a distância vertical entre a superfície metálica e a camada de grafeno interfacial (d_{G-Cu}) é de 2,898 Å e a distância de equilíbrio entre as camadas de grafeno (d_{G-G}) é de 3,211 Å. A configuração $\alpha_{hcp}-\beta_{fcc}$ é energeticamente menos estável do que a configuração $\alpha_{top}-\beta_{hcp}$ por um valor de 0,7 meV/Å² [2,0 meV por átomo de carbono na interface] na energia de adsorção; e a configuração $\alpha_{hcp}-\beta_{top}$ é menos estável do que a $\alpha_{top}-\beta_{hcp}$ por um valor de 4,7 meV/Å² [13,4 meV por átomo de carbono na interface]. Esses resultados permitem inferir que a configuração $\alpha_{top}-\beta_{hcp}$ é mais provável, seguida pelas configurações $\alpha_{hcp}-\beta_{fcc}$ e $\alpha_{hcp}-\beta_{top}$ ³. Vale a pena notar que essas diferenças de energia de adsorção são comparáveis com aquelas obtidas para dois diferentes tipos de empilhamento de uma GBL isolada, ou seja, o empilhamento AA é 3,9 meV/Å² (5,6 meV por átomo de carbono) menos estável do que o empilhamento AB, em concordância com outros trabalhos teóricos [207,208]) e com a observação experimental deste último. Os resultados de estabilidade energética e propriedades estruturais, resumidos na Tabela 4.1, estão em concordância com trabalhos teóricos anteriores [199,209].

Tabela 4.1. Propriedades energéticas e estruturais para três diferentes geometrias de adsorção de bicamada de grafeno em superfície Cu(111). Energia de adsorção por área (E^{ads}/A_s), distância média grafeno-grafeno (d_{G-G}), distância média grafeno-substrato (d_{G-Cu}) e distâncias entre os planos atômicos da superfície metálica (d_{12} , d_{23} e d_{34}). E^{ads}/A_s e distâncias são dadas em unidades de meV/Å² e Å, respectivamente.

	E^{ads}/A_s	d_{G-G}	d_{G-Cu}	d_{12}	d_{23}	d_{34}
$\alpha_{top}-\beta_{hcp}$	39,2	3,211	2,898	2,057	2,087	2,090
$\alpha_{hcp}-\beta_{fcc}$	38,5	3,199	2,892	2,056	2,087	2,090
$\alpha_{hcp}-\beta_{top}$	34,5	3,212	3,048	2,061	2,087	2,090

Na Figura 4.2(a) apresenta-se a densidade de carga total na região de interface da heteroestrutura GBL–Cu(111) energeticamente mais estável ($\alpha_{top}-\beta_{hcp}$), indicando a ausência de ligação química entre átomos de carbono da camada inferior da GBL e átomos de cobre da

¹Para o tamanho de supercélula utilizada nos cálculos, a área da interface (A_s) é $5 \times 5 \times a_c^2 \sqrt{3}/2$, onde a_c é o parâmetro de rede da célula unitária, ou seja, 2,56 Å.

²Com objetivo de verificar a confiabilidade desse resultado de estabilidade energética, foi calculada a energia de adsorção de uma monocamada de grafeno na superfície Cu(111). Neste caso, encontrou-se um valor de 35,3 meV/Å² (100 meV por átomo de carbono na interface). Esse resultado é comparável com a energia de adesão obtida experimentalmente, isto é, 45 ± 4 meV/Å² (127 meV por átomo de carbono na interface) [101].

³Com objetivo de verificar a acurácia dos resultados de estabilidade energética para as configurações estudadas, foram realizados um conjunto de cálculos adicionais considerando uma aproximação mais recente, rev-vdW-DF2, proposta por Hamada [206]. Dentro desta aproximação, encontrou-se uma energia de adsorção por área de 25,5 meV/Å² (73 meV por átomo de carbono na interface) para configuração $\alpha_{top}-\beta_{hcp}$, que é 0,3 meV/Å² (0,9 meV por átomo de carbono na interface) mais estável do que a configuração $\alpha_{hcp}-\beta_{fcc}$, e 2,3 meV/Å² (6,5 meV por átomo de carbono na interface) mais estável quando comparada com a configuração $\alpha_{hcp}-\beta_{top}$. Esses cálculos adicionais confirmam a estabilidade energética e a ordem de preferência energética apresentada.

superfície Cu(111). Entretanto, com objetivo de alcançar o equilíbrio eletrônico (equilíbrio dos potenciais químicos), ocorre redistribuição eletrônica na interface GBL–Cu(111); dando origem a uma transferência de carga a partir da superfície metálica para a bicamada de grafeno. Esse efeito se reflete em deslocamento do nível de Fermi em relação ao ponto de neutralidade da bicamada de grafeno de tal forma que a GBL apresenta dopagem tipo-*n*. Na Figura 4.2(b) apresenta-se a redistribuição de densidade de carga total $[\Delta\rho(\mathbf{r})]$ na interface GBL–Cu(111) (configuração $\alpha_{top}\text{-}\beta_{hcp}$), indicando um ganho de densidade de carga em átomos de carbono das folhas inferior e superior da GBL. Com base em análise de Bader [210,211] encontrou-se uma transferência de carga de $0,0082e$ por átomo de carbono ($5,8 \times 10^{13}e/cm^2$) a partir da superfície Cu(111) para bicamada de grafeno; resultado similar ao obtido por meio de análise Löwdin [212], ou seja, $6,6 \times 10^{13}e/cm^2$. Cada camada de grafeno apresenta nível de dopagem diferente, sendo que a maior parte da carga total transferida permanece na camada inferior (83 %) e o restante na camada superior (17 %)⁴. É importante salientar que as outras duas configurações de interface ($\alpha_{hcp}\text{-}\beta_{fcc}$ e $\alpha_{hcp}\text{-}\beta_{top}$) apresentam distribuição de carga similar à interface $\alpha_{top}\text{-}\beta_{hcp}$, com transferência de carga total a partir da superfície Cu(111) para GBL de $5,82 \times 10^{13}e/cm^2$ e $4,95 \times 10^{13}e/cm^2$, respectivamente, com base em análise de Bader.

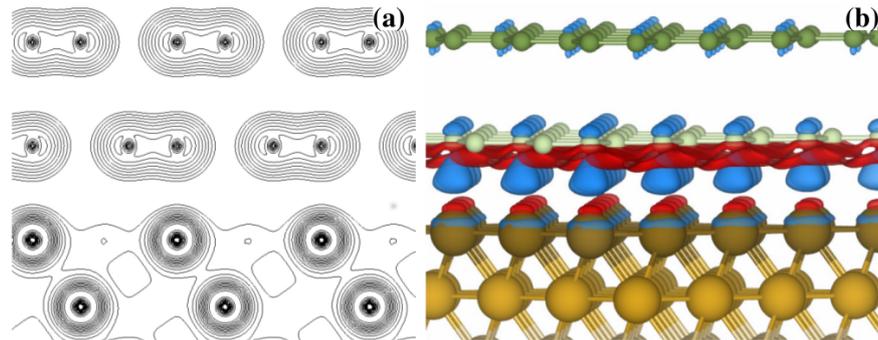


Figura 4.2. (a) Densidade de carga total na interface GBL–Cu(111) ($\rho_{GBL/Cu}$), indicando ausência de sobreposição de densidade eletrônica na região entre a camada de grafeno interfacial e o substrato de cobre. (b) Redistribuição de densidade de carga total $\Delta\rho(\mathbf{r})$ devido à formação da interface GBL/Cu. $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{GBL/Cu}(\mathbf{r}) - \rho_{GBL}(\mathbf{r}) - \rho_{Cu}(\mathbf{r})$, onde $\rho_{GBL}(\mathbf{r})$ e $\rho_{Cu}(\mathbf{r})$ representam as densidades de carga total dos sistemas separados, GBL e Cu(111), ambos fixos na mesma geometria de equilíbrio do sistema híbrido GBL/Cu; e $\rho_{GBL/Cu}(\mathbf{r})$ representa a densidade de carga total do sistema final GBL/Cu. As regiões azuis e vermelhas indicam ganho ($\Delta\rho > 0$) e perda ($\Delta\rho < 0$) de densidade de carga em relação aos sistemas isolados, respectivamente. Valor de isosuperfície: $\pm 0,003 e/\text{\AA}^3$.

⁴Com objetivo de verificar a acurácia da transferência de carga Cu(111)→GBL ($\Delta\rho$), foram realizados cálculos adicionais com base nos funcionais da densidade vdW, rev-vdW-DF2 [206] e vdW-DF2-C09x [213], e encontrou-se $\Delta\rho$ de $2,7 (3,6) \times 10^{13} e/cm^2$ e $4,0 (5,3) \times 10^{13} e/cm^2$ com análise de carga Bader (Löwdin), respectivamente. Vale a pena notar que $\Delta\rho$ é proporcional à distância de equilíbrio d_{G-Cu} ; ou seja, usando rev-vdW-DF2 e vdW-DF2-C09x encontrou-se valores de $3,30 \text{ \AA}$ e $3,08 \text{ \AA}$ para d_{G-Cu} , respectivamente. Esses resultados fornecem suporte adicional para a dopagem tipo-*n* da GBL em superfície Cu(111), indicando que tal fenômeno é observado independente do funcional considerado.

Essa distribuição eletrônica devido à interação da bicamada de grafeno com a superfície Cu(111) dá origem a um campo elétrico entre as camadas de grafeno, removendo sua simetria de inversão e abrindo um *gap* no espectro eletrônico de baixa energia (em torno do nível de Fermi) da GBL [199]. Para a configuração $\alpha_{top}\text{-}\beta_{hcp}$ encontrou-se um *gap* de energia (E_g) de 200 meV, como indicado na Figura 4.3. A abertura de um *gap* de energia de 250 meV no espectro eletrônico de baixa energia de uma camada de grafeno sobre Cu(111) tem sido observada por meio de ARPES [92]. Nesse caso, o efeito tem como origem a quebra de simetria entre as duas sub-redes do grafeno. A dopagem tipo-*n* para o grafeno adsorvido em Cu(111) tem sido observada em estudos experimentais [92, 100] e corrobora cálculos teóricos [195, 214].

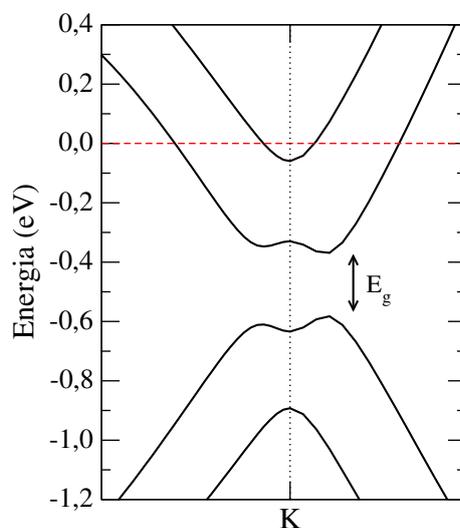


Figura 4.3. Estrutura de bandas da GBL/Cu(111) em sua configuração de interface mais estável ($\alpha_{top}\text{-}\beta_{hcp}$). O nível de Fermi corresponde ao zero de energia.

4.4 Bicamada de Grafeno Dopada com Cobalto

Em segundo lugar, foram examinadas a estabilidade energética e as propriedades estruturais e eletrônicas de uma bicamada de grafeno (GBL) dopada com átomos de cobalto substitucionais (Co/GBL). Esse sistema foi considerado isolado, ou seja, sem substrato de suporte. Foram considerados átomos de cobalto ocupando sítios de carbono com vacância única na GBL. Para cada sítio atômico não equivalente (α ou β) encontraram-se duas configurações estáveis para os átomos de cobalto substitucionais: (a) configuração com o átomo de Co acima da superfície da GBL (Co[α^a] ou Co[β^a]), e (b) configuração com o átomo de Co entre as camadas de grafeno (Co[α^b] ou Co[β^b]). A estrutura atômica local dessas configurações é apresentada na Figura 4.4. Na geometria de equilíbrio, desde que o raio atômico do cobalto é maior do que o do carbono, o átomo de cobalto substitucional se alinha fora do plano em relação à camada de grafeno [191]. Os parâmetros estruturais relevantes

para cada configuração são apresentados na Tabela 4.2.

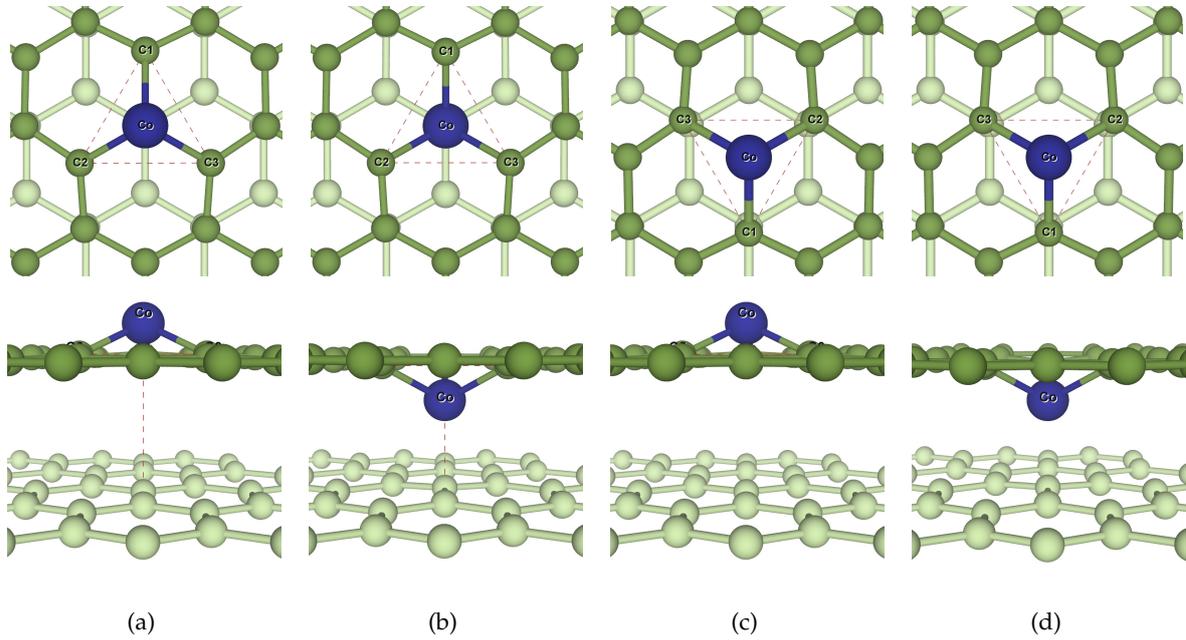


Figura 4.4. Vista local da estrutura atômica otimizada dos sistemas Co/GBL. (a) Co[α^a]/GBL, (b) Co[α^b]/GBL, (c) Co[β^a]/GBL e (d) Co[β^b]/GBL. As esferas verde-escuro e verde-claro representam átomos de carbono da primeira folha de grafeno (dopada com Co) e segunda folha de grafeno (pristina), G1 e G2, respectivamente. A esfera azul representa a espécie atômica Co.

Tabela 4.2. Parâmetros estruturais para os sistemas Co/GBL. d_{Co} é a distância que o átomo de cobalto permanece acima (ou abaixo) do plano médio formado pelos átomos de carbono da camada superior; d_{G-G} é a distância média entre as camadas de grafeno; d_{Co-C} representa a distância de ligação entre o cobalto e os três átomos de carbono primeiros vizinhos (C1, C2 e C3). d_{Co-G2} representa a distância entre o Co e a camada de grafeno pristina (G2). Todas distâncias são em Å.

	Co[α^a]/GBL	Co[α^b]/GBL	Co[β^a]/GBL	Co[β^b]/GBL
d_{G-G}	3,221	3,198	3,214	3,221
d_{Co}	0,822	0,991	0,800	0,978
d_{Co-C}	1,787	1,823	1,785	1,822
d_{Co-G2}	4,043	2,207	4,014	2,243

Por meio da comparação entre as energias totais dos sistemas apresentados na Figura 4.4, encontrou-se preferência energética para os átomos de Co substitucionais entre as camadas de grafeno, configurações Co[α^b]/GBL e Co[β^b]/GBL, sendo a primeira configuração mais estável por 0,26 eV por átomo de Co. As geometrias Co[α^a]/GBL e Co[β^a]/GBL são energeticamente menos favoráveis do que a Co[α^b]/GBL por $\sim 0,66$ eV por átomo de Co. Essa tendência de estabilidade energética é representada na Figura 4.5(a). Do ponto de vista teórico, Tang *et al.* [215] também verificaram a preferência energética para átomos de

cobalto substitucionais entre as camadas de grafeno, isto é, $\text{Co}[\alpha^b]/\text{GBL}$. Do ponto de vista experimental, para bicamada de grafeno em substrato de carbeto de silício [4H-SiC(0001)], análise de imagens de STM sugerem que outros átomos de metais de transição (*i.e.* Mo) também preferem substituir átomos de carbono em sítios α e entre as camadas de grafeno ($\text{Co}[\alpha^b]$) [190].

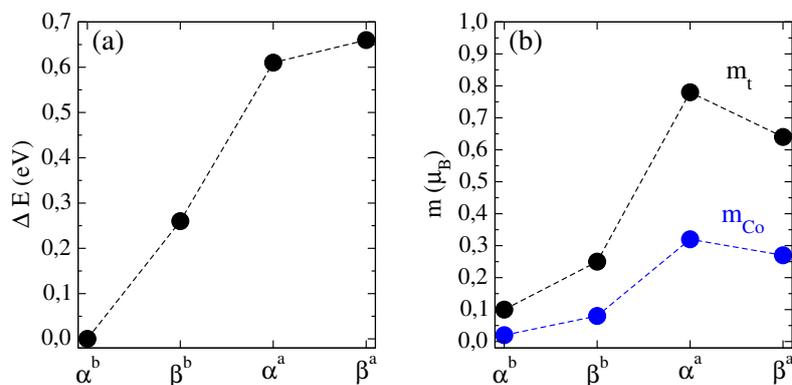


Figura 4.5. (a) Esquema da estabilidade energética do sistema Co/GBL. As diferenças de energia são em relação a configuração energeticamente mais favorável ($\text{Co}[\alpha^b]/\text{GBL}$). (b) Momento magnético do sistema Co/GBL. m_t representa o momento magnético total na camada funcionalizada (grafeno + cobalto) e m_{Co} a contribuição do cobalto para o momento magnético total.

