



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO
LICENCIATURA EM FÍSICA

Estudo das propriedades eletrônicas de grafeno e grafeno/Cu(111)

Louis Gustavo da Costa Sobral e Sá

Cuité - PB

- 2015 -

Louis Gustavo da Costa Sobral e Sá

Estudo das propriedades eletrônicas de grafeno e grafeno/Cu(111)

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Física, Unidade Acadêmica de Educação, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, como requisito de obtenção do título de Graduado em Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier

Cuité - PB

- 2015 -

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Rosana Amâncio Pereira – CRB 15 – 791

S111e Sá, Louis Gustavo da Costa Sobral e.

Estudo das propriedades eletrônicas de grafeno e grafeno/Cu(111). / Louis Gustavo da Costa Sobral e Sá. – Cuité: CES, 2015.

69 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Física) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2015.

Orientador: Dr. Luis Alberto Terrazos Javier

1. Grafeno. 2. DFT. 3. Espectroscopia Raman. I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 537

Louis Gustavo da Costa Sobral e Sá

Estudo das propriedades eletrônicas de grafeno e grafeno/Cu(111)

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Física, Unidade Acadêmica de Educação, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, como requisito de obtenção do título de Graduado em Licenciatura em Física.

Aprovada em 02 de Fevereiro de 2015.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javierr

(Presidente - UFCG/CES/UAE)

Prof. Dr. José de Miranda Henriques Neto

(Membro - UFCG/CES/UAE)

Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão

(Membro - UFCG/CES/UAE)

Prof. Dr. Pedro Chaves de Souza Segundo

(Suplente - UFCG/CES/UAE)

*"Tudo o que você precisará
quando o universo acabar
é de uma tolha"*

(Douglas Adams)

"A minha mãe."

Agradecimentos

Seguem-se os meus mais humildes e sinceros agradecimentos.

Começo dirigindo ao meu orientador Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier por todo o apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

A Profa. Dra. Rosário Correia por todo o apoio na realização do trabalho experimental nos laboratórios do departamento de Física da Universidade de Aveiro, Portugal.

A minha (a conhecida Dona Ceizinha), por todo amor e pelo investimento na minha educação.

A toda a minha família.

Ao meus insubstituíveis amigos e irmãos Yuan Marinho, Bruno Silva e Bilolinha (Jonh Anderson) por todos esses anos companheirismo.

Ao Prof. Dr. Fábio Ferreira de Medeiros pelo seu bom humor inesgotável.

A todos os amigos que fiz desde que entrei no curso de Física em 2010, em especial para: Allyson Iryneu Araújo por ser o Greg (risos).

Ao CENAPAD-SP (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo), projeto UNICAMP / FINEP - MCT.

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil.

Este trabalho foi realizado no âmbito dos projetos RECI/FIS-NAN/0183/2012 (FCOMP-01-0124-FEDER-027494) e Pest-C/CTM/LA0025/2011.



Resumo

Neste trabalho apresentamos os resultados obtidos de cálculos *ab initio* dos sistemas grafeno e grafeno-cobre/(111), através do código WIEN2k, na qual utiliza o método do Potencial Total de Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas (FP-LAPW), baseado no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Os resultados obtidos são: densidade de estados, estrutura de bandas, densidade eletrônica e os modos normais de vibração. Mostra que o grafeno é um semicondutor com gap nulo no nível energia de Fermi, e quando depositado sobre o cobre se torna metálico devido a interação com o cobre. O grafeno apresenta seis modos normais de vibração: três modos acústicos e três modos óticos.

Também apresentamos os resultados do trabalho experimental de quatro amostras de grafeno em cobre e silício. Caracterizamos as amostras através da análise das bandas *D*, *G* e *2D* obtidas com a utilização da espectroscopia Raman. O estudo dos espectros Raman foi feito à temperatura ambiente utilizando uma linha laser de 532 nm. Os resultados obtidos mostram que ocorreu uma dificuldade na quantificação do número de camadas de grafeno devido a heterogeneidade das amostras.

Palavras chaves: grafeno, DFT, espectroscopia Raman .

Abstract

In this work we present the results of calculations *ab initio* of systems graphene and graphene-copper / (111) through WIEN2k code, which uses the method of Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW), based on Density Functional Theory formalism (DFT). The results obtained are: states of density, band structure, electron density and normal modes of vibration. Shows that graphene is a semiconductor with zero gap at the Fermi energy, and when deposited on copper becomes metallic due to the interaction with copper. Graphene has six normal modes of vibration: Three acoustic modes and three optical modes.

We also show the experimental results of four samples of graphene on copper and silicon. Characterized the samples by the analysis bands D , G and $2D$ obtained using Raman spectroscopy. The study was done in Raman spectra at room temperature using a 532 nm laser line. The results obtained show that there is a difficulty in quantifying the number of graphene layers due to the heterogeneity of the samples.

Keywords: graphene, DFT, Raman spectroscopic.

Conteúdo

1	Introdução	11
1.1	Descrição da metodologia de organização da monografia	12
2	Formalismo Teórico	15
2.1	Equação de Schroedinger	15
2.2	Problema de muitos corpos	15
2.3	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	17
2.3.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	17
2.3.2	Orbitais e sistemas não-interagentes	20
2.3.3	Equações de Kohn-Sham	21
2.4	FP-LAPW	24
2.4.1	Base APW	24
2.4.2	Base LAPW	25
2.4.3	LAPW com Orbitais Locais (LAPW+LO)	26
2.4.4	Potencial total	27
2.5	Modos normais de vibração	28
2.5.1	Aproximação harmônica	28
2.5.2	Fônons	30
2.6	WIEN2k	31
2.6.1	Criar um arquivo de entrada	32
2.6.2	Inicialização	34
2.6.3	processo de auto consistência	35
2.7	Phonopy	37
2.7.1	Técnica dos fônons congelados	37
3	Espectroscopia Raman	39
3.1	Fundamentos do espalhamento da radiação	39