Na Figura 4.5(b) apresenta-se um esquema dos valores obtidos para o momento magnético do sistema Co/GBL. O momento magnético líquido (m) atribuído à ligações pendentes e reconstruções estruturais na região do sítio de carbono com vacância, V_C , foi suprimido sobre a presença do átomo substitucional de Co⁵. É importante notar que para o átomo substitucional de Co em uma monocamada de grafeno encontrou-se $m = 0,78 \mu_B$, enquanto que para as configurações energeticamente mais estáveis (*i.e.*, $\text{Co}[\alpha^b]/\text{GBL}$ e $\text{Co}[\beta^b]/\text{GBL}$) esse valor se reduz para 0,10 e 0,25 μ_B , respectivamente. Essa redução é devido à interação eletrônica entre o átomo de cobalto e a camada de grafeno pristine G2, uma vez que a distância média Co–G2 neste caso é de $\sim 2,20 \text{ \AA}$. Por outro lado, os sistemas $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}$ apresentam momentos magnéticos líquidos de 0,78 μ_B e 0,64 μ_B , respectivamente, uma vez que não há interação direta Co–G2 para os átomos de Co alinhados acima da superfície da GBL (distância média Co–G2 de $\sim 4,00 \text{ \AA}$). De fato, os estados eletrônicos em orbitais Co-3d_{z²} dos sistemas $\text{Co}[\alpha^b]/\text{GBL}$ e $\text{Co}[\beta^b]/\text{GBL}$ apresentam *exchange splitting* (E_x) de 0,03 eV e 0,08 eV, respectivamente; enquanto que nos sistemas $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}$ apresentam E_x de 0,31 eV e 0,20 eV. Isso é indicado na Figura 4.6, que mostra a densidade de estados projetada em orbitais Co-3d_{z²} desses sistemas. Adicionalmente, com base em análise de Bader, verificou-se uma quantidade de transferência de carga para camada de grafeno

⁵Para uma bicamada de grafeno com uma vacância de carbono, encontrou-se um momento magnético total de 1,89 μ_B para vacância no sítio α e 1,76 μ_B para vacância no sítio β . O valor do momento magnético total para bicamada de grafeno com vacância no sítio α corrobora outros resultados teóricos obtidos com uso do mesmo tamanho de supercélula [216].

inferior (G2) de $6 \times 10^{12} e/cm^2$ para ambos os sistemas, $Co[\alpha^b]/GBL$ e $Co[\beta^b]/GBL$, enquanto tal transferência de carga não foi verificada para os sistemas $Co[\alpha^a]/GBL$ e $Co[\beta^a]/GBL$.

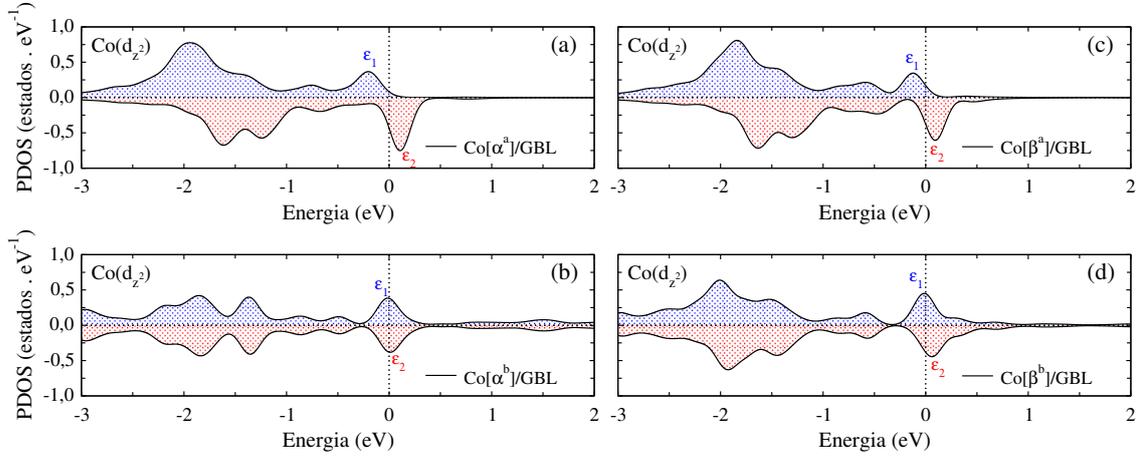


Figura 4.6. Densidade de estados projetada no orbital $Co(d_{z^2})$ do átomo de cobalto para o sistema Co/GBL . (a) configuração $Co[\alpha^a]$, (b) configuração $Co[\alpha^b]$, (c) configuração $Co[\beta^a]$ e (d) configuração $Co[\beta^b]$. O *exchange splitting* (E_x) corresponde a diferença em energia entre os níveis eletrônicos indicados como ϵ_1 (spin majoritário) e ϵ_2 (spin minoritário). O nível de Fermi corresponde ao zero de energia.

4.5 Bicamada de Grafeno (dopada com cobalto) sobre Cu(111)

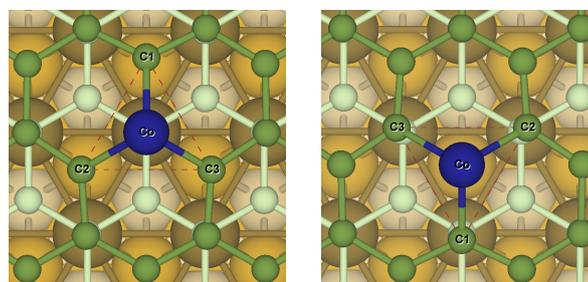
Finalmente foram estudadas a estabilidade energética e as propriedades eletrônicas e magnéticas de átomos substitucionais de cobalto em bicamada de grafeno adsorvida sobre a superfície Cu(111) ($Co/GBL/Cu$). Considerou-se a configuração energeticamente mais estável para interface $GBL-Cu(111)$ ($\alpha_{top}-\beta_{hcp}$) e as quatro configurações para Co/GBL descritas na seção anterior. As Figuras 4.7(a) e 4.7(b) mostram as estruturas $Co[\alpha^a]/GBL/Cu$ e $Co[\beta^a]/GBL/Cu$, respectivamente, que como discutido a seguir são as energeticamente mais estáveis.

Como foi discutido na seção anterior, na ausência de um substrato de suporte, os sistemas $Co[\alpha^b]/GBL$ e $Co[\beta^b]/GBL$ são mais estáveis do que os sistemas $Co[\alpha^a]/GBL$ e $Co[\beta^a]/GBL$. Entretanto, devido à interação com a superfície Cu(111), as duas últimas configurações se tornam mais estáveis do que as duas primeiras. Com objetivo de verificar a estabilidade energética da interface $Co/GBL-Cu(111)$, calculou-se a energia de adsorção da bicamada de grafeno (dopada com Co) sobre a superfície Cu(111),

$$E^{ads} = E[Co/GBL] + E[Cu(111)] - E[Co/GBL/Cu(111)], \quad (4.2)$$

onde $E[Co/GBL]$ e $E[Cu(111)]$ representam as energias totais das componentes separadas, Co/GBL e superfície Cu(111), respectivamente; e o último termo, $E[Co/GBL/Cu(111)]$, repre-

sentada a energia total do sistema final, bicamada de grafeno (dopada com cobalto) sobre a superfície Cu(111).

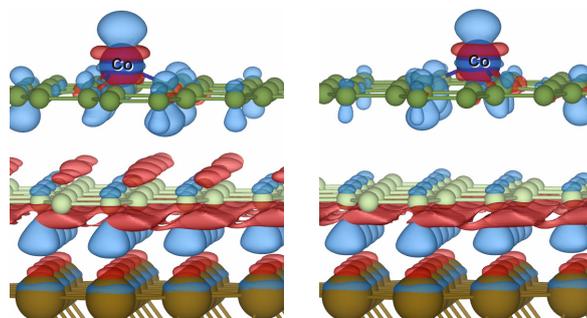


(a) α^a

(b) β^a

G1	+1,8 (+1,1)	+1,8 (+2,0)	+1,6 (+1,8)	+1,3 (+1,6)
G2	+4,3 (+5,0)	+18,9 (+35,3)	+4,4 (+6,0)	+19,0 (+36,2)
Cu	-6,1 (-6,1)	-20,7 (-37,3)	-6,0 (-7,8)	-20,3 (-37,8)
	α^a	α^b	β^a	β^b

(c)



(d) α^a

(e) β^a

Figura 4.7. Vista superior local da estrutura atômica otimizada de (a) $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e (b) $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$. As esferas marrom, amarela, bege e cinza representam átomos de cobre da primeira, segunda, terceira e quarta camada atômica da superfície Cu(111), respectivamente. As esferas verde-escuro e verde-claro representam átomos da primeira e segunda camada de grafeno, respectivamente. (c) Transferência de carga total líquida obtida com base em análise Bader (Löwdin) em unidades de $\times 10^{13} e/cm^2$. Sinal positivo (negativo) indica ganho (perda) de carga em relação aos sistemas isolados. A esfera azul representa a espécie atômica Co. (d)-(e) Redistribuição de densidade de carga total sobre a formação dos sistemas $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$, respectivamente. As regiões azuis e vermelhas indicam ganho ($\Delta\rho > 0$) e perda ($\Delta\rho < 0$) de densidade de carga em relação as componentes isoladas, respectivamente. Isosuperfície: $\pm 0,003 e/\text{\AA}^3$.

As energias de adsorção, por área da interface, da bicamada de grafeno (dopada com cobalto) sobre a superfície Cu(111) nas configurações $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$, $39,9 \text{ meV}/\text{Å}^2$ e $40,1 \text{ meV}/\text{Å}^2$, são praticamente a mesma que a da GBL pristina em Cu(111) ($39,2 \text{ meV}/\text{Å}^2$, Tabela 4.1). Por outro lado, para átomos substitucionais de cobalto entre as camadas de grafeno, $\text{Co}[\alpha^b]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^b]/\text{GBL}/\text{Cu}$, as energias de adsorção se reduzem para $35,2 \text{ meV}/\text{Å}^2$ e $32,7 \text{ meV}/\text{Å}^2$, respectivamente. Ao examinar a densidade de carga total na interface $\text{Co}/\text{GBL}-\text{Cu}(111)$, similar àquela apresentada na Figura 4.2(a), verificou-se que não existe formação de ligação química entre a folha de grafeno pristina (G2) e a superfície Cu(111).

A preferência energética pelos sistemas $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ é devida à redução da energia de adsorção dos sistemas $\text{Co}[\alpha^b]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^b]/\text{GBL}/\text{Cu}$ em comparação com o sistema não dopado (ver Tabela 4.1), $E^{ads} = 39,2 \text{ meV}/\text{Å}^2 \rightarrow 35,2 \text{ meV}/\text{Å}^2$ e $E^{ads} = 39,2 \text{ meV}/\text{Å}^2 \rightarrow 32,7 \text{ meV}/\text{Å}^2$. Com o objetivo de fornecer uma descrição mais clara de tal redução na energia de adsorção, apresenta-se na Figura 4.7(c) um mapa da transferência de carga total na interface $\text{Co}/\text{GBL}-\text{Cu}(111)$. Como pode ser observado nessa figura, a transferência de carga é maior nos sistemas $\text{Co}[\alpha^b]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^b]/\text{GBL}/\text{Cu}$. Nesses sistemas, a camada de grafeno inferior (G2) possui um ganho de densidade de carga de $\sim 19 \times 10^{13} e/\text{cm}^2$ e a superfície Cu(111) uma perda de densidade de carga de $\sim 20 \times 10^{13} e/\text{cm}^2$. Isto está em contraste com o resultado obtido para os sistemas $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$, nos quais o ganho de densidade de carga na camada G2 e também a distância de equilíbrio ($d_{G-\text{Cu}} = 2,92 \text{ Å}$) possuem valores muito próximos daqueles obtidos para o sistema GBL/Cu pristino. Este último resultado está de acordo com a conservação das energias de adsorção dos sistemas $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ em comparação com o sistema GBL/Cu . Enquanto isso, por meio de inspeção [Fig. 4.7(c)], verificou-se que os sistemas $\text{Co}[\alpha^b]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^b]/\text{GBL}/\text{Cu}$ apresentam maior energia eletrostática do que os sistemas $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$, o que leva a redução de suas energias de adsorção quando comparadas com aquelas do sistema GBL/Cu . Então, pode-se inferir que interações eletrostáticas, devido à transferência de carga eletrônica, controlam a preferência energética dos sistemas $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$. De fato, uma análise eletrostática similar tem sido realizada para examinar a estabilidade energética de reconstruções atômicas em superfícies semicondutoras [217,218]. As Figuras 4.7(d) e 4.7(e) mostram a redistribuição de densidade eletrônica nos sistemas $\text{Co}[\alpha^a]/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$, respectivamente, indicando ganho de densidade de carga líquida ($\Delta\rho > 0$) nas camadas de grafeno superior e inferior (G1 e G2) e nos sítios de Co substitucional ($\text{Co}[\alpha^a]$ e $\text{Co}[\beta^a]$).

A Transferência de carga a partir da superfície Cu(111) para a Co/GBL , $\text{Cu}(111) \rightarrow \text{Co}/\text{GBL}$, provoca a redução (ou extinção) da magnetização da bicamada de grafeno dopada com cobalto. O momento magnético é completamente suprimido ($m = 0$) nas configurações $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$, $\text{Co}[\beta^b]/\text{GBL}/\text{Cu}$, e $\text{Co}[\alpha^b]/\text{GBL}/\text{Cu}$; enquanto que ele é reduzido para $0,35 \mu_B$ ($m = 0,78 \rightarrow 0,35 \mu_B$) na configuração $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$. De fato, estudos experimentais e teóricos indicaram que as propriedades eletrônicas e magnéticas de defei-

tos intrínsecos ou impurezas em grafeno podem mudar devido à interação com superfícies metálicas [105,214].

A Figura 4.8 mostra a densidade de estados projetada (PDOS) para os sistemas $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$. Observa-se que existe uma ressonância entre estados Co-3d_{z^2} e C-2p_z próximo ao nível de Fermi. Para a configuração $\text{Co}[\alpha^a]$, Figuras 4.8(a) e 4.8(b), o *exchange splitting* (E_x) entre estados eletrônicos em orbitais Co-3d_{z^2} apresenta redução a partir de 0,31 eV ($\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}$ sem substrato de suporte, linhas tracejadas) para 0,14 eV ($\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$, linhas sólidas), aumentando a ocupação eletrônica no canal de spin minoritário (*spin-down*) do orbital $3d_{z^2}$ do cobalto, assim como de estados $2p_z$ de carbonos na região próxima do defeito substitucional. Por outro lado, E_x é suprimido na configuração $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}$ após sua interação com a superfície $\text{Cu}(111)$, Figs.4.8(c) e 4.8(d). Neste caso, estados eletrônicos de caráter $3d_{z^2}$ no canal de spin minoritário se tornam totalmente ocupados, alinhando-se em torno de 0,3 eV abaixo do nível de Fermi.

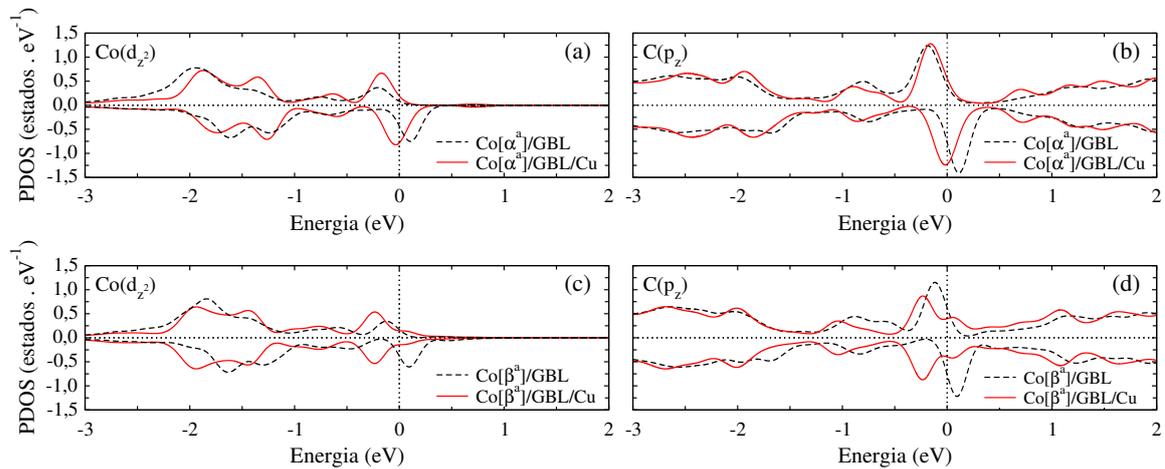


Figura 4.8. Densidade de estados projetada em orbital $\text{Co}(d_{z^2})$ do átomo de cobalto e orbitais $\text{C}(p_z)$ dos átomos de carbono na região em torno do defeito substitucional de Co para o sistema $\text{Co}/\text{GBL}/\text{Cu}$ comparado com o sistema Co/GBL sem a presença do substrato. (a)-(b) configuração $\text{Co}[\alpha^a]$, (c)-(d) configuração $\text{Co}[\beta^a]$. O nível de Fermi corresponde ao zero de energia.

Para melhorar a compreensão sobre o papel da superfície $\text{Cu}(111)$ na redução/supressão do momento magnético observado na Co/GBL , simulou-se a dopagem tipo-*n* por meio da adição de carga eletrônica nos sistemas $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}$ sem a presença do substrato de cobre. Considerou-se a mesma quantidade de carga transferida para $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}$ na presença do substrato, $6,1 \times 10^{13}$ e $5,9 \times 10^{13} e/\text{cm}^2$, respectivamente. Neste caso, encontrou-se $m = 0$ para ambos os sistemas Co/GBL isolados. Este resultado permite inferir que a dopagem tipo-*n* governa a redução do momento magnético nos sistemas Co/GBL . No entanto, a presença da superfície $\text{Cu}(111)$ é importante, uma vez que o potencial eletrostático da superfície ajustará a distribuição de densidade de carga do sistema $\text{Co}/\text{GBL}/\text{Cu}$.

Em uma interface grafeno-metal fracamente acoplada, um campo elétrico externo pode ser utilizado para controlar o nível de dopagem determinado pelo substrato na camada de grafeno [219]. Além disso, Nair *et al.* mostraram experimentalmente que as propriedades magnéticas de grafeno com defeitos de vacância (ou impurezas sp^3) podem ser ajustadas por meio de dopagem molecular ou campo elétrico externo [203]. Aqui, foi utilizado um campo elétrico externo (CEE) perpendicular a interface Co/GBL–Cu(111), com o objetivo de controlar as propriedades magnéticas da Co/GBL adsorvida sobre a superfície Cu(111)⁶. Um campo elétrico externo na direção z e com sentido positivo (E_{ext} positivo) reverte o nível de dopagem, *i.e.*, existe uma transferência de carga (CT) a partir da Co/GBL para a superfície Cu(111); enquanto que um CEE na direção z e com sentido negativo (E_{ext} negativo) provoca transferência de carga a partir da superfície Cu(111) para Co/GBL, aumentando o nível de dopagem na Co/GBL. A Figura 4.9 mostra um esquema ilustrativo desse efeito de transferência de carga provocado pelo campo elétrico externo.

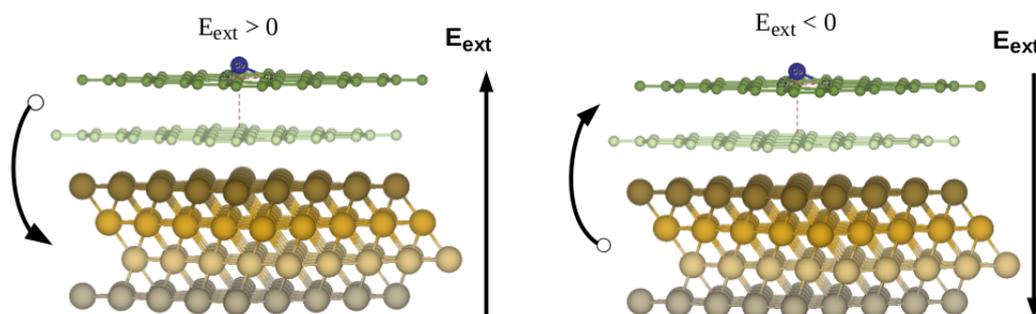


Figura 4.9. Esquema do efeito de transferência de carga provocado pela presença do campo elétrico externo (E_{ext}). (a) E_{ext} positivo reverte o efeito de dopagem (b) E_{ext} negativo intensifica o efeito de dopagem.

Os resultados de transferência de carga Cu(111) \rightleftharpoons Co/GBL (nível de dopagem) para os sistemas Co[α^a]/GBL/Cu e Co[β^a]/GBL/Cu são mostrados na Figura 4.10(a). A transferência de carga Cu(111) \rightarrow Co/GBL diminui continuamente para um CEE positivo e se torna nula para um CEE de 0,5 V/Å, sugerindo uma maneira de recuperar a magnetização da Co/GBL.

A Figura 4.10(b) mostra o momento magnético dos sistemas Co[α^a]/GBL e Co[β^a]/GBL (adsorvidos sobre a superfície Cu(111)) como uma função do campo elétrico externo. É notável que apesar de ambas configurações apresentarem quase o mesmo perfil de transferência de carga Cu(111) \rightleftharpoons Co/GBL, o ajuste do momento magnético da Co/GBL depende da geometria local do átomo de cobalto substitucional (α^a e β^a). O momento magnético da Co[α^a]/GBL é 0,35 μ_B para um campo elétrico externo nulo ($E_{ext} = 0$), por causa da dopagem tipo- n determinada pela interação com a superfície Cu(111). Para um campo elétrico externo positivo, a transferência de carga (CT) da Co/GBL para superfície Cu(111) é acompanhada por um aumento do momento magnético até o valor de 0,70 μ_B para um CEE de +0,375 V/Å;

⁶O efeito do campo elétrico sobre a geometria de equilíbrio dos sistemas GBL/Cu é bastante insignificante. Considerando campo elétrico entre -0,25 V/Å e 0,50 V/Å, as posições atômicas mudam por menos de 0,001 Å.

enquanto que $m \rightarrow 0$ para um CEE de $-0,250 \text{ V/\AA}$. Isso indica que o momento magnético da $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ pode ser ligado e desligado ($0 \leftrightarrow 0,7 \mu_B$) por meio de um CEE ($-0,25 \text{ V/\AA} \leftrightarrow +0,40 \text{ V/\AA}$). É importante notar que para $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}$ isolada (sem a presença do substrato metálico) encontrou-se $m = 0,78 \mu_B$, enquanto que ajustando o campo elétrico externo foi obtido 90% deste valor. Essa diferença pode ser atribuída à uma pequena modificação na distribuição eletrônica da bicamada de grafeno funcionalizada sobre a presença do campo elétrico externo⁷. Por outro lado, o momento magnético da $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ pode ser recuperado até 16% do valor obtido para essa $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}$ isolada (sem o substrato). Como mostra a Fig. 4.10(b), $m = 0,1 \mu_B$ para um CEE de $0,375 \text{ V/\AA}$.

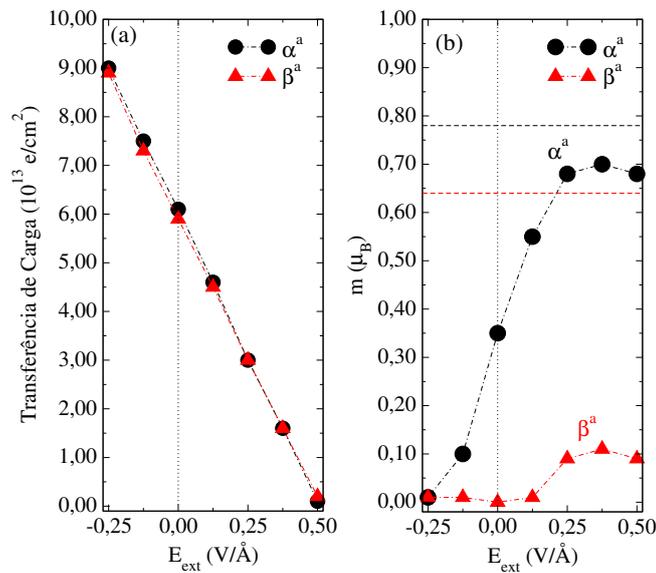


Figura 4.10. (a) Transferência de carga $\text{Cu}(111) \leftrightarrow \text{Co}/\text{GBL}$ como uma função do campo elétrico externo para $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$. (b) Momento magnético dos sistemas $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}$ e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}$ (sobre a superfície $\text{Cu}(111)$) como uma função do campo elétrico externo. As linhas horizontais tracejadas indicam o momento magnético nos sistemas isolados $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}$ (linha tracejada preta) e $\text{Co}[\beta^a]/\text{GBL}$ (linha tracejada vermelha).

A comutação magnética na $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}/\text{Cu}$, controlada por CEE, é regida pela polarização de *spin* do cobalto (configuração α^a) e dos átomos de carbono vizinhos; onde as mudanças na população eletrônica dos canais de *spin* majoritário (*spin-up* e minoritário (*spin-down* ocorrem dentro de um intervalo de energia de $\pm 0.5 \text{ eV}$ em relação ao nível de Fermi. A Figura 4.11 mostra a densidade de estados projetada no orbital $\text{Co-}3d_{z^2}$ e orbitais $2p_z$ de carbonos na região do cobalto substitucional, para CEE de $-0,25, 0$ e $+0,5 \text{ V/\AA}$. Para um CEE de $+0,5 \text{ V/\AA}$ ($m = 0,68 \mu_B$) o canal de *spin* minoritário do orbital $\text{Co-}3d_{z^2}$ [Fig. 4.11(a)] torna-se parcialmente ocupado, e um *exchange splitting* de $0,28 \text{ eV}$ pode ser observado. De

⁷Para inferir esse resultado estudou-se o efeito do CEE na $\text{Co}[\alpha^a]/\text{GBL}$ sem a presença substrato metálico. Para um CEE de $+0,375 \text{ V/\AA}$ encontrou-se um momento magnético de $0,70 \mu_B$, diferente do encontrado para um CEE nulo ($0,78 \mu_B$), indicando que a diferença de $0,08 \mu_B$ é devido ao efeito de redistribuição eletrônica provocada pela presença do CEE na Co/GBL .

forma similar, os orbitais C-2p_z tornam-se spin-polarizados, com o canal de spin minoritário parcialmente ocupado, alinhando-se dentro de um intervalo de energia de 0,5 eV acima do nível de Fermi. Enquanto isso, para um CEE de $-0,25 \text{ V/\AA}$ ($m=0$), ambos canais de spin dos orbitais Co-3d_{z²} e C-2p_z tornam-se ocupados, sendo ressonantes dentro de um intervalo de 0,5 eV abaixo do nível de Fermi. As Figs. 4.11(c)-(e) mostram a distribuição de densidade de spin para o sistema Co[α^a]/GBL/Cu com CEE de $-0,25$, 0 e $+0,25 \text{ V/\AA}$, respectivamente; ilustrando a evolução do momento magnético em função do campo elétrico externo.

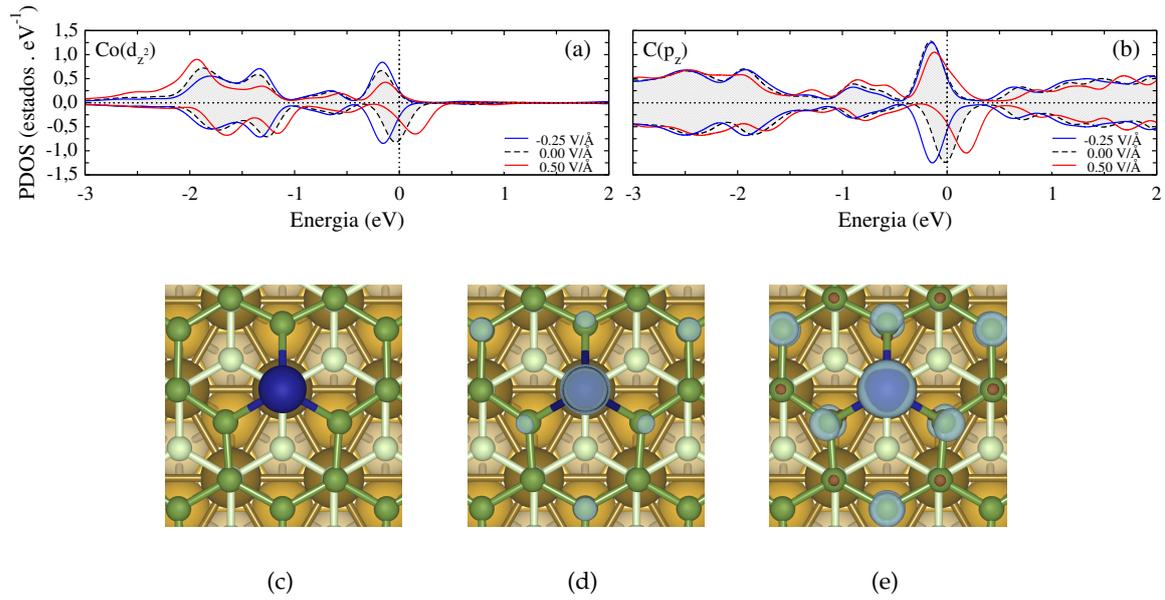


Figura 4.11. (a)-(b) Densidade de estados do sistema Co[α^a]/GBL/Cu (com CEE de $-0,25$, 0 ou $+0,50 \text{ V/\AA}$) projetada no orbital Co-3d_{z²} e em orbitais 2p_z dos carbonos na região em torno da impureza substitucional de cobalto, respectivamente. O nível de Fermi corresponde ao zero de energia. (c)-(e) Distribuição de densidade de spin ($\Delta\rho^{\uparrow\downarrow} = \rho^{\uparrow} - \rho^{\downarrow}$) para o sistema Co[α^a]/GBL/Cu com CEE de $-0,25$, 0 e $+0,50 \text{ V/\AA}$, respectivamente. As isosuperfícies azuis e vermelhas indicam contribuição dominante de spin majoritário (*spin-up*) e spin minoritário (*spin-down*), respectivamente.

Com objetivo de fornecer uma descrição mais completa da comutação magnética na Co[α^a]/GBL/Cu foram realizados cálculos adicionais de transferência de carga eletrônica e momento magnético para outra configuração de interface do sistema GBL-Cu(111), ou seja, α_{hcp}-β_{top} [Fig. 4.1(c)]. Nesse caso, encontrou-se praticamente os mesmos valores de transferência de carga (CT) e momento magnético (m) daqueles obtidos para configuração mais estável α_{top}-β_{hcp} (sistema Co[α^a]/GBL/Cu, [Fig. 4.10]): CT de $8,6$; $5,6$; e $2,6 \times 10^{13} \text{ e/cm}^2$; e $m = 0, 0,40$ e $0,74 \mu_B$ para CEE de $-0,25$, 0 , e $+0,25 \text{ V/\AA}$, respectivamente. Este resultado adicional indica que a comutação magnética proposta para o sistema Co[α^a]/GBL/Cu, ajustada por CEE, não depende da geometria de interface (configuração de adsorção) da bicamada de grafeno na superfície Cu(111). De fato, resultados experimentais para monocamada de grafeno em Cu(111) indicam que as propriedades eletrônicas da folha de grafeno "não são

muito sensíveis" [92] à geometria de interface grafeno-Cu.

4.6 Conclusões deste capítulo

Neste trabalho, com base em cálculos teóricos de primeiros princípios, mostrou-se a possibilidade de uma comutação magnética em um sistema híbrido composto por bicamada de grafeno (funcionalizada com átomos substitucionais de cobalto) e uma superfície metálica [Cu(111)]. Com objetivo de descrever esse fenômeno, foi apresentado o estudo de (i) bicamada de grafeno pristina em superfície Cu(111) (GBL/Cu), (ii) bicamada de grafeno dopada com átomos substitucionais de cobalto (Co/GBL), na ausência da superfície metálica e (iii) Co/GBL sobre a superfície Cu(111).

No primeiro caso, encontrou-se que devido à interação com o substrato metálico a bicamada de grafeno apresenta dopagem tipo- n (transferência de carga Cu(111) \rightarrow GBL). No segundo caso, encontrou-se que os átomos substitucionais de Co preferem substituir átomos de carbono em sítios α da GBL e se alinham entre as camadas de grafeno (α^b); sendo que o momento magnético da Co/GBL é devido à estados eletrônicos spin-polarizados em orbitais Co-3d_{z²} e C-2p_z próximos da impureza de cobalto.

No terceiro caso, encontrou-se que devido à transferência de carga a adsorção da Co/GBL na superfície Cu(111), Co/GBL/Cu, suprime o momento magnético observado na Co/GBL isolada. Além disso, devido à interações eletrostáticas, ocorre preferência energética para os átomos de Co na superfície da bicamada de grafeno, ocupando sítios α ou β , Co[α^a]/GBL/Cu e Co[β^a]/GBL/Cu. Concomitantemente, mostrou-se que por meio de um campo elétrico externo a transferência de carga Co/GBL \leftrightarrow Cu(111) pode ser ajustada de forma adequada, controlando a ocupação eletrônica de orbitais Co-3d_{z²} e C-2p_z próximo ao nível de Fermi. Esse controle da ocupação eletrônica permite ligar e desligar o momento magnético da Co[α^a]/GBL adsorvida na superfície Cu(111). Cálculos adicionais indicaram que a comutação magnética em Co[α^a]/GBL/Cu não depende da geometria de interface GBL-Cu(111).

Esses resultados configuram novas ideias sobre o controle de propriedades magnéticas, em nível de nanoescala, em materiais 2D (funcionalizados) sobre substratos de metais; e também podem servir de suporte para o desenvolvimento de comutador magnético baseado em materiais 2D sobre superfícies sólidas.

Capítulo 5

Estudo de propriedades de interface local em uma heteroestrutura lateral planar de grafeno e MoSe₂

Neste capítulo, apresentam-se os resultados do estudo de uma heteroestrutura lateral planar composta por dois materiais 2D distintos, *i.e.*, grafeno e MoSe₂ (G-MoSe₂). Esse tipo de sistema é interessante do ponto de vista teórico porque a possibilidade de obter uma heterojunção lateral entre dois materiais 2D com estrutura cristalina distinta é uma realidade experimental muito recente e suas propriedades de interface local ainda permanecem em debate. Nesse contexto, o principal objetivo do estudo foi elucidar as propriedades de interface local por meio de cálculos de primeiros princípios e simulações teóricas de espectroscopia de absorção de raios X na região próxima à borda (XANES, do inglês *X-ray absorption near edge structure*) para a borda K do carbono. Examinaram-se diferentes estruturas locais de interface e determinou-se aquelas mais prováveis. Para cada uma destas estruturas realizou-se um conjunto de simulações de XANES na borda K do carbono. Os espectros de XANES para átomos de carbono em diferentes regiões de interface apresentaram novas características em comparação com o espectro obtido para átomos na região pristina do grafeno, o que fornece um caminho para identificação de diferentes estruturas locais de interface no sistema híbrido G-MoSe₂. Os resultados também indicaram que as propriedades eletrônicas e magnéticas locais dependem da estrutura atômica da interface, de tal forma que é possível obter característica eletrônica (local) metálica, semicondutora ou de meia-metalicidade na interface G-MoSe₂. Em particular, a meia-metalicidade (condução em um único canal de spin ao longo da interface local) encontrada em determinados tipos de geometria local do sistema G-MoSe₂ possui grande potencial para aplicações em spintrônica, nas quais um transporte eletrônico seletivo em determinado canal de spin é desejado.

5.1 Introdução

O desenvolvimento de estruturas híbridas compostas por dois materiais bidimensionais (2D) diferentes tem gerado grande interesse na comunidade científica por causa do potencial destes sistemas para aplicações em nanotecnologia. Nos últimos anos, heterojunções laterais planares compostas por grafeno e *h*BN (G-*h*BN) [23] ou por duas monocamadas distintas de dicalcogenetos de metais de transição (MX_2 - MX_2) [110–112] foram obtidas experimentalmente e motivaram trabalhos teóricos [113–115]. O sucesso na síntese dessas estruturas híbridas se deve em parte a similaridade de estrutura cristalina dos materiais constituintes. Por outro lado, a síntese de estruturas laterais compostas por dois materiais bidimensionais com estrutura cristalina distinta (e/ou com alta incompatibilidade de parâmetro de rede, tais como grafeno- MX_2 ou *h*BN- MX_2) é uma proposta experimental recente [116]. Em particular, heteroestruturas laterais planares G- MX_2 têm sido objeto de vários trabalhos experimentais recentes [118–120, 220–222], que indicam o seu potencial para aplicações em nanotecnologia. Outros trabalhos experimentais sugerem que as bordas do grafeno podem servir de sítio de nucleação para o crescimento de monocamadas de TMDs em sistemas híbridos G- MX_2 [119, 120].

Nesse contexto, espectroscopia de absorção de raios X (XAS) é uma ferramenta eficaz para fornecer informação sobre a estrutura eletrônica local em torno de um elemento específico, e é considerada uma técnica adequada para o estudo de propriedades eletrônicas e estruturais de caráter local de materiais [161]. Além do mais, com base em dados experimentais, a análise de espectros de XANES na borda K do carbono tem sido usada para elucidar propriedades eletrônicas e estruturais de grafeno, interfaces grafeno-metal e outros nanomateriais baseados em carbono [165, 223–227].

Diante dessa perspectiva, e considerando as contribuições experimentais anteriores, uma investigação das propriedades estruturais e eletrônicas de G- MX_2 é desejada. Então, neste trabalho realizou-se uma investigação teórica da heterojunção lateral planar G-MoSe₂, por meio de cálculos de primeiros princípios com base na teoria do funcional da densidade (DFT) combinados com simulações de XANES na borda K do carbono. Os resultados desta investigação indicaram que o sinal de XANES na borda K do carbono a partir de átomos na região de interface é muito sensível ao arranjo atômico local no sistema G-MoSe₂. Esses resultados sugerem a viabilidade de identificação de diferentes arranjos locais no referido sistema a partir de medidas de XANES. Além disso, com base em cálculos spin-polarizados realizou-se um mapeamento das propriedades eletrônicas e magnéticas locais na interface G-MoSe₂.

5.2 Detalhes Computacionais

Os cálculos deste trabalho foram realizados com base na teoria do funcional da densidade (DFT), de acordo com a implementação do código computacional VASP (*Vienna Ab-initio*

Simulation Package) [228,229]. O potencial de troca-correlação foi descrito por meio da aproximação de gradiente generalizado (GGA). A interação elétron-íon foi descrita por meio de pseudopotenciais de acordo com o método PAW (*Projector Augmented Wave*) [159,230]. Com objetivo de descrever interações de Van der Waals (na otimização estrutural), foi utilizado o método vdW-DF com a versão optB86b-vdW para o funcional de correlação vdW [231]. A energia de corte para expansão das funções de onda em termos de ondas planas foi de 550 eV e a zona de Brillouin foi mapeada com uma malha de pontos-k $5 \times 1 \times 1$ (para o "modelo de uma borda"¹) e $5 \times 3 \times 1$ (para o "modelo de duas bordas"²). Todos cálculos foram realizados com um critério de convergência de 10^{-5} para energias totais. As estruturas foram otimizadas até que as forças residuais agindo em cada átomo fossem menores que 0,01 eV/Å.