3.1.1	Abordagem semiclássica do espalhamento Raman	40
3.2	Componentes do equipamento	42
3.3	Caraterização da fase de Grafeno nas amostras depositadas sobre sub- stratos de Cu e Si	43
3.3.1	Detalhes experimentais	43
3.3.2	Resultados experimentais	43
4	Grafeno	53
4.1	Estrutura Cristalina e Eletrônica	54
4.2	Densidade de Estados	55
4.3	Estrutura de Bandas	56
4.4	Densidade Eletrônica	57
4.5	Modos Normais de Vibração	58
5	Grafeno-cobre/(111)	60
5.1	Densidade de estados	61
5.2	Estrutura de bandas	62
6	Conclusão	63

Lista de Figuras

2.1	representação de um problema de muitos corpos interagindo.	16
2.2	Representação esquemática da divisão da célula unitária.	24
2.3	Deslocamento de um átomo em uma célula primitiva, o círculo preenchido representa a posição de equilíbrio: $\vec{R} = \vec{\mathcal{R}} + \vec{\tau}$, e o círculo tracejado o deslocamento do ponto de equilíbrio: \vec{u}	28
2.4	Arquivo de entrada para o processo de inicialização.	32
2.5	<i>Scrip</i> do processo de inicialização.	34
2.6	Processo de auto consistência	36
2.7	Esquema para determinar os modos normais de vibração.	37
3.1	Mecanismo do processo de espalhamento Raman aplicado à interação da radiação com uma molécula.	40
3.2	Representação esquemática de um espectrômetro Raman.	42
3.3	Fotos tiradas pelo microscópio ótico: (a) amostra grafeno transferido no cobre (G1-Cu-O) e (b) amostra grafeno transferido no cobre mergulhado no radioisótopo de Hg (G1-Cu-W). (c) amostra grafeno transferido no silício (G1-Si-O) e (d) amostra grafeno transferido no silício mergulhado no radioisótopo de Hg (G1-Si-W).	44
3.4	Espectros Raman : (a) amostra grafeno transferido no cobre (G1-Cu-O), (b) amostra grafeno transferido no cobre mergulhado no radioisótopo de Hg (G1-Cu-W), (c) amostra grafeno transferido no silício (G1-Si-O) e (d) amostra grafeno transferido no silício mergulhado no radioisótopo de Hg (G1-Si-W).	46
3.5	Espectro Raman do grafeno sobre o cobre depois do fundo ser subtraído.	47
3.6	Espalhamento Raman de primeira ordem, banda G para as duas amostras de silício.	49

3.7	Mapeamento das amostras de grafeno em substrato de silício: a) antes e b) depois da imersão em solução do radioisótopo de Hg.	50
3.8	Resultados dos ajustes da banda $2D(G')$ a duas componentes. (a) amostra de cobre, (b) e (c) amostras de silício.	52
4.1	grafeno	53
4.2	(a) Estrutura cristalina do grafeno. (b) Primeira zona de Brillouin do espaço recíproco do grafeno.	54
4.3	DOS projetado do carbono, onde a linha preta é o DOS total projetado de um átomo de carbono, o vermelho o DOS projetado do orbital s e o azul do orbital p	55
4.4	DOS do orbital p com a contribuição dos orbitais p_z e $p_x + p_y$	56
4.5	Estrutura de bandas do grafeno.	57
4.6	Densidade eletrônica do grafeno.	58
4.7	Modos normais de vibração do grafeno: três ramificações acústicas e três ótica. (A) acústica, (O) ótica, (L) longitudinal, (T) transversal, (o) vibração perpendicular ao plano e (i) vibração paralela ao plano.	59
5.1	Supercelula construída do sistema grafeno-cobre/(111)	60
5.2	DOS do sistema grafeno-cobre/(111).	61
5.3	Estrutura de bandas do sistema grafeno-cobre/(111).	62

Capítulo 1

Introdução

O carbono é um dos elementos químicos mais abundante no nosso planeta, sendo utilizado na fabricação de materiais têxteis, plásticos, dispositivos eletrônicos e entre outras aplicações. Encontramos o carbono em combustíveis fósseis e minerais, como carvão, e em moléculas biológicas. Além de se encontrar carbono ligado a outros elementos há também a suas formas de alótropos, ou seja, materiais formados apenas por carbonos. Dois alótropos bastantes conhecidos são o grafite e o diamante, mas com os avanços tecnológicos das últimas décadas sugeriram novas formas de alótropos: os fullerenos, os nanotubos e o grafeno.

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

Em 1947, o grafeno já foi previsto para ter extraordinárias propriedades eletrônicas, se pudesse ser isolado (WALLACE, 1947). Após cinco décadas, A. Geim e K. Novoselov foram os primeiros a obter filmes de grafeno. Esse semimetal é uma folha de átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal com dois átomos por célula unitária. Possui quatro estados de valência, sendo três orbitais na hibridização sp^2 , que formam o estado σ com três átomos de carbono na sua vizinhança, e um orbital p , que constitui os estados deslocados π e π^* , e forma os estados ocupados das bandas de valência mais altas e os estados desocupados da banda de condução mais baixa. Os estados π e π^* são degenerados no vértice dos hexágonos (pontos k) da primeira zona de Brillouin (SARMA et al., 2011). Além de ser o primeiro material isolado em 2D, com o

grafeno temos acesso a varias propriedades eletrônicas e estruturais que são de interesse para produzir novas tecnologias, tais como: mais duro que o diamante, três vezes mais forte que o aço, conduzir eletricidade melhor que o cobre, ser transparente e flexível.

Novoselov et al. (NOVOSELOV et al., 2005) mostrou que o transporte de elétrons no grafeno é essencialmente regida pela equação de Dirac relativística. E que os portadores de carga tem um comportamento semelhante a partículas sem massas e com uma velocidade efetiva próxima a da velocidade da luz. O estudo revelou uma variedade de fenômenos incomuns que são característicos de fermions de Dirac. Em particular, eles observaram que a condutividade elétrica do grafeno não cai para um valor mínimo correspondente a unidade quântica de condução, mesmo quando os portadores tende para zero.