A incompatibilidade entre o parâmetro de rede do grafeno e do MoSe₂ é bastante significativa. Uma melhor compatibilidade entre as duas redes na junção lateral grafeno-MoSe₂ leva à uma periodicidade de interface particular, que minimiza imperfeições estruturais. Então, com objetivo de construir o modelo atomístico para interface, em primeiro lugar foi calculada a periodicidade de interface que minimiza a incompatibilidade de interface. O *mismatch* entre a monocamada de MoSe₂ e o grafeno, pode ser definido como,

$$t = \left(\frac{n_1 \cdot a_m}{n_2 \cdot a_g} - 1 \right) \times 100\%, \quad (5.1)$$

onde a_m é o parâmetro de rede otimizado do MoSe₂ (3,2953 Å), a_g é o parâmetro de rede otimizado do grafeno (2,4666 Å), n_1 (n_2) é o número de células unitárias de MoSe₂ (grafeno) ao longo da interface que minimiza t . Considerando diferentes valores inteiros (entre 1 e 20) para n_1 e n_2 , encontrou-se que o valor absoluto do parâmetro t é minimizado para $n_1 = 3$ e $n_2 = 4$, o que leva à $t = 0,20\%$. Para acomodar o *mismatch* residual, o parâmetro de rede do grafeno foi expandido por um valor de apenas 0,20% em relação ao seu valor otimizado (2,4666 Å → 2,4715 Å) e o parâmetro de rede do MoSe₂ não foi modificado.

Os espectros de absorção de raios X foram obtidos de acordo com a abordagem descrita na Seção 3.5.2 do capítulo de fundamentos metodológicos. Em particular, no cálculo autoconsistente requerido para simulação de XANES, foram utilizadas as estruturas otimizadas com uso do VASP e os mesmos parâmetros computacionais dos cálculos de estrutura eletrônica descritos acima. Neste caso, o cálculo autoconsistente foi realizado em uma supercélula incluindo o átomo absorvente, que é descrito com um pseudopotencial com um *core-hole* no estado 1s (ver final da Seção 3.5.2, Capítulo 3). Em trabalhos anteriores, mostramos que essa abordagem também é adequada para descrever espectros de XANES na borda K do oxigênio para SiO₂ e espécies OH na interface fosforeno-SiO₂ [185].

¹Este modelo consiste em uma faixa de grafeno, periódica ao longo da direção zigue-zague, na qual uma das bordas forma interface com uma das bordas da faixa de MoSe₂ ao longo desta direção. As outras duas bordas assimétricas (uma do grafeno e outra do MoSe₂) são separadas por vácuo. Por conveniência, esse modelo foi utilizado para o cálculo da energia de ligação da interface G-MoSe₂.

²Este modelo consiste em uma faixa de grafeno embebida em MoSe₂, portanto com duas interfaces G-MoSe₂ assimétricas na mesma supercélula. O sistema é periódico ao longo das duas direções cartesianas no plano. A geometria local das interfaces são idênticas àquelas obtidas com o "modelo de uma borda".

É importante mencionar que a expansão do parâmetro de rede do grafeno ($2,4666 \text{ \AA} \rightarrow 2,4715 \text{ \AA}$) não é suficiente para produzir mudanças significativas nas características fundamentais do espectro de XANES na borda K do carbono no grafeno (ver Apêndice B para mais detalhes).

5.3 Propriedades de interface local em grafeno-MoSe₂

Apesar dos avanços experimentais na síntese de heteroestruturas laterais planares de grafeno (G) e monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição (MX₂) [116, 118–120, 220–222], a estrutura atômica local na interface G–MoSe₂ ainda permanece em debate. Nesse sentido, a primeira etapa da investigação consistiu em examinar a estabilidade energética e propriedades estruturais da heteroestrutura G–MoSe₂. Foram consideradas diferentes geometrias de interface para o sistema G–MoSe₂, nas quais o grafeno e a monocamada de MoSe₂ são conectados a longo dos sítios de borda [119, 120], combinando as seguintes geometrias de borda observadas experimentalmente, a saber: bordas zigue-zague ou Klein do grafeno (G^Z ou G^K) [232–234] combinadas com bordas zigue-zague do MoSe₂ terminadas com Mo ($\text{MoSe}_2^{Z-\text{Mo}}$) ou Se ($\text{MoSe}_2^{Z-\text{Se}}$) e bordas Klein do MoSe₂ terminadas em Mo ($\text{MoSe}_2^{K-\text{Mo}}$) ou Se ($\text{MoSe}_2^{K-\text{Se}}$) [235–237].

A estabilidade energética das interfaces G–MoSe₂ foram examinadas por meio do cálculo da energia de ligação (E_B) entre o grafeno e a monocamada de MoSe₂,

$$E_B = \{E[\text{Het}] - E[\text{MoSe}_2] - E[\text{G}]\}/D_e, \quad (5.2)$$

onde $E[\text{MoSe}_2]$ e $E[\text{G}]$ representam as energias totais dos sistemas isolados MoSe₂ e grafeno, respectivamente. $E[\text{Het}]$ é a energia total do sistema híbrido final G–MoSe₂, e D_e é o comprimento periódico da interface G–MoSe₂³. De acordo com essa definição, valores negativos de E_B indicam um processo exotérmico (energeticamente favorável). Na Figura 5.1 mostram-se as estruturas otimizadas das interfaces G–MoSe₂ mais estáveis.

A análise de estabilidade energética indica uma preferência para interfaces G–MoSe₂ compostas por bordas Klein do grafeno ligadas às bordas zigue-zague do MoSe₂, ou seja, $G^K\text{–MoSe}_2^{Z-\text{Mo}}$ e $G^K\text{–MoSe}_2^{Z-\text{Se}}$ [Figs. 5.1(a) e 5.1(b)] com E_B de $-1,76 \text{ eV/\AA}$ e $-1,24 \text{ eV/\AA}$, respectivamente. A formação de interfaces G–MoSe₂ com bordas zigue-zague do grafeno, $G^Z\text{–MoSe}_2^{K-\text{Mo}}$ e $G^Z\text{–MoSe}_2^{K-\text{Se}}$ [Figs. 5.1(c) e 5.1(d)] também é energeticamente favorável, com E_B de $-1,20 \text{ eV/\AA}$ e $-1,09 \text{ eV/\AA}$, respectivamente. Na geometria de equilíbrio ocorre a formação de C–C dímeros ao longo das bordas Klein do grafeno, ou seja, sobre a formação das interfaces $G^K\text{–MoSe}_2^{Z-\text{Mo}}$ e $G^K\text{–MoSe}_2^{Z-\text{Se}}$ as bordas Klein apresentam reconstrução estrutural. A camada de grafeno permanece no plano dos átomos de Mo; onde os átomos de carbonos interfaciais

³Por causa da assimetria das bordas zigue-zague opostas do MoSe₂, e a fim de conservar a sua estequiometria, as energias totais do MoSe₂, grafeno e da heteroestrutura G–MoSe₂ foram obtidas considerando nanofaixas com comprimento periódico (ao longo da direção zigue-zague) de $9,886 \text{ \AA}$. A largura do grafeno (MoSe₂) ao longo da direção y é de $5a_g \sqrt{3}$ ($3a_m \sqrt{3}$), com $a_g = 2,471 \text{ \AA}$ e $a_m = 3,295 \text{ \AA}$.

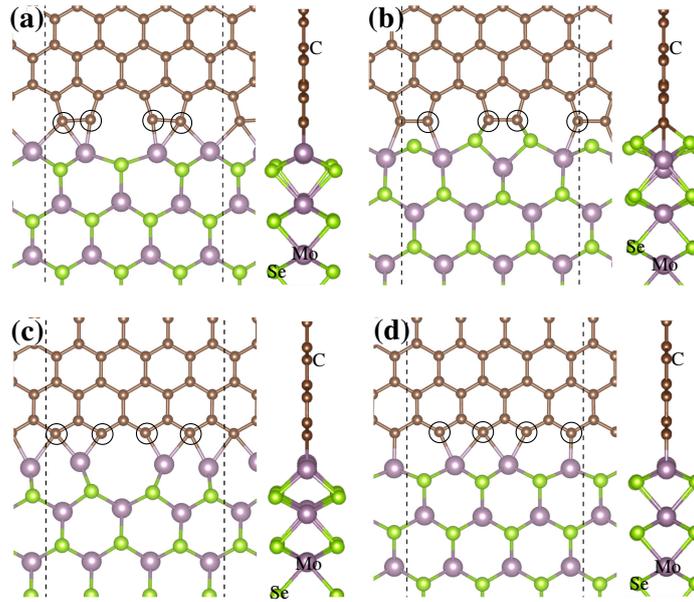


Figura 5.1. Estrutura atômica otimizada (vista local) das interfaces G-MoSe₂ mais estáveis: (a) $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$, (b) $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Se}}$, (c) $G^Z\text{-MoSe}_2^{K\text{-Mo}}$ e (d) $G^Z\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$. Os círculos pretos indicam átomos de carbono da borda do grafeno.

formam ligações C–Mo nas interfaces $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$, $G^Z\text{-MoSe}_2^{K\text{-Mo}}$ e $G^Z\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$; e ligações C–Mo/C–Se na interface $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Se}}$. Os resultados de estabilidade energética e propriedades estruturais locais são resumidos na Tabela 5.1. É importante mencionar que estudos teóricos anteriores (para o sistema G-MoS₂) [238] indicaram preferência energética pelas interfaces G-MoS₂ compostas por bordas zigue-zague do grafeno ligadas às bordas zigue-zague do MoS₂ terminadas em Mo, $G^Z\text{-MoS}_2^{Z\text{-Mo}}$. Para esse mesmo sistema, outros estudos teóricos indicaram preferência energética para a camada de grafeno alinhada com uma camada de enxofre do MoS₂, formando ligações C–S [239]. Aqui, neste trabalho, encontrou-se que para o caso do G-MoSe₂ essas configurações com o grafeno alinhado com uma camada do Se são menos estáveis do que aquelas apresentadas na Figura 5.1. É importante notar

Tabela 5.1. Estabilidade energética e propriedades estruturais para as geometrias de interface G-MoSe₂ apresentadas na Fig. 5.1. Energia de ligação (E_B), distância de ligação média C–Mo ($d_{C\text{-Mo}}$) e C–Se ($d_{C\text{-Se}}$), distância de ligação média entre os átomos de carbono interfaciais (círculos pretos na Fig. 5.1) e seus dois primeiros vizinhos (carbonos) mais próximos (d_C^1 e d_C^2), e o ângulo de ligação C–C na interface (\angle). E_B , ângulos e distâncias são apresentadas em unidades de eV/Å, grau e Å, respectivamente.

interface	E_B	$d_{C\text{-Mo}}$	$d_{C\text{-Se}}$	d_C^1	d_C^2	\angle
$G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$	-1,76	2,16	-	1,45	1,57	106,5
$G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Se}}$	-1,24	2,23	2,04	1,46	1,55	106,7
$G^Z\text{-MoSe}_2^{K\text{-Mo}}$	-1,20	2,16	-	1,42	1,46	119,5
$G^Z\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$	-1,09	2,17	-	1,44	1,45	118,5

que, uma vez que MoS_2 e MoSe_2 possuem parâmetros de rede diferentes, eles apresentam diferente incompatibilidade de rede com o grafeno, dando origem à diferentes geometrias de equilíbrio (reconstruções de interface) e preferência energética.

Sobre a formação das interfaces G- MoSe_2 , os átomos de carbono da borda formam novas hibridizações, diferentes daquelas da região pristina do grafeno (sp^2). Com objetivo de fornecer uma análise estrutural mais completa das interfaces G- MoSe_2 e apresentar um possível caminho de identificação de diferentes geometrias locais nessas interfaces, foram realizadas simulações de XANES na borda K do carbono. Inicialmente, examinaram-se os espectros de XANES para átomos na região pristina de uma fita de grafeno simétrica com bordas zigue-zague, região definida como P na Figura 5.2. O espectro de XANES (Figura 5.2 consiste em dois picos de absorção principais, um associado a transição $\text{C}(1s) \rightarrow \pi^*$ em 285,03 eV (excitação de elétron C-1s para estados vazios de caráter $\text{C-}2p_z$) e outro associado à transição $\text{C}(1s) \rightarrow \sigma^*$ em 291,42 eV (excitação de elétron C-1s para estados vazios de caráter $\text{C-}2p_{x,y}$). O espectro total apresenta uma dependência angular⁴(dependência sobre o vetor de polarização) que reflete a característica orbital dos estados σ e π no grafeno [165]. Além disso, não existem contribuições de caráter σ^* dentro da região hachurada indicada na Fig. 5.2. Esses resultados estão em boa concordância com o resultado experimental para o grafeno pristino [223], que é similar ao observado para superfície de grafite pristina [225, 240].

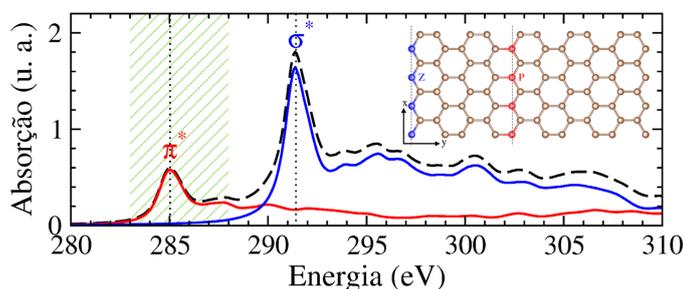


Figura 5.2. Espectros de XANES na borda K do carbono obtidos a partir de átomos na região pristina de uma fita de grafeno simétrica com bordas zigue-zague (G^P). A linha vermelha indica o espectro de XANES para o vetor de polarização paralelo ao eixo z ε_{\parallel} (componente de polarização fora do plano) e a linha azul para o vetor de polarização perpendicular ao eixo z ε_{\perp} (componente de polarização no plano). A linha preta tracejada indica o espectro total (soma dos espectros de XANES para ε_{\parallel} e ε_{\perp}). A figura de inserção representa a estrutura atômica com átomos na borda zigue-zague (Z , esferas azuis) e na região pristina (P , esferas vermelhas). A região hachurada é de 283 eV até 288 eV.

Na Figura 5.3 mostram-se os espectros de XANES para átomos de carbono nas regiões de interface dos modelos estruturais apresentados na Figura 5.1. Aqui, vale a pena notar que (i) em uma realização experimental a interface G- MoSe_2 pode apresentar um grande número de combinações de ligações químicas C-Mo e C-Se e (ii) o número de átomos de carbono ao longo da interface local pode corresponder à uma pequena quantidade em comparação

⁴ver seção 3.5.2 do capítulo 3 para uma revisão detalhada da questão de dependência angular em espectros de XANES.

com o sistema todo. Neste último caso, o sinal a partir de átomos distantes da região de interface (com características espectrais da região pristina) poderia dificultar a observação das características espectrais indicadas nos espectros de XANES da região de interface. No caso (i) uma melhor comparação com resultados experimentais pode ser feita considerando combinações do espectro obtido a partir de diferentes modelos estruturais para interface G-MoSe₂ e comparando o espectro resultante com medidas experimentais [241]. O caso (ii) pode ser contornado considerando sistemas com alta concentração de átomos de interface no sistema G-MoSe₂, ou seja, reduzindo o papel desempenhado pelo sinal de fundo a partir de átomos de carbono distantes da interface, por meio da redução da largura das nanofaixas

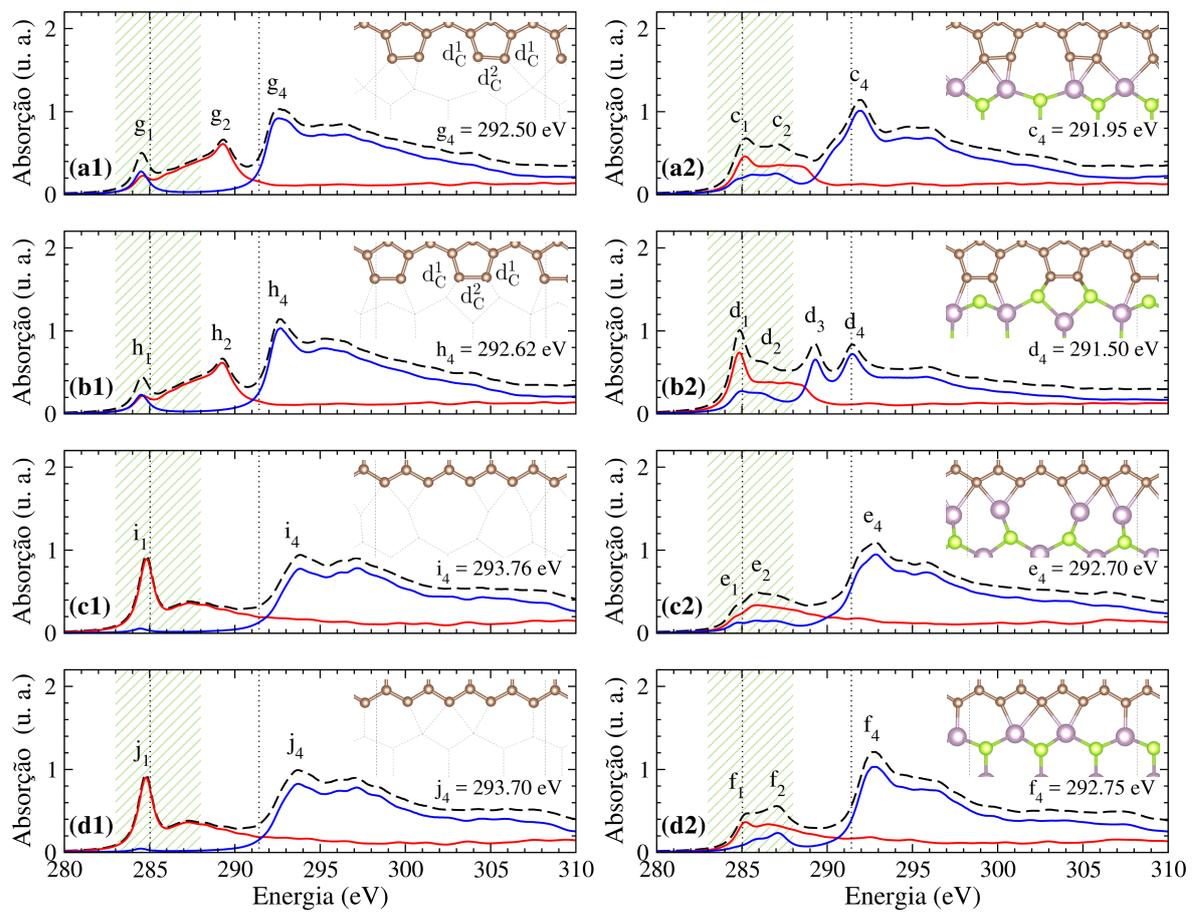


Figura 5.3. Espectros de XANES na borda K do carbono para (a2) interface $G^K-MoSe_2^{Z-Mo}$, (b2) interface $G^K-MoSe_2^{Z-Se}$, (c2) interface $G^Z-MoSe_2^{K-Mo}$ e (d2) interface $G^Z-MoSe_2^{Z-Mo}$. (a1)-(d1) As mesmas interfaces descritas em (a2)-(d2), porém na ausência do MoSe₂ e mantendo fixa a geometria de interface. As linhas verticais pontilhadas indicam a posição de energia das ressonâncias π^* e σ^* no espectro de XANES para a região pristina do grafeno. As linhas vermelhas indicam o espectro de XANES para o vetor de polarização paralelo ao eixo z ϵ_{\parallel} (componente de polarização fora do plano) e as linhas azuis para o vetor de polarização perpendicular ao eixo z ϵ_{\perp} (componente de polarização no plano). As linhas pretas tracejadas indicam o espectro total (soma dos espectros de XANES para ϵ_{\parallel} e ϵ_{\perp}). A região hachurada é de 283 eV até 288 eV.

de grafeno. Nesse sentido, já foi sugerido experimentalmente que a formação de interfaces no plano entre grafeno e dicalcogenetos de metais de transição poderia ser obtida a partir de bordas do grafeno, que servem como sítio de nucleação para o crescimento de interfaces G-MX₂ [119,120]. Além disso, nanofitas de grafeno são sintetizadas com precisão atômica e com largura estreita [232,242,243], o que leva à uma alta concentração de átomos de interface nos sistemas híbridos G-MX₂. Por outro lado, XANES e ELNES fornecem praticamente as mesmas informações [244], sendo que a última técnica é caracterizada por resolução espacial de sub-angstrom. Por exemplo, o espectro de ELNES na borda K do carbono para sítios internos do grafeno [245] se compara muito bem com o resultado de XANES apresentado na Fig.5.2.

A seguir será examinado cada espectro de absorção considerando o resultado de XANES final das interfaces G-MoSe₂ [Fig. 5.3(a2)-(d2)] e aquele obtido para uma estrutura hipotética onde os átomos de carbono da região de interface, G^K e G^Z , são mantidos fixos em sua geometria de equilíbrio do sistema G-MoSe₂, porém na ausência do MoSe₂. Ou seja, o efeito de interações $G \leftrightarrow \text{MoSe}_2$ é "desligado" [Fig. 5.3(a1)-(d1)]. Isso permite distinguir as características espectrais originadas a partir de efeitos devido à geometria da borda do grafeno, daqueles devido à formação de novas ligações C-Mo e C-Se na interface G-MoSe₂.

Os átomos de carbono (na região de borda) dos sistemas $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$ e $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Se}}$ apresentam geometria de equilíbrio similar; ou seja, as bordas Klein são reconstruídas e os átomos de carbono são bicoordenados, com distâncias de ligação d_C^1 e d_C^2 de 1,46 Å ~ 1.56 Å [figura de inserção na Fig. 5.3(a1)-(a2)]. Neste caso, os espectros de XANES também são similares. Os picos de absorção g_1 [Fig. 5.3(a1)] e h_1 [Fig. 5.3(b1)], pouco abaixo da ressonância π^* da região pristina, são compostos por contribuições de absorção no plano e fora do plano. Enquanto esta última corresponde à transição $C(1s) \rightarrow \pi^*$ com intensidade reduzida, a primeira é semelhante à característica espectral D observada na ref. [245]. No entanto, aqui os picos de absorção atribuídos as ressonâncias π^* e D são quase degenerados. De forma similar ao sistema pristino, não existem sinais de absorção relacionados à componente de polarização no plano entre as ressonâncias π^* e σ^* do grafeno pristino, *i.e.*, dentro da chamada "fingerprint region" ⁵. Por outro lado, o sinal devido à componente de polarização fora do plano promove os picos de absorção g_2 e h_2 (~289,30 eV).

Ao "ligar" a interação C-MoSe₂ na interface $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$, os átomos de carbono da borda se tornam tricoordenados, formando ligações químicas com o átomo de Mo vizinho mais próximo. Estes átomos de Mo se alinham no mesmo plano da camada de grafeno, fortalecendo a ressonância c_1 [Fig. 5.3(a2)]. De fato, a densidade de estados eletrônicos projetada em orbitais fora do plano para átomos de carbono e molibdênio na interface [Fig. 5.4(a1)], mostra hibridização de orbitais C- $2p_z$ e Mo- $4d_{zy}$ logo acima do nível de Fermi. Enquanto isso, as características espectrais da ressonância σ^* são praticamente preservadas ($g_4 \rightarrow c_4$),

⁵Tem sido mostrado na literatura científica que, para estruturas baseadas em carbono, uma análise detalhada das características espectrais na região entre as ressonâncias π^* e σ^* é capaz de esclarecer o ambiente químico do carbono, permitindo identificar, por exemplo, a presença de outras espécies atômicas quimicamente adsorvidas e diferentes elementos introduzidos por meio de funcionalização [165,246].

onde c_4 apresenta um deslocamento de 0.55 eV para menores energias em comparação com g_4 . Adicionalmente, o resultado da densidade de estados projetada em orbitais planares [Fig. 5.4(a2)] permite inferir que a contribuição da componente de absorção no plano para o espectro de XANES dentro da "fingerprint region" tem como origem a transição a partir de C(1s) para orbitais hibridizados C- $2p_{x,y}$ e Mo- $4d_{xy,x^2-y^2}$.

O espectro de XANES da interface $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Se}}$ [Fig. 5.3(b2)] revela que, de forma similar à interface $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$ discutida acima, sobre a formação da interface (i) a ressonância π^* é fortalecida ($h_1 \rightarrow d_1$), e (ii) a componente de absorção no plano contribui para as características espectrais dentro da "fingerprint region". O último (primeiro) resultado é consequência de hibridização orbital de estados C- $2p_{x,y}$ com Se- $4p_{x,y}$ (C- $2p_z$ com Se- $4p_z$), como indica a densidade de estados projetada [Figs. 5.4(b1)-(b2)]. Por outro lado, encontrou-se uma característica de absorção bastante diferente em torno da ressonância σ^* . Neste caso, observam-se dois picos de absorção bem definidos, um em 291,50 eV (d_4) e outro ~ 2 eV abaixo (d_3 em 289,30 eV), ou seja, $h_4 \rightarrow d_3 + d_4$ em virtude da formação da interface $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Se}}$. Isso é uma manifestação do papel desempenhado pelas ligações químicas na região de interface. Na geometria de equilíbrio, a interface $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Se}}$ é caracterizada pela presença de átomos de carbono tricoordenados e tetracoordenados, por causa da formação de ligações C-Mo e C-Se, respectivamente.

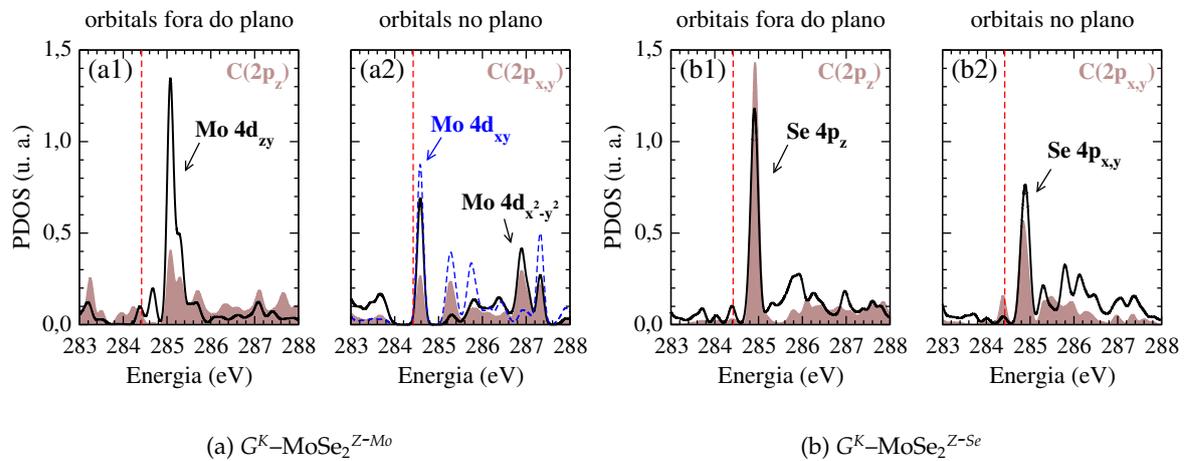


Figura 5.4. Densidade de estados (sobre a presença do *core-hole*) projetada em orbitais fora do plano e planares de um átomo de carbono provado e de seus primeiros vizinhos (Mo ou Se) na interface (a) $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$ e (b) $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Se}}$. A região marrom indica estados C- $2p_z$ (C- $2p_{x,y}$). A linha vermelha vertical indica o nível de Fermi. O intervalo de energia é o mesmo da região hachurada indicada na Fig. 5.3. A escala de energia do PDOS em relação ao nível de Fermi foi deslocada de forma apropriada a fim de facilitar a comparação entre os estados $2p$ do átomo de carbono "provado" e o espectro de XANES correspondente.

As geometrias de equilíbrio dos átomos de carbono nas interfaces $G^Z\text{-MoSe}_2^{K\text{-Mo}}$ e $G^Z\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$ são praticamente as mesmas, assim como as respectivas características espectrais

dos átomos de carbono obtidas ao "desligar" a interação com o $MoSe_2$ [Figs. 5.3(c1) e 5.3(d1)]. Em contraste com as interfaces G^K-MoSe_2 discutidas acima, neste caso as ressonâncias π^* , i_1 e j_1 (~ 284.80 eV), são bem definidas e apresentam maior intensidade em comparação com aquelas da região pristina do grafeno. Essa característica do espectro de XANES pode ser atribuída a formação de orbitais antiligantes π^* localizados ao longo das bordas zigue-zague do grafeno. Esses picos de absorção π^* são suprimidos por causa da formação das interfaces $G^Z-MoSe_2^{K-Mo}$ e $G^Z-MoSe_2^{Z-Mo}$ [Figs. 5.3(c2)-d2)]. Com base na análise da densidade de estados projetada (estado final) [similar àquela apresentada na Fig. 5.4], encontrou-se que a hibridização de estados em orbitais $C-2p_z$ com estados em orbitais $Mo-4d_{z^2}$ e $Mo-4d_{yz}$ dá origem à estados parcialmente ocupados (metálicos) no nível de Fermi; enfraquecendo a intensidade da componente de XANES fora do plano (picos de absorção e_1 e f_1). Isso está em contraste com as características espectrais das interfaces $G^K-MoSe_2^{Z-Mo}$ e $G^K-MoSe_2^{Z-Se}$, nas quais a intensidade da ressonância π^* é fortalecida por causa das hibridizações com o $MoSe_2$. É perceptível que, para as interfaces G^Z-MoSe_2 , as mudanças no espectro de XANES capturadas pela componente de polarização no plano são menores do que aquelas observadas para componente de polarização fora do plano. Comparando as características espectrais próximas dos picos de absorção i_4 e e_4 [Figs. 5.3(c1)-c2)] ou j_4 e f_4 [Figs. 5.3(d1)-d2)], pode-se inferir que as hibridizações σ^* relacionadas as ligações C-C ao longo das bordas zigue-zague do grafeno são praticamente preservadas; enquanto as ligações C-Mo dão origem às contribuições espectrais dentro da "fingerprint region".

Finalmente, é importante notar que o comprimento de ligação C-C nas interfaces G- $MoSe_2$ tem influência sobre as energias dos picos de absorção σ^* (g_4, h_4, i_4 e j_4) [Figs. 5.3(a1)-d1)]. A formação de ligações químicas em virtude da presença do $MoSe_2$ desloca esses picos para menores energias. A ressonância σ^* nos espectros de interfaces compostas por bordas "Klein"[picos de absorção g_4 e h_4 , Figs. 5.3(a1)-b1)] está em menores energias em comparação com as interfaces compostas por bordas zigue-zague [picos de absorção i_4 e j_4 , Figs. 5.3(c1)-d1)] por uma diferença de aproximadamente 1 eV. Esse efeito é atribuído ao maior comprimento de ligação C-C de uma das ligações (d_C^2) nas interfaces Klein. Tal efeito é análogo ao reportado para moléculas de hidrocarbonetos [247].

Com objetivo de fornecer uma descrição mais completa das propriedades eletrônicas e magnéticas locais das interfaces G- $MoSe_2$, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica spin-polarizados. Na Fig. 5.5 mostra-se a densidade de spin líquida ($\Delta\rho^{\uparrow\downarrow} = \rho^{\uparrow} - \rho^{\downarrow}$) ao longo das interfaces G- $MoSe_2$; indicando que $\Delta\rho^{\uparrow\downarrow}$ está localizado principalmente em átomos de Mo interfaciais, com pequenas contribuições a partir de orbitais $C-p_z$ dos carbonos vizinhos. A distribuição espacial de $\Delta\rho^{\uparrow\downarrow}$ depende da geometria de interface, sendo localizada para as geometrias $G^K-MoSe_2^{Z-Mo}$, $G^K-MoSe_2^{Z-Se}$, e $G^Z-MoSe_2^{K-Mo}$, com momento magnético em torno de $0,48 \mu_B/Mo$, $0,82 \mu_B/Mo$ e $0,25 \mu_B/Mo$, respectivamente; enquanto que se espalha entre os átomos de Mo da interface para a geometria $G^Z-MoSe_2^{Z-Mo}$, com momento magnético de $0,41 \mu_B/Mo$. Os átomos de carbono na geometria de interface $G^Z-MoSe_2^{K-Mo}$ apresenta momento magnético significativo de $0,08 \mu_B/C$. A formação de faixas magnéticas em sistemas

2D tem sido objeto de inúmeros estudos, por exemplo, abordando a formação de canais de transporte spin-polarizados no grafeno [248].

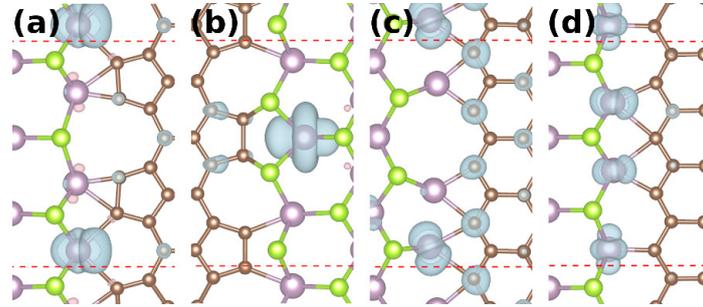


Figura 5.5. Distribuição de densidade de spin líquida ($\Delta\rho^{\uparrow\downarrow}$) do sistema híbrido G-MoSe₂ com estrutura de interface (a) $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$, (b) $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Se}}$, (c) $G^Z\text{-MoSe}_2^{K\text{-Mo}}$ e (d) $G^Z\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$. Isosuperfícies azuis (vermelhas) indicam contribuição dominante de spin majoritário (minoritário).

Na Fig. 5.6 mostra-se a estrutura de bandas (local) spin-polarizada projetada em orbitais das estruturas G-MoSe₂ para vetores de onda (k) paralelos a região de interface ⁶. Próximo ao nível de Fermi, as bandas de energia do $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$ [Fig. 5.6(a)] são caracterizadas pela formação de estados de interface (desocupados) sem dispersão. Estas bandas de energia, uma para o canal de spin majoritário [indicada com o número 2 na Fig. 5.6(a)] e duas para o canal de spin minoritário [indicadas pelos números 4 e 5 na Fig. 5.6(a)], estão localizadas principalmente em átomos de Mo; círculos azuis indicam a estrutura de bandas projetada em orbitais dos átomos de Mo na região de interface. Enquanto isso, abaixo do nível de Fermi, o estado de interface é caracterizado pela presença de uma banda de energia no canal de spin majoritário, também localizada em átomos de Mo da interface, com uma energia de dispersão de aproximadamente 0,3 eV [banda indicada com o número 1 na Fig. 5.6(a)].

O caráter semiconductor dos estados de interface, observado acima, é preservado na geometria $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Se}}$, Fig. 5.6(b). Neste caso, observam-se estados de interface vazios (sem dispersão), localizados em átomos de Mo. Por outro lado, abaixo do nível de Fermi, as bandas de energia (para ambos os canais de spin) são compostas por combinação de orbitais Se-4p ($4p_z$ e $4p_{x,y}$) e Mo-4d ($Mo\text{-}4d_{z^2}$ e $Mo\text{-}4d_{x^2-y^2}$). Na Fig. 5.6(b), os círculos vermelhos indicam a estrutura de bandas projetada em orbitais de átomos de Se na região de interface. É importante notar que na ausência do contato lateral com o grafeno, o $MoSe_2^{Z\text{-Se}}$ apresenta estados de borda com característica metálica, como também tem sido reportado para geometria de borda similar no MoS₂ terminado com átomos de enxofre [249].

Diferente das interfaces $G^K\text{-MoSe}_2$ discutidas acima, as estruturas de bandas para $G^Z\text{-MoSe}_2^{K\text{-Mo}}$ e $G^Z\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$ são caracterizadas pela formação de bandas metálicas. A

⁶Devido ao efeito de confinamento, para vetores de onda (k) perpendiculares a região da interface, foram obtidas somente bandas localizadas, sem dispersão eletrônica. Nessa direção todos os sistemas apresentam caráter semiconductor.