Neste trabalho utilizamos o método "Full Potential - Linear Augmented Plane Wave"(FP-LAPW) para calcular consistentemente as estruturas eletrônicas do grafeno e do sistema grafeno-cobre/(111) para obter informações sobre a densidade de estado e estruturas de bandas. Também obtemos os modos normais de vibração do grafeno, mas que não foi possível para sistema grafeno-cobre/(111) devido a falta de tempo.

Também vou incluir nesta monografia os resultados do trabalho experimental realizado na Universidade de Aveiro por meio do programa ciências sem fronteiras, de quatro amostra de grafeno depositado em silício e cobre, com o intuito de verificar a homogeneidade através das bandas D , G e $2D$ dos espectros Raman obtidos.

1.1 Descrição da metodologia de organização da monografia

A monografia está organizada em seis capítulos, que se sucede numa lógica que pretende retratar o desenvolvimento do trabalho:

Neste primeiro capítulo, tem-se como objetivo investigar materiais que utiliza grafeno.

No capítulo dois, é feita uma revisão bibliográfica da teoria do funcional da densidade, a qual é baseada nos trabalhos de Kohn-Hohenberg e Kohn-Shan. Descreveremos o método utilizado para a escolha da função de base que descreva apropriadamente o comportamento da função de onda eletrônica num cristal; e apresentamos os códigos WIEN2k e Phonopy.

No capítulo três, faz-se uma breve discussão teórica do fenômeno da dispersão Raman, em que a interação não elástica da luz é analisada. Discutimos sobre a utilização dos equipamentos e analisamos os espectros Raman obtidos das amostras.

Este trabalho se completa com os capítulos quatro e cinco, na quais realizamos uma investigação teórica das densidades eletrônicas, densidades de estados, estruturas de bandas, modos normais de vibração dos sistemas grafeno e grafeno-cobre/(111).

Finalmente, no capítulo seis se encontram as principais conclusões do trabalho realizado.

Capítulo 2

Formalismo Teórico

2.1 Equação de Schroedinger

Diante de observações experimentais envolvendo partículas microscópicas conclui-se que elas apresentam um carácter dual, dualidade onda-partícula. Com as contribuições de Max Planck, Bohr, Broglie, Heisenberg, Schroedinger entre outros, construiu-se uma teoria que especifica quais são as leis do movimento ondulatório de qualquer sistema microscópico obedecem (EISBERG; RESNICK, 2011).

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.1)$$

A Eq. (2.1) é a equação de Schroedinger não-relativística, ela fornece todas as informações sobre o sistema de partículas. Para problemas que independe do tempo, a Eq. (2.1) pode ser escrita da forma:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.2)$$

sendo

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right]. \quad (2.3)$$

Na Eq. (2.3), \hat{H} é denominado operador Hamiltoniano, ele permite obter informações sobre a energia total do sistema e é constituído pelos operadores energia cinética e potencial.

2.2 Problema de muitos corpos

Para um sistema que possui muitos corpos (átomos e elétrons), como mostra a Fig. (2.1), os núcleos ficam localizados em \vec{R} com massa M e os elétrons nas posições \vec{r}

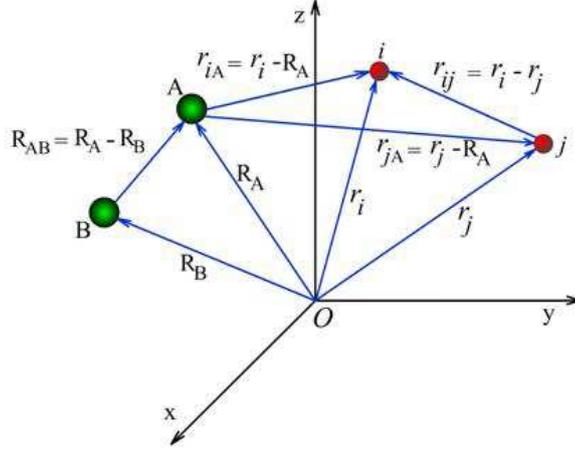


Figura 2.1: representação de um problema de muitos corpos interagindo.

com massa m_e . Para esse caso o Hamiltoniano assume a forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} , \quad (2.4)$$

onde,

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} \quad (\text{Operador energia cinética dos núcleos})$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_{r_i}^2 \quad (\text{Operador energia cinética dos elétrons})$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{Operador energia potencial núcleo-núcleo})$$

$$\hat{V}_{ne} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^n \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{Operador energia potencial núcleo-elétron})$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{Operador energia potencial elétron-elétron})$$

Se for considerado todas as interações do Hamiltoniano o problema de muitos corpos se torna impossível de se resolver, dentre os motivos, o acoplamento do movimento dos elétrons ao movimento nuclear e também ao fato de ser impossível descrever a interação elétron-elétron. Assim, diante de tais problemas é necessário considerar algumas aproximações.

A primeira aproximação é a de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) (ou adiabática), que despreza o movimento dos núcleos, $\hat{T}_n = 0$. A segunda é

transformar o problema de muitos corpos, de um único corpo. Para isso temos dois caminhos, o primeiro caminho é a aproximação Hartree-Fock que é muito utilizada para calcular as propriedades de moléculas. O segundo caminho é pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional theory), que é mais adequada para tratar sólidos e que foi utilizada nesse trabalho para calcular as propriedades das amostras (LIMA, 2007; LEAL, 2010; FÉLIX, 2013; SILVA, 2011).