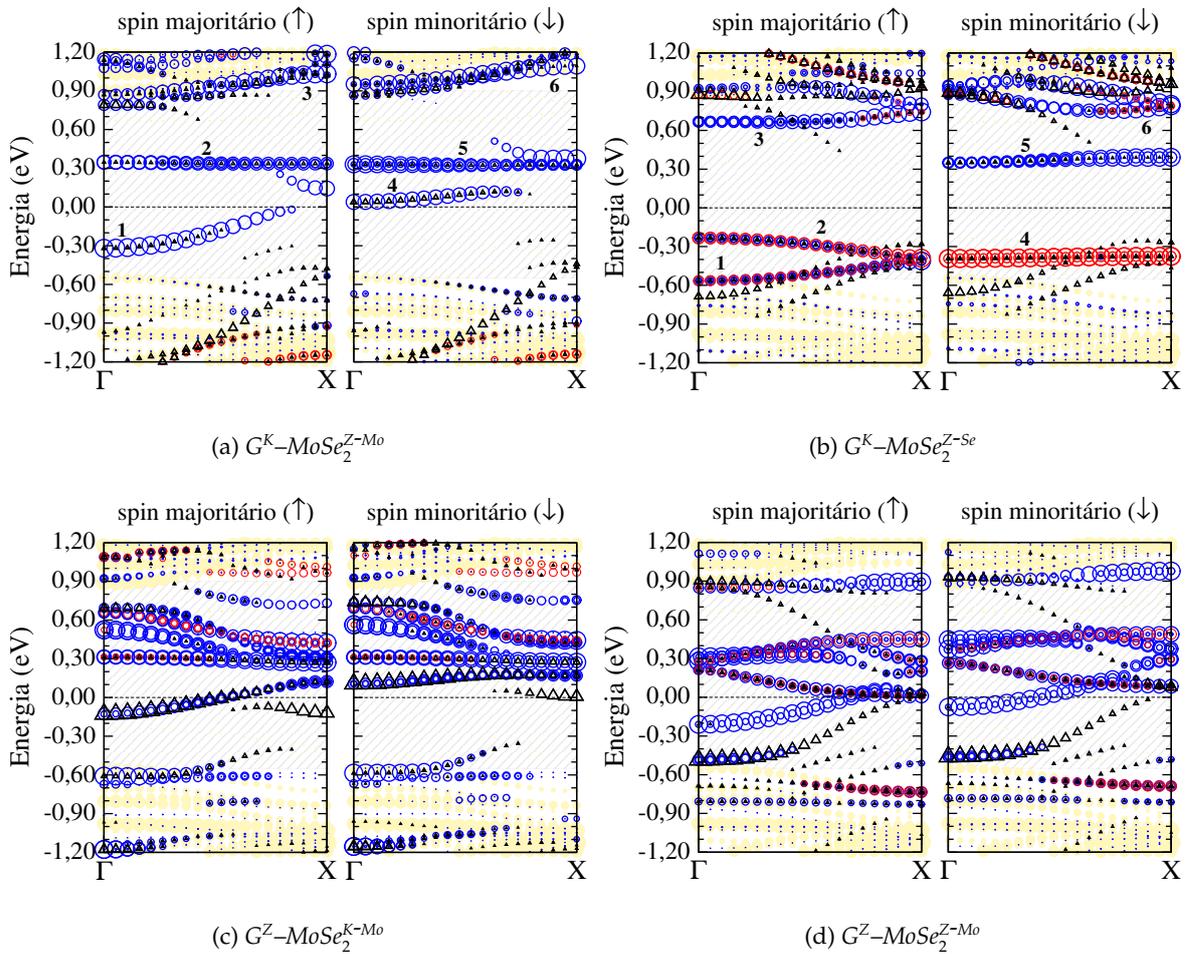


Figura 5.6. Estrutura de bandas local spin-polarizada para o sistema híbrido G-MoSe₂ com estrutura de interface (a) $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$, (b) $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Se}}$, (c) $G^Z\text{-MoSe}_2^{K\text{-Mo}}$ e (d) $G^Z\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$. Círculos azuis (vermelhos) indicam o peso orbital projetado de estados eletrônicos dos Mo (Se) na região de interface. Os triângulos pretos indicam o peso orbital projetado de estados eletrônicos dos carbonos na região de interface. Os círculos amarelo-claros representam estados eletrônicos da região pristina do MoSe₂, indicando um *gap* direto de 1,45 eV no ponto Γ . O nível de Fermi corresponde ao zero de energia.

interface $G^Z\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$ apresenta bandas de energia com característica metálica para ambos canais de spin, Fig. 5.6(d). Enquanto que na interface $G^Z\text{-MoSe}_2^{K\text{-Mo}}$, Fig. 5.6(c), a banda metálica ocorre somente no canal de spin majoritário; e sua projeção orbital indica que próximo ao centro (borda) da zona de Brillouin a contribuição C-2*p*, indicada por triângulos pretos, é maior (menor) do que a contribuição Mo-4*d*. Em outras palavras, a presença de momento magnético localizado ao longo dos sítios de interface [Fig. 5.5(c)] e a formação de bandas com característica de meia-metalicidade [Fig. 5.6(c)], indicam que a heteroestrutura lateral G-MoSe₂ é uma plataforma bastante interessante para realizar corrente eletrônica spin-polarizada em materiais 2D.

Finalmente é importante salientar que neste trabalho foi fornecida uma contribuição

que indica um caminho para identificação de diferentes geometrias de interface (com estrutura eletrônica local distinta) para estrutura híbrida grafeno-MoSe₂, porém ainda está em aberto explorar aplicações mais diretas para esse sistema em nanotecnologia. Nesse sentido, o estudo de propriedades de transporte eletrônico nesse sistema poderia elucidar a possibilidade concreta do uso desse material híbrido para aplicações em spintrônica ou nanoeletrônica. Por exemplo, explorar a meia-metalicidade (condução em um único canal de spin ao longo da interface local) encontrada em determinados tipos de geometria local do referido sistema é interessante para aplicações em spintrônica, nas quais um transporte eletrônico seletivo em determinado canal de spin é desejado [32]. Neste caso, encontrar maneiras de intensificar a propriedade de meia-metalicidade por meio de funcionalizações da interface poderia conduzir à descobertas interessantes com aplicações promissoras.

5.4 Conclusões deste capítulo

Neste trabalho, com base em cálculos de primeiros princípios, foram estudadas a estabilidade energética, geometria de equilíbrio e propriedades eletrônicas e magnéticas da heterojunção lateral planar grafeno-MoSe₂. Com base em análise de estabilidade energética de diferentes modelos estruturais, encontrou-se que as bordas Klein e zigue-zague do grafeno formam interfaces energeticamente estáveis com o MoSe₂, com diferentes morfologias de interface. Para as geometrias de interface energeticamente mais prováveis, foram realizadas caracterizações estruturais adicionais por meio de simulações de espectroscopia de *absorção de raios X na região próxima à borda* (XANES); onde, por meio da análise detalhada dos espectros de absorção na borda K do carbono, foi fornecido um caminho para identificação de diferentes geometrias de interface (com estrutura eletrônica local distinta) para o sistema híbrido grafeno-MoSe₂. Cálculos de estrutura eletrônica indicaram a formação de densidade de spin ao longo da interface local grafeno-MoSe₂, localizada principalmente em átomos de Mo; o que promove a formação de estados de interface spin-polarizados e a formação de bandas com característica de meia-metalicidade para determinadas geometrias. Essa meia-metalicidade (condução em um único canal de spin ao longo da interface local) é interessante para aplicações em spintrônica, nas quais um transporte eletrônico seletivo em determinado canal de spin é desejado.

É importante ressaltar que um conhecimento detalhado da estrutura atômica e eletrônica na região de interface do sistema grafeno-MoSe₂ é muito importante para o desenvolvimento de aplicações baseadas nessas heterojunções laterais. Portanto, os resultados deste trabalho servem de apoio para a pesquisa atual em busca de novas heteroestruturas de materiais 2D com propriedades promissoras para aplicações em nanotecnologia.

Capítulo 6

Conclusões

Nesta tese relatamos um estudo teórico para duas diferentes heteroestruturas baseadas em materiais 2D, a saber: (i) uma heteroestrutura composta por bicamada de grafeno funcionalizada com átomos de cobalto substitucionais (Co/GBL) sobre superfície Cu(111), e (ii) uma heteroestrutura lateral planar grafeno–MoSe₂. A investigação desses sistemas foi realizada por meio de simulações de espectroscopia de *absorção de raios X na região próxima à borda* (XANES) e/ou métodos de estrutura eletrônica com base na teoria do funcional da densidade (DFT).

Para o primeiro sistema investigado, nós descobrimos um fenômeno de comutação magnética na Co/GBL sobre Cu(111), ou seja, a possibilidade de ligar e desligar o momento magnético observado na Co/GBL. Como foi descrito em detalhes nesta tese, esse fenômeno tem como base o controle adequado, via campo elétrico externo, da transferência de carga Co/GBL \leftrightarrow Cu(111); o que controla a ocupação eletrônica de orbitais Co-3d_{z²} e C-2p_z próximo ao nível de Fermi e, conseqüentemente, as propriedades magnéticas do sistema estudado.

Para o segundo sistema investigado (grafeno-MoSe₂), com base em análise de estabilidade energética de diferentes modelos estruturais, encontrou-se que as bordas Klein e zigue-zague do grafeno formam interfaces energeticamente estáveis com o MoSe₂, com diferentes morfologias de interface. Para as geometrias de interface mais prováveis foram realizadas caracterizações da estrutura atômica e eletrônica local, por meio de simulações de espectroscopia de *absorção de raios X na região próxima à borda*; onde, por meio da análise detalhada dos espectros de absorção na borda K do carbono, foi fornecido um caminho para identificação de diferentes geometrias de interface (com estrutura eletrônica local distinta) no sistema híbrido grafeno-MoSe₂. Os resultados também indicaram que as propriedades eletrônicas e magnéticas locais dependem da estrutura atômica da interface grafeno-MoSe₂. Em particular, encontrou-se a característica de meia-metalicidade (condução em um único canal de spin ao longo da interface local) para determinadas geometrias, o que possui grande potencial para aplicações em spintrônica.

Em síntese, os resultados deste trabalho, para dois casos particulares de heteroestruturas baseadas em materiais 2D, indicaram que investigações teóricas de propriedades

de interface nesses sistemas podem fornecer informações úteis: (i) para a descoberta de maneiras de controlar estas propriedades, de tal forma que pode-se propor novas funcionalidades para heteroestruturas baseadas em materiais 2D; (ii) para a compreensão detalhada da estrutura atômica e eletrônica local, o que é fundamental para orientar processos de síntese mais eficazes, caracterização experimental de propriedades locais de difícil acesso, e conseqüentemente, desenvolvimento de aplicações baseadas nessas heteroestruturas.

Referências Bibliográficas

- [1] Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666 (2004). <http://dx.doi.org/10.1126/10.1021/10.1126/science.1102896>.
- [2] Xu, S.-Y. *et al.* Discovery of Lorentz-violating type II Weyl fermions in LaAlGe. *Science advances* **3**, e1603266 (2017). <http://dx.doi.org/10.1126/sciadv.1603266>.
- [3] Banerjee, A. *et al.* Proximate Kitaev quantum spin liquid behaviour in a honeycomb magnet. *Nature materials* **15**, 733 (2016). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4604>.
- [4] Chang, G. *et al.* Topological Hopf and Chain Link Semimetal States and Their Application to Co₂MnGa. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 156401 (2017). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.156401>.
- [5] Pribiag, V. S. A twist on the majorana fermion. *Science* **357**, 252–253 (2017). <http://dx.doi.org/10.1126/science.aao0793>.
- [6] Bansil, A., Lin, H. & Das, T. Colloquium: Topological band theory. *Rev. Mod. Phys.* **88**, 021004 (2016). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.88.021004>.
- [7] Liu, X. & Hersam, M. C. Interface Characterization and Control of 2D Materials and Heterostructures. *Advanced Materials* **30**, 1801586 (2018). <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201801586>.
- [8] "The Nobel Prize in Physics 2000". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Disponível em: www.nobelprize.org/prizes/physics/2000/kroemer/facts/. Acesso em: 14 ago. 2018.
- [9] Kroemer, H. Nobel Lecture: Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 783–793 (2001). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.73.783>.
- [10] Allain, A., Kang, J., Banerjee, K. & Kis, A. Electrical contacts to two-dimensional semiconductors. *Nature materials* **14**, 1195 (2015). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4452>.
- [11] Voloshina, E. & Dedkov, Y. Graphene on metallic surfaces: problems and perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13502 (2012). <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP42171B>.

- [12] Wintterlin, J. & Bocquet, M. L. Graphene on metal surfaces. *Surface Science* **603**, 1841 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2008.08.037>.
- [13] Souza, E. S., Scopel, W. L. & Miwa, R. H. Switchable magnetic moment in cobalt-doped graphene bilayer on Cu(111): An ab initio study. *Phys. Rev. B* **93**, 235308 (2016). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.235308>.
- [14] Souza, E. S., Scopel, W. L. & Miwa, R. H. Probing the local interface properties at a graphene-MoSe₂ in-plane lateral heterostructure: an ab initio study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 17952–17960 (2018). <http://dx.doi.org/10.1039/C8CP02343C>.
- [15] Chen, J., Wang, B. & Hu, Y. An existence criterion for low-dimensional materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **107**, 451–468 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmps.2017.07.017>.
- [16] Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. *Statistical Physics, volume 5* (Pergamon, Oxford, 1980). ISBN: 978-0-750-63372-7.
- [17] Mermin, N. D. & Wagner, H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.1133>.
- [18] Mermin, N. D. Crystalline Order in Two Dimensions. *Phys. Rev.* **176**, 250 (1968). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.176.250>.
- [19] Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials* **9**, 183 (2007). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [20] Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl Acad. Sci.* **102**, 10451 (2005). <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
- [21] Momma, K. & Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272 (2011). <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [22] Jin, C., Lin, F., Suenaga, K. & Iijima, S. Fabrication of a Freestanding Boron Nitride Single Layer and Its Defect Assignments. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 195505 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.195505>.
- [23] Liu, Z. *et al.* In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes. *Nature Nanotechnology* **8**, 119–124 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2012.256>.
- [24] Molle, A., Goldberger, J., Xu, Y., Zhang, S.-C. & Akinwande, D. Buckled two-dimensional Xene sheets. *Small Methods* **2**, 1700294 (2017). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4802>.

- [25] Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O. V. & Kis, A. 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials* **2**, 17033 (2017). <http://dx.doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>.
- [26] Hu, Z. *et al.* Two-dimensional transition metal dichalcogenides: interface and defect engineering. *Chemical Society Reviews* **47**, 3100–3128 (2018). <http://dx.doi.org/10.1039/C8CS00024G>.
- [27] Anasori, B., Lukatskaya, M. R. & Gogotsi, Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials* **2**, 16098 (2017). <http://dx.doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>.
- [28] Liu, X., Ma, T., Pinna, N. & Zhang, J. Two-Dimensional Nanostructured Materials for Gas Sensing. *Advanced Functional Materials* **27**, 1702168 (2017). <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201702168>.
- [29] Yang, S., Jiang, C. & Wei, S.-h. Gas sensing in 2D materials. *Applied Physics Reviews* **4**, 021304 (2017). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4983310>.
- [30] Tang, X., Du, A. & Kou, L. Gas sensing and capturing based on two-dimensional layered materials: Overview from theoretical perspective. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **8**, e1361 (2018). <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.1361>.
- [31] Han, W. Perspectives for spintronics in 2D materials. *APL Materials* **4**, 032401 (2016). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4941712>.
- [32] Garcia, J. H., Vila, M., Cummings, A. W. & Roche, S. Spin transport in graphene/transition metal dichalcogenide heterostructures. *Chemical Society Reviews* **47**, 3359–3379 (2018). <http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00864C>.
- [33] Zhou, X. *et al.* 2D Layered Material-Based van der Waals Heterostructures for Optoelectronics. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1706587 (2018). <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201706587>.
- [34] Cheng, J., Wang, C., Zou, X. & Liao, L. Recent Advances in Optoelectronic Devices Based on 2D Materials and Their Heterostructures. *Advanced Optical Materials* **0**, 1800441 (2018). <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201800441>.
- [35] Das, S., Pandey, D., Thomas, J. & Roy, T. The Role of Graphene and Other 2D Materials in Solar Photovoltaics. *Advanced Materials* **0**, 1802722 (2018). <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201802722>.
- [36] Wang, L. *et al.* 2D Photovoltaic Devices: Progress and Prospects. *Small Methods* **2**, 1700294 (2018). <http://dx.doi.org/10.1002/smtd.201700294>.

- [37] Mounet, N. *et al.* Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds. *Nature nanotechnology* **13**, 246 (2018). <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-017-0035-5>.
- [38] "The Nobel Prize in Physics 2010". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Disponível em: www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/. Acesso em: 14 ago. 2018.
- [39] Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197 (2005). <http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>.
- [40] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [41] Peres, N. M. R. Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2673 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.82.2673>.
- [42] Das Sarma, S., Adam, S., Hwang, E. H. & Rossi, E. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 407 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.83.407>.
- [43] Geim, A. K. Nobel Lecture: Random walk to graphene. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 851 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.83.851>.
- [44] Abergel, D. S. L., Apalkov, V., Berashevich, J., Ziegler, K. & Chakraborty, T. Properties of graphene: a theoretical perspective. *Advances in Physics* **59**, 261 (2010). <http://dx.doi.org/10.1080/00018732.2010.487978>.
- [45] Fuhrer, M. S., Lau, C. N. & MacDonald, A. H. Graphene: Materially Better Carbon. *MRS Bulletin* **35**, 289 (2010). <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2010.551>.
- [46] Young, A. F. & Kim, P. Electronic Transport in Graphene Heterostructures. *Annual Review of Condensed Matter Physics* **2**, 101 (2011). <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-062910-140458>.
- [47] Avouris, P. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. *Nano Lett.* **10**, 4285 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/nl102824h>.
- [48] Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics* **4**, 611 (2010). <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>.
- [49] Schwierz, F. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology* **5**, 487 (2010). <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.89>.
- [50] Bonaccorso, F. *et al.* Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today* **15**, 564 (2012). [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(13\)70014-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(13)70014-2).

- [51] Torres, L. E. F. F., Roche, S. & Charlier, J.-C. *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport* (Cambridge University Press, New York, 2014). ISBN: 978-1-10703083-1.
- [52] Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>.
- [53] Slonczewski, J. C. & Weiss, P. R. Band Structure of Graphite. *Phys. Rev.* **109**, 272 (1958). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.109.272>.
- [54] Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998). ISBN: 978-981-238-760-8.
- [55] Sutton, A. P. *Electronic structure of materials* (Oxford University Press, New York, 1993). ISBN: 978-0198517542.
- [56] Rozhkov, A., Sboychakov, A., Rakhmanov, A. & Nori, F. Electronic properties of graphene-based bilayer systems. *Physics Reports* **648**, 1–104 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2016.07.003>.
- [57] McCann, E. & Koshino, M. The electronic properties of bilayer graphene. *Rep. Prog. Phys.* **76**, 056503 (2013). <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/76/5/056503>.
- [58] Kim, K. S. *et al.* Coexisting massive and massless Dirac fermions in symmetry-broken bilayer graphene. *Nature Materials* **12**, 887 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3717>.
- [59] McCann, E. & Fal'ko, V. I. Landau-Level Degeneracy and Quantum Hall Effect in a Graphite Bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086805 (2006). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.086805>.
- [60] Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K. & Rotenberg, E. Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene. *Science* **313**, 951 (2006). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1130681>.
- [61] Novoselov, K. S. *et al.* Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2π in bilayer graphene. *Nature Physics* **2**, 177 (2006). <http://dx.doi.org/10.1038/nphys245>.
- [62] Björkman, T., Gulans, A., Krasheninnikov, A. V. & Nieminen, R. M. van der Waals Bonding in Layered Compounds from Advanced Density-Functional First-Principles Calculations. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 235502 (2012). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.235502>.
- [63] Geim, A. K. & Grigorieva, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature* **499**, 419 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/nature12385>.

- [64] Bernal, J. D. The Structure of Graphite. *Proc. R. Soc. Lond. A* **106**, 749 (1924). <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1924.0101>.
- [65] Li, G. *et al.* Observation of Van Hove singularities in twisted graphene layers. *Nature Physics* **6**, 109 (2010). <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1463>.
- [66] Kim, K. *et al.* Tunable moiré bands and strong correlations in small-twist-angle bilayer graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 201620140 (2017). <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1620140114>.
- [67] Huang, S. *et al.* Topologically Protected Helical States in Minimally Twisted Bilayer Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **121**, 037702 (2018). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.037702>.
- [68] Koshino, M. *et al.* Maximally Localized Wannier Orbitals and the Extended Hubbard Model for Twisted Bilayer Graphene. *Phys. Rev. X* **8**, 031087 (2018). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevX.8.031087>.
- [69] Cao, Y. *et al.* Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. *Nature* **556**, 80 (2018). <http://dx.doi.org/10.1038/nature26154>.
- [70] Cao, Y. *et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature* **556**, 43 (2018). <http://dx.doi.org/10.1038/nature26160>.
- [71] Rakhmanov, A. L., Rozhkov, A. V., Sboychakov, A. O. & Nori, F. Instabilities of the AA-Stacked Graphene Bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 206801 (2012). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.206801>.
- [72] Sboychakov, A. O., Rakhmanov, A. L., Rozhkov, A. V. & Nori, F. Metal-insulator transition and phase separation in doped AA-stacked graphene bilayer. *Phys. Rev. B* **87**, 121401(R) (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.121401>.
- [73] Sboychakov, A. O., Rozhkov, A. V., Rakhmanov, A. L. & Nori, F. Antiferromagnetic states and phase separation in doped AA-stacked graphene bilayers. *Phys. Rev. B* **88**, 045409 (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.045409>.
- [74] Tabert, C. J. & Nicol, E. J. Dynamical conductivity of AA-stacked bilayer graphene. *Phys. Rev. B* **86**, 075439 (2012). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075439>.
- [75] Novoselov, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 837 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.83.837>.
- [76] Lee, J.-K. *et al.* The growth of AA graphite on (111) diamond. *The Journal of chemical physics* **129**, 234709 (2008). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2975333>.
- [77] McCann, E. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. *Phys. Rev. B* **74**, 161403 (2006). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.161403>.