2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Nesta seção vamos apresentar as ideias fundamentais da Teoria do Funcional da Densidade que está baseado nos teoremas de Kohn-Hohenberg (HOHENBERG; KOHN, 1964) e de Kohn-Sham. Mostraremos os dois teoremas Kohn-Hohenberg e sua prova. Em seguida vamos descrever um sistema de partículas não interagentes que foi tomado como base para as equações de Kohn-Sham.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

1° teorema: O potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Para provar esse teorema suponha dois potenciais externos $v_{ext}(\vec{r})$ e $v'_{ext}(\vec{r})$ diferentes por uma constante e dependente da mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Assim os dois Hamiltonianos são:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext},$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext},$$

respectivamente associado a duas funções de onda ψ e ψ' normalizadas, correspondente as energias E_0 e E'_0 para o estado fundamental, onde $E_0 \neq E'_0$. O operador energia potencial $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ está associado ao potencial externo $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$, dado por:

$$\hat{V}_{ext} = \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \tag{2.5}$$

onde,

$$\begin{aligned}
\langle \psi' | \hat{V}_{ext} | \psi' \rangle &= \int \psi'^* \left(\int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3 \vec{r} \right) \psi' d\vec{r}' \\
&= \int \psi'^* \psi' d\vec{r}' \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \\
\langle \psi' | \hat{V}_{ext} | \psi' \rangle &= \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r},
\end{aligned} \tag{2.6}$$

$$\begin{aligned}
\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle &= \int \psi^* \left(\int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \right) \psi d\vec{r} \\
&= \int \psi^* \psi d\vec{r} \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \\
\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle &= \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r},
\end{aligned} \tag{2.7}$$

$$\langle \psi' | \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle = \int \rho(\vec{r}) v'_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \tag{2.8}$$

$$\langle \psi | \hat{V}'_{ext} | \psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v'_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \tag{2.9}$$

Como definimos as funções em relação as mesma densidade eletrônicas, podemos usar ψ' como uma função de teste para \hat{H}' . Introduzindo o princípio variacional, temos:

$$\begin{aligned}
E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle &= \langle \psi' | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \\
&= \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \\
&= E'_0 + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle \\
&= E'_0 + \langle \psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle
\end{aligned}$$

que pelas as equações (2.6) e (2.8), é fácil ver que

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v_{ext} - v'_{ext}] d\vec{r}. \tag{2.10}$$

De forma análoga, obtemos:

$$E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = E_0 - \int \rho(\vec{r}) [v_{ext} - v'_{ext}] d\vec{r}, \tag{2.11}$$

somando (2.10) com (2.11) encontramos

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \tag{2.12}$$

Com esse resultado, o teorema enuncia que não pode existir dois potenciais

externos diferentes atuando sobre o sistema, de tal modo que resultaria na mesma densidade eletrônica do estado fundamental. Com isso podemos definir a energia completa no estado fundamental com referência a densidade eletrônica:

$$\begin{aligned}
E_0[\rho_0] &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \\
E_0[\rho_0] &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\
E_0[\rho_0] &= T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + V_{ext}[\rho_0].
\end{aligned} \tag{2.13}$$

A Eq. (2.13) pode ser separada em dois termos, o primeiro termo representa a energia devido a configuração do sistema, $V_{ext}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) v_{ext} d\vec{r}$, os outros dois elementos é definido como um termo universal, pois, independe de N, Z_A, R_{AB} , onde R_{AB} é a distância entre os núcleos. Esse último termo é chamado de *funcional de Hohenberg-Kohn* (F_{HK}), logo:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) v_{ext} d\vec{r} + F_{HK}, \tag{2.14}$$

$$F_{HK} = T[\rho] + E_{ee}[\rho]. \tag{2.15}$$

Da Eq. (2.15) temos algumas observações importantes para fazer. A forma explícita dos funcionais da energia cinética $T[\rho]$ e a interação elétron-elétron $E_{ee}[\rho]$ não são conhecidos, por isso temos que resolver a equação de Schroedinger por meio de aproximações. O que se conhece é a forma da parte Colombiana clássica $J[\rho]$:

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}, \tag{2.16}$$

com,

$$J[\rho] = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \tag{2.17}$$

onde, E_{ncl} é a contribuição não clássica da interação elétron-elétron que leva em conta os efeitos de correlação de auto interação, troca e correlação Coulombiana.

2° teorema: A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade ρ_0 .

Esse teorema afirma que a energia do estado fundamental é determinada se, e

somente se, a densidade de entrada é a verdadeira densidade do estado fundamental. Vamos provar esse teorema mediante o uso do princípio variacional, definimos $N = \int \tilde{\rho} d\vec{r}$ e $\tilde{\rho} \geq 0$ as condições de contorno, logo:

$$\langle \psi | \tilde{H} | \psi \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{ext}[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] , \quad (2.18)$$

que pela Eq. (2.13):

$$T[\tilde{\rho}] + V_{ext}[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] . \quad (2.19)$$

Essa energia será maior ou igual a energia do estado fundamental, portanto:

$$E_0[\rho] \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{ext}[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (2.20)$$

A interpretação da Eq. (2.20) mostra que para a densidade de teste $\tilde{\rho}$, associado a um potencial externo V_{ext} converge para uma energia mínima que determina a energia do estado fundamental.

2.3.2 Orbitais e sistemas não-interagentes

Nesta seção vamos invocar as ideias do método Hartree-Fock (HARTREE, 1928) para construir um determinante fictício de N elétrons não-interagentes se movendo sobre um potencial efetivo V_{HF} (Potencial de Hartree-Fock) representados individualmente por uma nova função de onda. Para esse tipo de função de onda, a energia cinética é expressa exatamente por:

$$T_{HF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle , \quad (2.21)$$

onde ϕ_i são os orbitais de Hartree-Fock, escolhido de tal forma que o valor esperado da energia E_{HF} seja mínimo.