- [78] Bostwick, A. *et al.* Symmetry breaking in few layer graphene films. *New J. Phys.* **9**, 385 (2006). <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/9/10/385>.
- [79] Castro, E. V. *et al.* Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 216802 (2007). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.216802>.
- [80] Zhang, Y. *et al.* Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature* **459**, 820 (2009). <http://dx.doi.org/10.1038/nature08105>.
- [81] Tsukagoshi, K., Li, S.-L., Miyazaki, H., Aparecido-Ferreira, A. & Nakaharai, S. Semiconducting properties of bilayer graphene modulated by an electric field for next-generation atomic-film electronics. *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**, 094003 (2014). <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/47/9/094003>.
- [82] Chhowalla, M. *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry* **5**, 263 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1589>.
- [83] Wilson, J. A. & Yoffe, A. D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics* **18**, 193–335 (1969). <http://dx.doi.org/10.1080/00018736900101307>.
- [84] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- [85] Zhang, Y. *et al.* Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂. *Nature Nanotechnology* **9**, 111 (2014). <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.277>.
- [86] Splendiani, A. *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano letters* **10**, 1271–1275 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/nl903868w>.
- [87] Yu, Y. *et al.* High phase-purity 1T'-MoS₂-and 1T'-MoSe₂-layered crystals. *Nature chemistry* **10**, 638 (2018). <http://dx.doi.org/10.1038/s41557-018-0035-6>.
- [88] Acerce, M., Voiry, D. & Chhowalla, M. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials. *Nature nanotechnology* **10**, 313 (2015). <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.40>.
- [89] Wang, Y. *et al.* Monolayer PtSe₂, a new semiconducting transition-metal-dichalcogenide, epitaxially grown by direct selenization of Pt. *Nano letters* **15**, 4013–4018 (2015). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00964>.

- [90] Wang, R. *et al.* Strategies on Phase Control in Transition Metal Dichalcogenides. *Advanced Functional Materials* **0**, 1802473 (2018). <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201802473>.
- [91] Kang, J., Tongay, S., Zhou, J., Li, J. & Wu, J. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors. *Applied Physics Letters* **102**, 012111 (2013). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4774090>.
- [92] Walter, A. L. *et al.* Electronic structure of graphene on single-crystal copper substrates. *Phys. Rev. B* **84**, 195443 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195443>.
- [93] Wood, J. D., Schmucker, S. W., Lyons, A. S., Pop, E. & Lyding, J. W. Effects of Polycrystalline Cu Substrate on Graphene Growth by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* **11**, 4547 (2011). <http://dx.doi.org/10.1021/nl201566c>.
- [94] Gao, L., Guest, J. R. & Guisinger, N. P. Epitaxial Graphene on Cu(111). *Nano Lett.* **10**, 3512–3516 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/nl1016706>.
- [95] Li, X. *et al.* Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* **324**, 1312–1314 (2009). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1171245>.
- [96] Avila, J. *et al.* Exploring electronic structure of one-atom thick polycrystalline graphene films: A nano angle resolved photoemission study. *Sci. Rep.* **3**, 2439 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/srep02439>.
- [97] Yan, K., Peng, H., Zhou, Y., Li, H. & Liu, Z. Formation of Bilayer Bernal Graphene: Layer-by-Layer Epitaxy via Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters* **11**, 1106–1110 (2011). <http://dx.doi.org/10.1021/nl104000b>.
- [98] Liu, L. *et al.* High-Yield Chemical Vapor Deposition Growth of High-Quality Large-Area AB-Stacked Bilayer Graphene. *ACS Nano* **6**, 8241 (2012). <http://dx.doi.org/10.1021/m302918x>.
- [99] Lee, S., Lee, K. & Zhong, Z. Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* **10**, 4702 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/nl1029978>.
- [100] Jeon, C. *et al.* Rotated domains in chemical vapor deposition-grown monolayer graphene on Cu(111): an angle-resolved photoemission study. *Nanoscale* **5**, 8210 (2013). <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR01700A>.
- [101] Yoon, T. *et al.* Direct Measurement of Adhesion Energy of Monolayer Graphene As-Grown on Copper and Its Application to Renewable Transfer Process. *Nano Lett.* **12**, 1448 (2012). <http://dx.doi.org/10.1021/nl204123h>.

- [102] Scheffler, M. *et al.* Probing Local Hydrogen Impurities in Quasi-Free-Standing Graphene. *ACS Nano* **6**, 10590–10597 (2012). <http://dx.doi.org/10.1021/nm303485c>.
- [103] Balog, R. *et al.* Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature Materials* **9**, 315–319 (2010). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2710>.
- [104] Blanc, N., Jean, F., Krasheninnikov, A. V., Renaud, G. & Coraux, J. Strains Induced by Point Defects in Graphene on a Metal. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 085501 (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.085501>.
- [105] Ugeda, M. M. *et al.* Point defects on graphene on metals. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 116803 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.116803>.
- [106] Zhang, J. *et al.* Low-Temperature Growth of Large-Area Heteroatom-Doped Graphene Film. *Chem. Mater.* **26**, 2460 (2014). <http://dx.doi.org/10.1021/cm500086j>.
- [107] Wei, D. *et al.* Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Lett.* **9**, 1752–1758 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/nl803279t>.
- [108] Xue, Y. *et al.* Low Temperature Growth of Highly Nitrogen-Doped Single Crystal Graphene Arrays by Chemical Vapor Deposition. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11060–11063 (2012). <http://dx.doi.org/10.1021/ja302483t>.
- [109] Cattelan, M. *et al.* Microscopic View on a Chemical Vapor Deposition Route to Boron-Doped Graphene Nanostructures. *Chem. Mater.* **25**, 1490–1495 (2013). <http://dx.doi.org/10.1021/cm302819b>.
- [110] Li, M.-Y. *et al.* Epitaxial growth of a monolayer WSe₂-MoS₂ lateral p-n junction with an atomically sharp interface. *Science* **349**, 524–528 (2015). <http://dx.doi.org/10.1126/science.aab4097>.
- [111] Huang, C. *et al.* Lateral heterojunctions within monolayer MoSe₂-WSe₂ semiconductors. *Nature materials* **13**, 1096 (2014). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4064>.
- [112] Gong, Y. *et al.* Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers. *Nature materials* **13**, 1135 (2014). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4091>.
- [113] de Souza, F. A. L., Rodrigo G. Amorim, W. L. S. & Scheicher, R. H. Nano-structured interface of graphene and h-BN for sensing applications. *Nanotechnology* **27**, 365503 (2016). <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/27/36/365503>.
- [114] Wei, W., Dai, Y., Niu, C. & Huang, B. Controlling the electronic structures and properties of in-plane transition-metal dichalcogenides quantum wells. *Scientific reports* **5**, 17578 (2015). <http://dx.doi.org/10.1038/srep17578>.

- [115] Lee, J., Huang, J., Sumpter, B. G. & Yoon, M. Strain-engineered optoelectronic properties of 2D transition metal dichalcogenide lateral heterostructures. *2D Materials* **4**, 021016 (2017). <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/aa5542>.
- [116] Ling, X. *et al.* Parallel Stitching of 2D Materials. *Advanced Materials* **28**, 2322–2329 (2016). <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201505070>.
- [117] Utama, M. I. B., Lu, X., Yuan, Y. & Xiong, Q. Detrimental influence of catalyst seeding on the device properties of CVD-grown 2D layered materials: A case study on MoSe₂. *Applied Physics Letters* **105**, 253102 (2014). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4904945>.
- [118] Guimarães, M. H. D. *et al.* Atomically Thin Ohmic Edge Contacts Between Two-Dimensional Materials. *ACS Nano* **10**, 6392–6399 (2016). <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.6b02879>.
- [119] Kim, Y. C., Nguyen, V. T., Lee, S., Park, J.-Y. & Ahn, Y. H. Evaluation of Transport Parameters in MoS₂/Graphene Junction Devices Fabricated by Chemical Vapor Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces* **10**, 5771–5778 (2018). <http://dx.doi.org/10.1021/acsmami.7b16177>.
- [120] Zheng, C. *et al.* Direct Observation of 2D Electrostatics and Ohmic Contacts in Template-Grown Graphene/WS₂ Heterostructures. *ACS Nano* **11**, 2785–2793 (2017). <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.6b07832>.
- [121] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [122] Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [123] Parr, R. G. & Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989). ISBN: 978-0-19-509276-9.
- [124] Kohn, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>.
- [125] Jones, R. O. & Gunnarsson, O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>.
- [126] Burke, K. Perspective on density functional theory. *J. Chem. Phys.* **136**, 150901 (2012). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4704546>.

- [127] Martin, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2008). ISBN: 978-0-521-53440-6.
- [128] Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids* (Cambridge University Press, New York, 2003). ISBN: 978-0-521-52339-4.
- [129] Vianna, J. D. M., Canuto, S. & Fazzio, A. *TEORIA QUÂNTICA DE MOLÉCULAS E SÓLIDOS* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004). ISBN: 978-8-588-32516-6.
- [130] Sholl, D. & Steckel, J. A. *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (Wiley, New Jersey, 2009). ISBN: 978-0-470-37317-0.
- [131] Schrödinger, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* **28**, 1049 (1926). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.
- [132] Szabo, A. & Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, New York, 1996). ISBN: 978-0-48-669186-2.
- [133] Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927). <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [134] Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928). <http://dx.doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [135] Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys.* **61**, 126 (1930). <http://dx.doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [136] "The Nobel Prize in Chemistry 1998". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Disponível em: www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/. Acesso em: 14 ago. 2018.
- [137] Levine, I. N. *Quantum Chemistry* (Prentice Hall, New York, 2008). ISBN: 978-0-13-613106-9.
- [138] Ceperley, D. M. & Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [139] Perdew, J. P. & Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [140] Perdew, J. P. & Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.

- [141] Hasegawa, M., Nishidate, K., Hosokai, T. & Yoshimoto, N. Electronic-structure modification of graphene on Ni(111) surface by the intercalation of a noble metal. *Phys. Rev. B* **87**, 085439 (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.085439>.
- [142] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [143] Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comp. Chem.* **27**, 1787 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- [144] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [145] Tkatchenko, A. & Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073005 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.073005>.
- [146] Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D. C. & Lundqvist, B. I. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401 (2004). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.246401>.
- [147] Thonhauser, T. *et al.* Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond. *Phys. Rev. B* **76**, 125112 (2007). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.125112>.
- [148] Lee, K., Murray, E. D., Kong, L., Lundqvist, B. I. & Langreth, D. C. Higher-accuracy van der Waals density functional. *Phys. Rev. B* **82**, 081101 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.081101>.
- [149] Cooper, V. R. Van der Waals density functional: An appropriate exchange functional. *Phys. Rev. B* **81**, 161104 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.161104>.
- [150] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. & Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>.
- [151] Phillips, J. C. & Kleinman, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.116.287>.
- [152] Hamann, D. R., Schlüter, M. & Chiang, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494–1497 (1979). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.

- [153] Troullier, N. & Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>.
- [154] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892–7895 (1990). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [155] Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E. & Joannopoulos, J. D. Optimized Pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1227>.
- [156] Bachelet, G. B., Hamann, D. R. & Schlüter, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys. Rev. B* **26**, 4199–4228 (1982). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4199>.
- [157] Gonze, X., Stumpf, R. & Scheffler, M. Analysis of separable potentials. *Phys. Rev. B* **44**, 8503–8513 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.8503>.
- [158] Goedecker, S., Teter, M. & Hutter, J. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **54**, 1703–1710 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703>.
- [159] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [160] Yip, S. *Handbook of Materials Modeling* (Springer, Berlin, 2005).
- [161] Stöhr, J. *NEXAFS Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1996). ISBN: 978-3642081132.
- [162] de Groot, F. & Kotani, A. *Core Level Spectroscopy of Solids* (CRC Press, Boca Raton, 2008). ISBN: 978-0849390715.
- [163] Mobilio, S., Boscherini, F. & Meneghini, C. *Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications* (Springer, New York, 2015). ISBN: 978-3-662-51169-5.
- [164] Bokhoven, J. A. V. & Lamberti, C. *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications* (John Wiley, United Kingdom, 2016). ISBN: 9781118844236.
- [165] Mino, L. *et al.* Low-dimensional systems investigated by x-ray absorption spectroscopy: a selection of 2D, 1D and 0D cases. *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**, 423001 (2013). <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/46/42/423001>.
- [166] Jenkins, R., Manne, R., Robin, R. & Senemaud, C. IUPAC—nomenclature system for x-ray spectroscopy. *X-Ray Spectrometry* **20**, 149–155 (1991). <http://dx.doi.org/10.1002/xrs.1300200308>.
- [167] Thompson, A. C. *X-Ray Data Booklet* (Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, 2009). <http://xdb.lbl.gov/>.

- [168] Camley, R. E., Celinski, Z. & Stamps, R. L. *Magnetism of Surfaces, Interfaces, and Nanoscale Materials* (Elsevier, Amsterdam, 2015).
- [169] Chen, C. L. *et al.* X-Ray spectra and electronic correlations of FeSe_{1-x}Te_x. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 15666–15672 (2011). <http://dx.doi.org/10.1039/C1CP20765B>.
- [170] Sakurai, J. J. & Napolitano, J. J. *Modern Quantum Mechanics* (Pearson Education, San Francisco, 2010).
- [171] Zettili, N. *Quantum Mechanics: Concepts and Applications* (Wiley, United Kingdom, 2009).
- [172] Taillefumier, M., Cabaret, D., Flank, A.-M. & Mauri, F. X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: Application to the K edge in diamond and α -quartz. *Phys. Rev. B* **66**, 195107 (2002). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.195107>.
- [173] Gougoussis, C., Calandra, M., Seitsonen, A. P. & Mauri, F. First-principles calculations of x-ray absorption in a scheme based on ultrasoft pseudopotentials: From α -quartz to high- T_c compounds. *Phys. Rev. B* **80**, 075102 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.075102>.
- [174] Bunău, O. & Calandra, M. Projector augmented wave calculation of x-ray absorption spectra at the $L_{2,3}$ edges. *Phys. Rev. B* **87**, 205105 (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.205105>.
- [175] Brouder, C. Angular dependence of X-ray absorption spectra. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 701 (1990). <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/2/3/018>.
- [176] Nye, J. F. *Physical properties of crystals: their representation by tensor and matrices* (Oxford University Press Inc, New York, 1985).
- [177] Rosenberg, R. A., Love, P. J. & Rehn, V. Polarization-dependent C(K) near-edge x-ray-absorption fine structure of graphite. *Phys. Rev. B* **33**, 4034–4037 (1986). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.4034>.
- [178] Giannozzi, P. *et al.* Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 465901 (2017). <http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79/meta>.
- [179] Giannozzi, P. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009). <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [180] Quantum ESPRESSO. Disponível em: www.quantum-espresso.org. Acesso em: 14 ago. 2018.

- [181] Documentação do código XSpetra. Disponível em: www.quantum-espresso.org. Acesso em: 14 ago. 2018.
- [182] Lanczos, C. An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **45**, 255 (1950). <https://doi.org/10.6028/jres.045.026>.
- [183] Lanczos, C. Solution of systems of linear equations by minimized iterations. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **49**, 33 (1952). <https://doi.org/10.6028/jres.049.006>.
- [184] Benedict, L. X. & Shirley, E. L. Ab initio calculation of $\epsilon_2(\omega)$ including the electron-hole interaction: Application to GaN and CaF₂. *Phys. Rev. B* **59**, 5441–5451 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.5441>.
- [185] Scopel, W. L., Souza, E. S. & Miwa, R. H. H₂O incorporation in the phosphorene/a-SiO₂ interface: a first-principles study. *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 075002 (2017). <http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/29/7/075002>.
- [186] Gao, X. *et al.* Disorder beneath epitaxial graphene on SiC(0001): An x-ray absorption study. *Phys. Rev. B* **78**, 201404 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.201404>.
- [187] Corso, A. D. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Computational Materials Science* **95**, 337–350 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.043>.
- [188] PSlibrary. Disponível em: dalcorsogithub.io/pslibrary. Acesso em: 14 ago. 2018.
- [189] Wang, H. *et al.* Doping Monolayer Graphene with Single Atom Substitutions. *Nano Letters* **12**, 141–144 (2012). <http://dx.doi.org/10.1021/nl2031629>.
- [190] Wan, W. *et al.* Incorporating isolated molybdenum (Mo) atoms into bilayer epitaxial graphene on 4H-SiC (0001). *ACS nano* **8**, 970–976 (2013). <http://dx.doi.org/10.1021/nm4057929>.
- [191] Krasheninnikov, A. V., Lehtinen, P. O., Foster, A. S., Pyykkö, P. & Nieminen, R. M. Embedding Transition-Metal Atoms in Graphene: Structure, Bonding, and Magnetism. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 126807 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.126807>.
- [192] Santos, E. J. G., Sanchez-Portal, D. & Ayuela, A. Magnetism of substitutional Co impurities in graphene: Realization of single π vacancies. *Phys. Rev. B* **81**, 125433 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.125433>.

- [193] Donati, F. *et al.* Tailoring the Magnetism of Co Atoms on Graphene through Substrate Hybridization. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 177201 (2014). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.177201>.
- [194] Giovannetti, G. *et al.* Doping Graphene with Metal Contacts. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026803 (2008). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026803>.
- [195] Khomyakov, P. A. *et al.* First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals. *Phys. Rev. B* **79**, 195425 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.195425>.
- [196] Hamada, I. & Otani, M. Comparative van der Waals density-functional study of graphene on metal surfaces. *Phys. Rev. B* **82**, 153412 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.153412>.
- [197] Vanin, M. *et al.* Graphene on metals: A van der Waals density functional study. *Phys. Rev. B* **81**, 081408 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.081408>.
- [198] Olsen, T. & Thygesen, K. S. Random phase approximation applied to solids, molecules, and graphene-metal interfaces: From van der Waals to covalent bonding. *Phys. Rev. B* **87**, 075111 (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.075111>.
- [199] Zheng, J. *et al.* Interfacial Properties of Bilayer and Trilayer Graphene on Metal Substrates. *Sci. Rep.* **3**, 2081 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/srep02081>.
- [200] Zhao, P. *et al.* Equilibrium Chemical Vapor Deposition Growth of Bernal-Stacked Bilayer Graphene. *ACS Nano* **8**, 11631 (2014). <http://dx.doi.org/10.1021/nm5049188>.
- [201] Zhou, Y. *et al.* Epitaxial Growth of Asymmetrically-Doped Bilayer Graphene for Photocurrent Generation. *Small* **10**, 2245 (2014). <http://dx.doi.org/10.1002/sml1.201303696>.
- [202] Brovko, O. O., Ruiz-Diaz, P., Dasa, T. R. & Stepanyuk, V. S. Controlling magnetism on metal surfaces with non-magnetic means: electric fields and surface charging. *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 093001 (2014). <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/26/9/093001>.
- [203] Nair, R. R. *et al.* Dual origin of defect magnetism in graphene and its reversible switching by molecular doping. *Nature Communications* **4**, 1 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3010>.
- [204] Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.