Para sistemas não-interagentes as funções de ondas exatas são dadas pelo determinante de Slater (Φ_s). Com isso, definimos um sistema de um referencial não-interagente através de um Hamiltoniano que explicita o potencial efetivo $V_s(\vec{r})$ e que não possui o termo de repulsão elétron-elétron:

$$\hat{H}_s = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) . \quad (2.22)$$

Em consequência, a função de onda do estado fundamental pode ser escrita da

forma:

$$\Psi_s = -\frac{1}{\sqrt{N!}} \Phi_s , \quad (2.23)$$

onde os orbitais ϕ_i (chamados de orbitais de Kohn-Sham) são determinados por,

$$\hat{f}^{KS} \phi_i = \epsilon \phi_i , \quad (2.24)$$

com o operador de um elétron de Kohn-Sham dado por,

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) . \quad (2.25)$$

A Eq. (2.25) é chamada equação de Kohn-Sham. A conexão entre o sistema real e fictício é feito através da escolha do potencial efetivo $V_s(\vec{r})$ de modo que a densidade resultante da somatória do módulo quadrado das funções orbitais ϕ_i seja igual a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema real de elétrons interagentes, então:

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_S |\phi_i(\vec{r}, S)|^2 = \rho_0(\vec{r}) . \quad (2.26)$$

2.3.3 Equações de Kohn-Sham

Diante do problema de desconhecer a forma da energia cinética $T[\rho]$ da Eq. (2.14), Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) tiveram a ideia de calcular de uma forma aproximada para um sistema não-interagente, $T_s[\rho]$, de tal forma que seja mais próximo possível da exata. Eles apresentam

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle , \quad (2.27)$$

que é um expressão semelhante a Eq. (2.21), mas com a mesma densidade de um sistema real.

Mesmo com essas considerações a energia $T_s[\rho]$ não será igual a energia cinética de um sistema eletrônico interagente mesmo compartilhando de densidades iguais, ou seja, $T_s[\rho] \neq T[\rho]$. Para representar isso Kohn e Sham separam o funcional $F[\rho]$ da seguinte forma:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.28)$$

onde E_{xc} é chamado de Energia de Troca e Correlação, que é definido por

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho(\vec{r})] &= (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) \\ E_{xc}[\rho] &= T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho] \end{aligned} \quad (2.29)$$

A Eq. (2.29) está inserido todos os termos desconhecidos que não podem ser calculados exatamente e também percebe-se que a parte residual da energia cinética está contida em T_c e adicionada na contribuição eletrostática não clássica. Por outro lado T_s é um funcional que ainda não depende explicitamente da densidade, mas dos orbitais de Kohn-Sham da Eq. (2.25).

Agora precisamos definir V_s de certa maneira que proporcione um determinante de Slater que caracterize a densidade de um sistema real. Vamos partir da Eq. (2.14) obtido no 1º teorema de Kohn-Hohenberg:

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho_0(\vec{r}) v_{ext} d\vec{r},$$

substituindo $F[\rho(\vec{r})]$ pela equação (2.28),

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho_0(\vec{r}) v_{ext} d\vec{r}.$$

Agora, usando as relações obtidas das Eq. (2.17), (2.27) e (2.26), obtemos,

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{|\phi_i(\vec{r}_1)|^2 |\phi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &+ E_{xc} - \sum_i^N \int \sum_A^Z \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (2.30)$$

Utilizando o princípio variacional para obter os orbitais ϕ_i que tenham menor energia considerando o vínculo de ortogonalidade dos estados do sistema de partículas não-interagente $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Obtemos:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1 - \sum_a^Z \frac{Z_A}{r_{1A}}) \right) \right] \phi_i &= \varepsilon_i \phi_i \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right] \phi_i &= \varepsilon_i \phi_i. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Esse resultado é semelhante a Eq. (2.25) do sistema não-interagente, isto é,

$$V_s = V_{eff} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^Z \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (2.32)$$

ou

$$V_s = V_{eff} = V_{Hartree}(\vec{r}_2) + V_{xc}(\vec{r}_1) - V_{ext} , \quad (2.33)$$

onde, $V_{Hartree}$ é devido a campo médio sentido pelo elétrons, V_{xc} é o permuta-correlação proveniente da energia de troca e correlação, que é definido como a derivada do funcional E_{xc} :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} , \quad (2.34)$$

e V_{ext} é o potencial de atração núcleo-elétron.

As Eq. (2.31) e (2.33) são chamadas equações de Kohn-Sham e se fossem conhecidas as formas exatas de V_{xc} e E_{xc} elas forneceriam as energias exatas dos sistemas. Mas para resolver a Eq. (2.31) é necessário um processo de auto consistência até alcançar a densidade ρ_0 (densidade do estado fundamental).

2.4 FP-LAPW

Nesta seção vamos apresentar como é construído um conjunto de funções de base que descreva o comportamento de funções de ondas eletrônicas em um cristal para alcançar o processo de auto consistência da DFT.

2.4.1 Base APW

No método de Ondas Planas Aumentadas (Augmented Plane Waves - APW) (SLATER, 1937) o raciocínio é separar a célula convencional em duas regiões. Distantes dos núcleos o potencial é aproximadamente plano e os elétrons se comportam como elétrons livres e as funções de ondas podem ser aproximadas por uma combinação de ondas planas. Próximo aos núcleos o potencial oscila fortemente e as funções de ondas são aproximadas por funções atômicas que são representadas pelo produto de dois fatores: uma função radial $u_l^\alpha(r', E)$ e outra que descreve a dependência dos ângulos através dos harmônicos esféricos $Y_{lm}(\theta', \varphi')$. Essa ideia é bem representada pela Fig.(2.2) que exhibe a separação do espaço em uma célula unitária, a região I é chamada *esfera de muffin-tin* e a região II é o espaço fora da esfera chamada *região intersticial*.

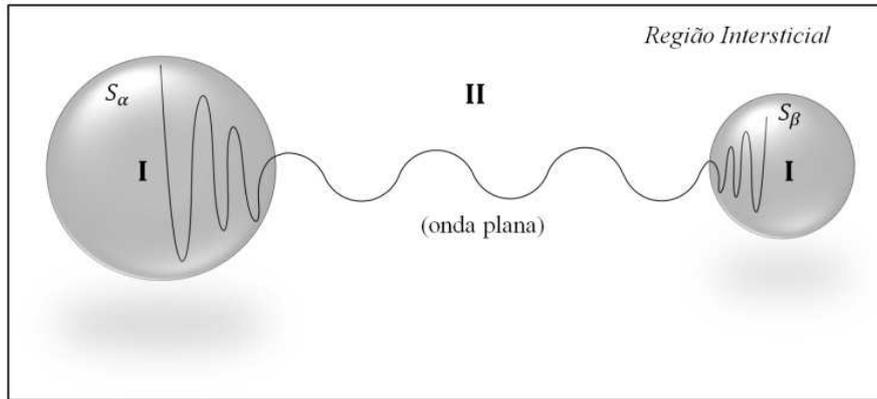


Figura 2.2: Representação esquemática da divisão da célula unitária.

Então, no método APW a função de onda de um elétron pode ser expandida da seguinte maneira:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}, & \text{se } \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l^\alpha(r', E) Y_{lm}(\theta', \varphi'), & \text{se } \vec{r} \in I \end{cases} . \quad (2.35)$$

Na Eq. (2.35), o termo de cima representa a função de onda de um elétron na região intersticial que se comporta como um elétron livre e tem solução de uma onda plana. Onde, V é o volume da célula unitária, \vec{k} um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin, \vec{K} é o vetor de translação da rede recíproca. A segunda parte representa os elétrons ligados aos átomos. Onde, u_l^α são soluções da parte radial da equação de Schroedinger para um átomo isolado, Y_{lm} são harmônicos esféricos, θ' e φ' especificam a direção de \vec{r}' em coordenadas esféricas.

Agora vamos expandir a onda plana em harmônicos esféricos sobre a origem do átomo α , de forma que na superfície da esfera as funções de ondas tenham o mesmo valor:

$$e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{K}||\vec{k}|) Y_{lm}(\vec{k} + \vec{K}) Y_{lm}(\theta', \varphi') , \quad (2.36)$$

onde j_l são funções de Bessel de ordem l . Agora é necessário que essa aproximação seja igual (continua e diferenciável) na superfície da esfera na equação (2.35), nos fornecendo:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(R_\alpha, E)} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} j_l(|\vec{k} + \vec{K}||\vec{r}|) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) . \quad (2.37)$$

Observamos que existe um número de termos infinito nessa equação, produzindo um número infinito de A_{lm} , podemos então determinar um valor máximo para l . Este valor de l_{max} é um valor considerado ideal quando $RK_{max} = l_{max}$, determinando assim um bom valor de l_{max} para um dado K_{max} .

Desejamos determinar o parâmetro de energia E , que define a parte radial da solução, sendo igual ao autovalor $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ de cada auto estado $\psi_{\vec{k}}^n$, o que é um problema, pois cada valor de n , sendo n um número quântico principal, teremos um valor diferente de E associado.

2.4.2 Base LAPW

O Método de Onda Planas Linearizadas e Aumentadas (Linear Augmented Plane Waves - LAPW) (ANDERSEN, 1975) é uma proposta para solucionar o problema da base APW que é construída em valores desconhecidos de $\varepsilon_{\vec{k}}^n$, ou seja, essa nova base não há dependência da energia E . Expressando $u_l^\alpha(r', E)$ em uma expansão de Taylor e considerando somente os termos lineares:

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E - \varepsilon_{\vec{k}}^n) \dot{u}_l^\alpha(r', E) . \quad (2.38)$$

O coeficiente ($E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n$) será tratado com B_{lm} , que justamente com A_{lm} será determinado a parti das condições de contorno, isto é, as funções dentro e fora da esfera devem ter mesmo valor e mesma derivada na superfície da esfera. A nova base fica:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}, & \text{se } \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)] Y_{lm}(\theta', \varphi'), & \text{se } \vec{r} \in I \end{cases} . \quad (2.39)$$

A Eq. (2.39) não é a definição final da base LAPW, ainda precisamos determinar um valor de E_0 de modo que seja o mais próximo possível da energia que se deseja calcular. Por exemplo, alguém pretende descrever um estado que tenha caráter p ($l = 1$), para um dado átomo α é apropriado escolher E_0 no centro da banda p . Este argumento pode ser feito para todos os átomos da célula unitária e para todos os valores de l . Portanto, uma boa energia E_0 é uma energia E_l^α , um valor particular que permite o cálculo das funções de base, que agora não tem nenhum parâmetro desconhecido. Logo, equação fica:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}, & \text{se } \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)] Y_{lm}(\theta', \varphi'), & \text{se } \vec{r} \in I \end{cases} . \quad (2.40)$$

Aqui, novamente, será preciso uma expansão de ondas planas em harmônicos esféricos para que as funções sejam contínuas e diferenciáveis na superfície da esfera e, assim, obtemos os coeficientes A_{lm} e B_{lm} como funções de $c_{\vec{K}}$.

2.4.3 LAPW com Orbitais Locais (LAPW+LO)

Na base LAPW, a energia de linearização E_l^α , representa o estado de maior nível energético no centro da banda dentre os estados com mesmo número quântico l . Esse procedimento não é muito adequado para tratar os estados que possuem energia que se encontrem longe da energia de linearização, tais como os estados de semi caroço que tem baixa valência. Em 1991, David Singh apresenta o método LAPW+LO (SINGH, 1991), que introduz os orbitais locais (LO's) e que torna possível usar diferentes energias de linearização para os estados com mesmo número quântico l , mas com diferentes números quânticos principais n . Então, a base com LO's consiste na combinação linear de duas funções radiais em duas diferentes energias: $E_{1,l}^\alpha$, $E_{2,l}^\alpha$ e uma derivada da energia

em uma delas, onde $E_{1,l}^\alpha$ é a energia de linearização do estado mais próximo ao nível de Fermi e $E_{2,l}^\alpha$ representa o valor para o estado mais interno, em relação ao nível de Fermi. Desta forma a função de onda do elétron fica:

$$\begin{aligned} \phi_{l,m}^{\alpha,LO}(\vec{r}) = & \sum_{l,m} [A_{l,m}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \\ & + C_{l,m}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha)] Y_{l,m}(\theta', \varphi') . \quad \vec{r} \in II \end{aligned} \quad (2.41)$$

Um orbital local é zero na região intersticial e em outros átomos, sendo definido apenas num determinado átomo α , para valores particulares de l e m . Os estados de semi caroço são representados pela energia $E_{2,l}^\alpha$. Os coeficientes $A_{l,m}^{\alpha,LO}$, $B_{l,m}^{\alpha,LO}$ e $C_{l,m}^{\alpha,LO}$ são determinados pelas condições de contorno, valor e derivada igual a zero na superfície da esfera e que seja uma base normalizada. Com os orbitais locais, a base LAPW é incrementada e o conjunto de base aumenta adicionando os estados p e d .