- [205] Resta, R. & Kunc, K. Self-consistent theory of electronic states and dielectric response in semiconductors. *Phys. Rev. B* **34**, 7146 (1986). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7146>.
- [206] Hamada, I. van der waals density functional made accurate. *Physical Review B* **89**, 121103(R) (2014). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.121103>.
- [207] Mostaani, E., Drummond, N. D. & Fal'ko, V. I. Quantum monte carlo calculation of the binding energy of bilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 115501 (2015). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.115501>.
- [208] Chakarova-Käck, S. D., Vojvodic, A., Kleis, J., Hyldgaard, P. & Schröder, E. Binding of polycyclic aromatic hydrocarbons and graphene dimers in density functional theory. *New Journal of Physics* **12**, 013017 (2010). <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/12/1/013017>.
- [209] Wang, Q., Wei, L., Sullivan, M., Yang, S.-W. & Chen, Y. Graphene layers on Cu and Ni (111) surfaces in layer controlled graphene growth. *RSC Advances* **3**, 3046 (2013). <http://dx.doi.org/10.1039/C2RA23105K>.
- [210] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford University Press, New York, 1990). ISBN: 978-0-19-855865-1.
- [211] Tang, W., Sanville, E. & Henkelman, G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 084204 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/nl104000b>.
- [212] Sanchez-Portal, D., Artacho, E. & Soler, J. M. Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals. *Solid State Communications* **95**, 685–690 (1995). [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00341-X](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(95)00341-X).
- [213] Cooper, V. R. Van der Waals density functional: An appropriate exchange functional. *Phys. Rev. B* **81**, 161104(R) (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.161104>.
- [214] Dev, P. & Reinecke, T. L. Substrate effects: Disappearance of adsorbate-induced magnetism in graphene. *Phys. Rev. B* **89**, 035404 (2014). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035404>.
- [215] Tang, Y., Chen, W., Li, C., Li, W. & Dai, X. Geometric stability, electronic structure, and intercalation mechanism of Co adatom anchors on graphene sheets. *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 255009 (2015). <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/27/25/255009>.
- [216] Palacios, J. J. & Ynduráin, F. Critical analysis of vacancy-induced magnetism in monolayer and bilayer graphene. *Phys. Rev. B* **85**, 245443 (2012). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.245443>.

- [217] Pashley, M. D. Electron counting model and its application to island structures on molecular-beam epitaxy grown GaAs(001) and ZnSe(001). *Phys. Rev. B* **40**, 10481–10487 (1989). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.40.10481>.
- [218] Northrup, J. E. & Froyen, S. Structure of GaAs(001) surfaces: The role of electrostatic interactions. *Phys. Rev. B* **50**, 2015–2018 (1994). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.2015>.
- [219] Gong, C. *et al.* First-principles study of metal-graphene interfaces. *J. Appl. Phys.* **108**, 123711 (2010). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3524232>.
- [220] Zhao, M. *et al.* Large-scale chemical assembly of atomically thin transistors and circuits. *Nature Nanotechnology* **11**, 954–959 (2016). <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2016.115>.
- [221] Behranginia, A. *et al.* Direct Growth of High Mobility and Low-Noise Lateral MoS₂-Graphene Heterostructure Electronics. *Small* **13**, 1604301 (2017). <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201604301>.
- [222] Chen, X. *et al.* Lithography-free plasma-induced patterned growth of MoS₂ and its heterojunction with graphene. *Nanoscale* **8**, 15181–15188 (2016). <http://dx.doi.org/10.1039/C6NR03318K>.
- [223] Zhou, S. Y. *et al.* Instability of two-dimensional graphene: Breaking sp^2 bonds with soft x rays. *Phys. Rev. B* **80**, 121409 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.121409>.
- [224] Quinlan, R. A. *et al.* Investigation of defects generated in vertically oriented graphene. *Carbon* **64**, 92–100 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.040>.
- [225] Lippitz, A., Friedrich, J. F. & Ungerr, W. E. Plasma bromination of HOPG surfaces: A NEXAFS and synchrotron XPS study. *Surface Science* **611**, L1–L7 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2013.01.020>.
- [226] Schultz, B. J. *et al.* On chemical bonding and electronic structure of graphene-metal contacts. *Chem. Sci.* **4**, 494–502 (2013). <http://dx.doi.org/10.1039/C2SC21018E>.
- [227] Preobrajenski, A. B., Ng, M. L., Vinogradov, A. S. & Mårtensson, N. Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates. *Phys. Rev. B* **78**, 073401 (2008). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.073401>.
- [228] Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.

- [229] Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996). [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [230] Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [231] Klimeš, J. c. v., Bowler, D. R. & Michaelides, A. Van der Waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B* **83**, 195131 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195131>.
- [232] Ruffieux, P. *et al.* On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. *Nature* **531**, 489–492 (2016). <http://dx.doi.org/10.1038/nature17151>.
- [233] He, K. *et al.* Extended Klein Edges in Graphene. *ACS Nano* **8**, 12272–12279 (2014). <http://dx.doi.org/10.1021/nn504471m>.
- [234] Girit, Ç. Ö. *et al.* Graphene at the edge: Stability and dynamics. *Science* **323**, 1705–1708 (2009). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1166999>.
- [235] Zhu, D. *et al.* Capture the growth kinetics of CVD growth of two-dimensional MoS₂. *npj 2D Materials and Applications* **1**, 8 (2017). <http://dx.doi.org/10.1038/s41699-017-0010-x>.
- [236] Chen, Y. *et al.* Fabrication of MoSe₂ nanoribbons via an unusual morphological phase transition. *Nature Communications* **8**, 15135 (2017). <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms15135>.
- [237] Xia, B. *et al.* Zigzag-edge related ferromagnetism in MoSe₂ nanoflakes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 32505–32510 (2015). <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP05640C>.
- [238] Liu, X., Gao, J., Zhang, G. & Zhang, Y.-W. MoS₂-graphene in-plane contact for high interfacial thermal conduction. *Nano Research* 1–10 (2017). <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-017-1504-8>.
- [239] Chen, W., Yang, Y., Zhang, Z. & Kaxiras, E. Properties of in-plane graphene/MoS₂ heterojunctions. *2D Materials* **4**, 045001 (2017). <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/aa8313>.
- [240] Coleman, V. A. *et al.* Defect formation in graphene nanosheets by acid treatment: an x-ray absorption spectroscopy and density functional theory study. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 062001 (2008). <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/41/6/062001>.

- [241] Scopel, W. *et al.* Theoretical and experimental studies of the atomic structure of oxygen-rich amorphous silicon oxynitride films. *Physical Review B* **68**, 155332 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.155332>.
- [242] Talirz, L. *et al.* On-Surface Synthesis and Characterization of 9-Atom Wide Armchair Graphene Nanoribbons. *ACS Nano* **11**, 1380–1388 (2017). <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.6b06405>.
- [243] Sakaguchi, H. *et al.* Width-controlled sub-nanometer graphene nanoribbon films synthesized by radical-polymerized chemical vapor deposition. *Advanced Materials* **26**, 4134–4138 (2014). <https://doi.org/10.1002/adma.201305034>.
- [244] Tanaka, I., Mizoguchi, T. & Yamamoto, T. XANES and ELNES in ceramic science. *Journal of the American Ceramic Society* **88**, 2013–2029 (2005). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00547.x>.
- [245] Suenaga, K. & Koshino, M. Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge. *Nature* **468**, 1088–1090 (2010). <http://dx.doi.org/10.1038/nature09664>.
- [246] Hemraj-Benny, T. *et al.* Near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool for investigating nanomaterials. *Small* **2**, 26–35 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/sml.200500256>.
- [247] Haack, N. *et al.* Shape resonances of oriented molecules: ab initio theory and experiment on hydrocarbon molecules. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 614 (2000). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.614>.
- [248] de Oliveira, J. B., de Oliveira, I. S. S., Padilha, J. E. & Miwa, R. H. Tunable magnetism and spin-polarized electronic transport in graphene mediated by molecular functionalization of extended defects. *Phys. Rev. B* **97**, 045107 (2018). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.97.045107>.
- [249] Lucking, M. C., Bang, J., Terrones, H., Sun, Y.-Y. & Zhang, S. Multivalency-Induced Band Gap Opening at MoS₂ Edges. *Chem. Mater* **27**, 3326–3331 (2015). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00398>.
- [250] Miwa, R. H., Scopel, W. L., Souza, E. S., Padilha, J. E. & Fazzio, A. Nanodots of transition metal dichalcogenides embedded in MoS₂ and MoSe₂: first-principles calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 26240–26247 (2017). <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP03761A>.
- [251] de Souza, F. A. L. *et al.* NMR Spectral Parameters in Graphene, Graphite, and Related Materials: Ab Initio Calculations and Experimental Results. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 27707–27716 (2016). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10042>.

- [252] Gainar, A., Stevens, J. S., Jaye, C., Fischer, D. A. & Schroeder, S. L. M. NEXAFS Sensitivity to Bond Lengths in Complex Molecular Materials: A Study of Crystalline Saccharides. *The Journal of Physical Chemistry B* **119**, 14373 (2015). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b07159>.

Apêndice A

Lista de Artigos

Lista de artigos publicados durante o período de doutoramento. Esta tese foi baseada nos dois primeiros artigos da lista abaixo★.

I. Probing local interface properties at a graphene-MoSe₂ in-plane lateral heterostructure: An *ab initio* study.

Everson S. Souza, Wanderlã L. Scopel, and Roberto H. Miwa. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 17952-17960 (2018) [14].

II. Switchable magnetic moment in cobalt-doped graphene bilayer on Cu(111): An *ab initio* study.

Everson S. Souza, Wanderlã L. Scopel, and Roberto H. Miwa. *Phys. Rev. B* **93**, 235308 (2016) [13].

III. H₂O incorporation in the phosphorene/*a*-SiO₂ interface: a first-principles study.

Wanderlã L. Scopel, Everson S. Souza, and Roberto H. Miwa. *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 075002 (2017) [185].

IV. Nanodots of transition metal dichalcogenides embedded in MoS₂ and MoSe₂: first-principles calculations.

Roberto H. Miwa, Wanderlã L. Scopel, Everson S. Souza, José Eduardo Padilha and Adalberto Fazzio. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 26240-26247 (2017) [250].

V. NMR Spectral Parameters in Graphene, Graphite, and Related Materials: Ab Initio Calculations and Experimental Results.

Fábio A. L. de Souza, Alan R. Ambrozio, Everson S. Souza, Daniel F. Cipriano, Wanderlã L. Scopel, and Jair C. C. Freitas. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 27707 (2016) [251].

★ O uso de material a partir das publicações do autor, nas quais esta tese se baseia, foi feito respeitando as condições de "licença para publicação" de cada revista.

Apêndice B

Resultados Suplementares

B.1 Dependência espectral em relação à distância a partir da interface

No estudo apresentado neste capítulo considerou-se a análise dos espectros de XANES para átomos de carbono na região de interface dos sistemas G-MoSe₂, porque são estes que apresentam contribuição espectral distinta daquelas de região pristina. Para poder chegar

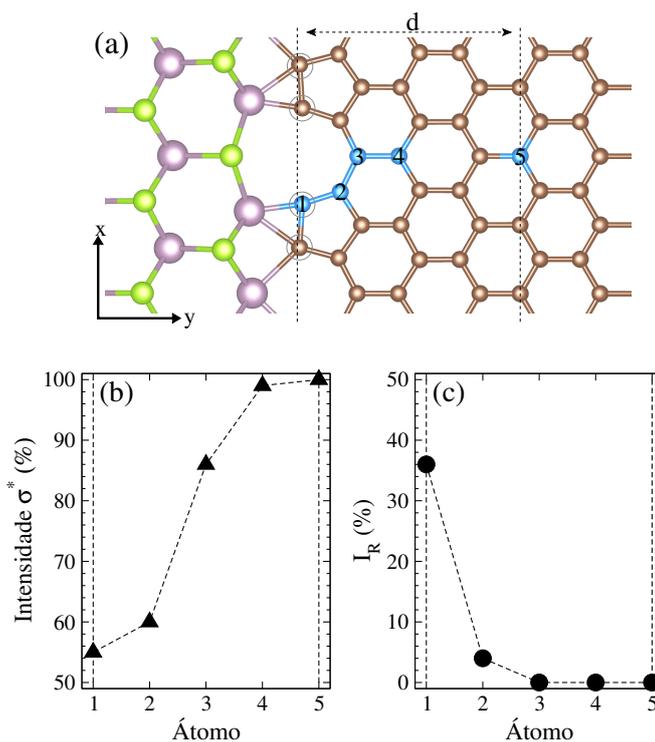


Figura B.1. (a) Estrutura atômica otimizada (vista local) do sistema híbrido G-MoSe₂ com interface local $G^K\text{-MoSe}_2^{Z\text{-Mo}}$, indicando diferentes átomos de carbono provados (esferas azuis) a partir da região de interface (1) até a região pristina (5) (distância d de $\approx 8,00$ Å). (b) Intensidade de absorção da transição C(1s) \rightarrow σ^* no espectro de XANES como uma função da posição atômica do carbono provado (relativa à intensidade na região pristina do grafeno). (c) Intensidade de absorção integrada da ressonância σ^* na região de 283-288 eV como uma função da posição atômica do carbono.

a essa conclusão estudou-se a dependência espectral em relação a distância a partir da interface. Para ilustrar essa análise, na Fig. B.1(a) apresenta-se a estrutura atômica otimizada da interface $G^K-MoSe_2^{Z-Mo}$ indicando átomos de carbono a partir da interface (átomo 1) até uma região distante da interface. Observou-se que a partir do quarto átomo indicado na Fig. B.1(a) o espectro de XANES já apresenta características espectrais idênticas aquelas reportadas para região pristina de uma fita de grafeno simétrica com bordas zigue-zague (Fig. 5.2). Na Fig. B.1(b) observa-se que a intensidade do sinal devido à ressonância σ^* diminui a medida que se aproxima da interface. Na Fig. B.1(c) observa-se a emergência de contribuições de caráter σ^* (componente no plano) na região entre 283 eV e 288 eV (região hachurada nos espectros principais Fig. 5.2 e Fig. 5.3), que como foi mostrado na discussão deste capítulo, ocorre por causa de hibridizações na interface. Observa-se com base na intensidade de absorção integrada da ressonância σ^* (relativa à intensidade integrada total), $I_R = I_\sigma / (I_\sigma + I_\pi)$, que para o átomo 1 a contribuição espectral relacionada à transições de caráter σ^* (orbitais $2p_{x,y}$ hibridizados com orbitais planares do Mo) na região de 283-288 eV é aproximadamente 40% da contribuição total e se reduz para átomos mais distantes da interface.

B.2 Efeito da expansão do comprimento de ligação C-C no espectro de XANES

Como discutido na seção 5.2, o parâmetro de rede do grafeno foi expandido por uma valor de apenas 0,20% em relação ao seu valor otimizado ($2,4666 \text{ \AA} \rightarrow 2,4715 \text{ \AA}$), com objetivo de acomodar o *mismatch* residual. Essa expansão do parâmetro de rede do grafeno (0,20%) não é suficiente para produzir mudança significativa nas características espectrais (intensidade e posição de energias das ressonâncias σ^* e π^* , por exemplo) no espectro de XANES na borda K do carbono no grafeno. Entretanto, verificou-se uma dependência espectral com o aumento uniforme do comprimento de ligação C-C (de forma equivalente, aumento do parâmetro de rede). O aumento uniforme das distâncias de ligação C-C no grafeno provoca deslocamento contínuo da ressonância σ^* para menores energias, enquanto a intensidade e posição de energia da ressonância π^* são pouco afetadas. Essa tendência de deslocamento da ressonância σ^* , apresentada na Fig. B.2, é análoga aquela observada em estudo teórico e experimental para moléculas de hidrocarbonetos [247], C_2H_6 , C_2H_4 e C_2H_2 ¹. É interessante salientar que essa sensibilidade da ressonância σ^* aos comprimentos de ligação, observada em espectros de XANES na borda K do carbono, pode ser utilizada para obter informação sobre comprimentos de ligação em biomoléculas, conforme indicam estudos experimentais [252].

¹Conforme indica o trabalho de Haack *et al.*, diferentes hidrocarbonos possuem comprimento de ligação C-C distinto, por exemplo, 1,533 Å, 1,337 Å e 1,203 Å para C_2H_6 , C_2H_4 e C_2H_2 , respectivamente. A posição da ressonância σ^* muda com o comprimento de ligação C-C, movendo-se para menores energias para comprimentos de ligações maiores [247].

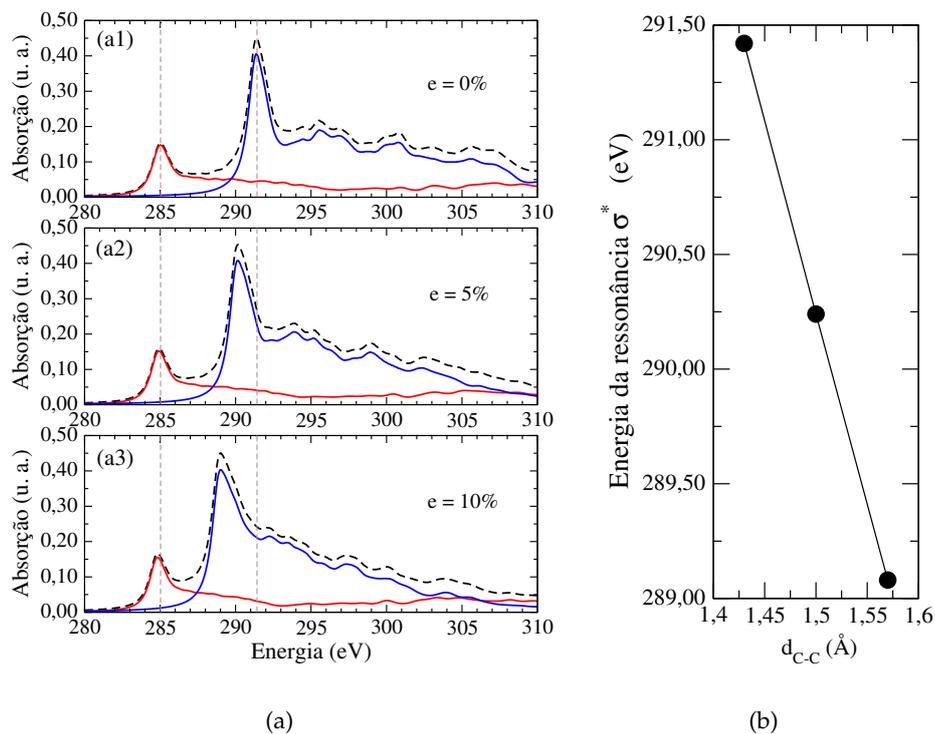


Figura B.2. Efeito do comprimento de ligação C-C sobre as características do espectro de XANES na borda K do carbono no grafeno. (a) Modificações espectrais em função do aumento do comprimento de ligação C-C (d_{C-C}). Os valores de x representam a expansão de d_{C-C} em relação ao valor otimizado. (b) Posição de energia da ressonância σ^* como uma função de d_{C-C} .