2.4.4 Potencial total

Por fim, temos o método do *potencial total* (full potential - FP) que desenvolve o potencial $U(\vec{r})$ e a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ em harmônicos esféricos dentro de cada esfera atômica e em série de Fourier na região intersticial, ou seja;

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\alpha} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} U_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in I \end{cases} . \quad (2.42)$$

e

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\alpha} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} \rho_{lm} Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in I \end{cases} . \quad (2.43)$$

Com todas essas informações, a realização dos cálculos das estruturas eletrônicas é realizada através de recursos computacionais para alcançar o processo de auto-consistência.

2.5 Modos normais de vibração

2.5.1 Aproximação harmônica

Em um cristal com N átomos, $N = pN_{cel}$, onde N é número total de átomos no cristal, p é o número de átomos na base e N_{cel} é o número de células unitárias. Caracterizando uma rede de Bravais, o vetor $\vec{\mathcal{R}}$ dá a localização da célula unitária e o vetor $\vec{\tau}$ os vetores da base.

Para entendermos a dinâmica dos movimentos dos átomos em uma rede cristalina, precisamos determinar as posições dos átomos variando com tempo, $\vec{r}(t)$. Em um cristal devido a sua periodicidade o potencial $U(\vec{R}) = U_0$ entre os núcleos é bem conhecido uma vez que os átomos se encontrem nas suas posições de equilíbrio, $\vec{R} = \vec{\mathcal{R}} + \vec{\tau}$. Note que, $\vec{\mathcal{R}}$ e $\vec{\tau}$ não dependem do tempo (ASCROFT; MERMIN, 2011). Agora, suponhamos que os átomos sofram pequenos deslocamentos \vec{u} em torno das suas posições de equilíbrio (Fig. 2.3). Como temos N átomos, para simplificar os cálculos vamos usar a notação matricial:

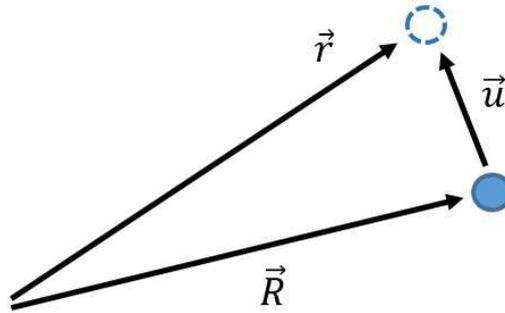


Figura 2.3: Deslocamento de um átomo em uma célula primitiva, o círculo preenchido representa a posição de equilíbrio: $\vec{R} = \vec{\mathcal{R}} + \vec{\tau}$, e o círculo tracejado o deslocamento do ponto de equilíbrio: \vec{u}

$$\vec{R} = \begin{bmatrix} \vec{R}_1 \\ \vec{R}_2 \\ \vdots \\ \vec{R}_N \end{bmatrix}, \quad \vec{u} = \begin{bmatrix} \vec{u}_1 \\ \vec{u}_2 \\ \vdots \\ \vec{u}_N \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \vec{r} = \begin{bmatrix} \vec{r}_1 \\ \vec{r}_2 \\ \vdots \\ \vec{r}_N \end{bmatrix}.$$

Generalizando a situação da Fig. (2.3) para todo o espaço na rede cristalina, temos:

$$\vec{r} = \vec{R} + \vec{u} .$$

Pela propriedade de periodicidade do cristal, o potencial é igual em vários pontos na rede, ou seja,

$$U(\vec{r}) = U(\vec{R} + \vec{u}) .$$

Como \vec{r} é uma pequena oscilação em torno da posição de menor energia, podemos realizar uma expansão em série de Taylor de segunda ordem:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{R}) + \vec{\nabla}U(\vec{R}) \cdot (\vec{r} - \vec{R}) + \frac{1}{2}\vec{\nabla}^2U(\vec{R}) \cdot (\vec{r} - \vec{R})^2 .$$

Como $\vec{u} = \vec{r} - \vec{R}$,

$$\begin{aligned} U(\vec{r}) &= U(\vec{R}) + \vec{\nabla}U(\vec{R}) \cdot \vec{u} + \frac{1}{2}\vec{\nabla}^2U(\vec{R}) \cdot \vec{u}^2 , \\ U(\vec{r}) &= U(\vec{R}) + (\vec{\nabla} \cdot \vec{u})U(\vec{R}) + \frac{1}{2}(\vec{\nabla}^2 \cdot \vec{u}^2)U(\vec{R}). \end{aligned} \quad (2.44)$$

O primeiro termo da equação (2.44) é a energia de equilíbrio:

$$U(\vec{R}) = U_0. \quad (2.45)$$

O segundo termo deve ser igual a zero para satisfazer as condições de equilíbrio:

$$\vec{\nabla}U(\vec{R}) \cdot \vec{u} = 0. \quad (2.46)$$

Para o terceiro termo, temos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\vec{\nabla}^2U(\vec{R}) \cdot \vec{u}^2 &= \frac{1}{2}(\vec{\nabla}^2 \cdot \vec{u}^2)U(\vec{R}) \\ &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial}{\partial u_1} \hat{u}_1 + \dots + \frac{\partial}{\partial u_N} \hat{u}_N \right) (u_1 \hat{u}_1 + \dots + u_N \hat{u}_N) \right]^2 U(\vec{R}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1, j=1}^N u_i \left(\frac{\partial^2}{\partial u_i \partial u_j} u_j \right) U_0 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1, j=1}^N u_i \left(\frac{\partial^2 U_0}{\partial u_i \partial u_j} \right) u_j \\ &= \frac{1}{2} u \Phi u , \end{aligned}$$

logo,

$$\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 U(\vec{R}) \cdot \vec{u}^2 = \frac{1}{2}u\Phi u . \quad (2.47)$$

Substituindo as equações (2.45), (2.46) e (2.47) na equação (2.44), obtemos:

$$U(\vec{r}) = U_0 + \frac{1}{2}u\Phi u , \quad (2.48)$$

onde

$$\Phi = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 U_0}{\partial u_1 \partial u_1} & \cdots & \frac{\partial^2 U_0}{\partial u_1 \partial u_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 U_0}{\partial u_N \partial u_1} & \cdots & \frac{\partial^2 U_0}{\partial u_N \partial u_N} \end{bmatrix} \quad (2.49)$$

é conhecida como *matriz dinâmica*, que determina os modos normais de vibração.

2.5.2 Fônons

O que exatamente é um fônon? O fônon é um *quatum* do modo normal de vibração. O termo "fônon" enfatiza uma analogia com os fótons, tal como o fóton é um quantum da radiação eletromagnética o fônon é um quantum do campo de deslocamento iônico que descreve o som clássico. O termo modo de vibração e a palavra fônon são completamente equivalente.

Em um sólido existe uma grande quantidade de osciladores harmônicos, cada um representado por um modo normal de vibração. O fônon representa um quantum da energia desses modos. Se existirem n_q fônons a energia total é dado por:

$$E = \sum_q \hbar\omega(n_q + \frac{1}{2}) \quad (2.50)$$

2.6 WIEN2k

WIEN2k é um pacote computacional escrito em FORTRAN 90 para ser executado em sistema UNIX e recomendado para computadores de alto desempenho quando se trabalha com célula contendo muitos átomos. Desenvolvido pela Vienna University of Technology, ele é uma das opções no mercado para realiza cálculos sobre a estrutura eletrônica de materiais utilizando o método auto consistente FP-LAPW para resolver as equações de Kohn-Shan. Fornecendo algumas propriedades como:

- Densidade de Estados;
- Densidade eletrônica, densidades de spin, fatores de estrutura de raios-X;
- Energia total, forças, geometrias de equilíbrio, otimização de estruturas;
- Fônons;
- Gradiente de campo elétrico, campos hiperfinos;
- Spin-polarizado;
- Acoplamento spin-órbita;
- Espectro de absorção e emissão de raios X;
- Propriedades ópticas;
- Superfícies de Fermi.

Os cálculos são um processos *ab initio*, ou seja, é necessário apenas as informações da estrutura do cristal (parâmetro de rede e as posições dos átomos) para que sejam obtidos os resultados. Neste tipo de cálculo, as propriedades são obtidas por meio de minimizações e otimizações feitas de modo auto consistente até se atingir um limite pré determinado.

A execução do programa pode ser separada em quatro etapas: criar um arquivo de entrada, inicialização, processo de auto consistência e calcula das propriedades desejadas. A seguir descrevemos minuciosamente essas etapas.

2.6.1 Criar um arquivo de entrada

O arquivo de entrada ou **case.struct** fornece toda a informação básica sobre a estrutura a ser analisada. Informações como: parâmetro de rede, espécie atômica e posições dos átomos na célula unitária. A seguir apresentamos o exemplo da **case.struct** para o grafeno e explicamos cada linha.

```
1  cul11_grafeno
2  H                      7 156 P3m1
3                      RELA
4  5.197968  5.197968 34.651805 90.000000 90.000000 120.000000
5  ATOM  -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00049508
6                      MULT= 1          ISPLIT= 4
7  Cu                      NPT= 781  RO=0.00001000 RMT= 2.2400  Z: 29.00000
8  LOCAL ROT MATRIX:      1.0000000  0.0000000  0.0000000
9                          0.0000000  1.0000000  0.0000000
10                         0.0000000  0.0000000  1.0000000
   ATOM  -2: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.11483645
   MULT= 1          ISPLIT= 4
   Cu                      NPT= 781  RO=0.00001000 RMT= 2.2400  Z: 29.00000
   LOCAL ROT MATRIX:      1.0000000  0.0000000  0.0000000
                           0.0000000  1.0000000  0.0000000
                           0.0000000  0.0000000  1.0000000
11  6          NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
12  -1 1 0 0.00000000
13  -1 0 0 0.00000000
14  0 0 1 0.00000000
```

Figura 2.4: Arquivo de entrada para o processo de inicialização.

Linha 1: formato (A80)

Nome do arquivo

Linha 2: formato (A4,23X,I3)

As 4 primeiras colunas devem conter o nome da rede. As colunas 28 a 30 contêm a informação do número de átomos não equivalentes na célula unitária. O grupo espacial escreve-se nas colunas 31 a 33 e o resto das colunas são definidas como comentário.

Linha 3: formato (13X,4^a)

Selecionar se o cálculo deve ser relativístico (RELA) ou não relativístico (NREL).

Linha 4: formato (6F10.6)

Os parâmetros da rede (a,b,c) em unidade de Bohr e os ângulos (α , β , γ) em graus.

As linhas 5 a 10 devem ser repetidas de acordo com a quantidade de átomos não equivalentes:

Linha 5: formato (15X,I2,17X,I2)

Contém as posições (x,y,z) do primeiro átomo em coordenadas fracionárias da célula cristalina. Na expressão ATOM -1 o menos no número um significa que não existe uma simetria cúbica.

Linha 6: formato (15X,I2,17X,I2)

O parâmetro MULT identifica os átomos equivalentes para cada tipo de átomo. Deve-se identificar quantos átomos equivalentes ao citado na linha 5 existem na célula unitária. O parâmetro SPLIT determina o tipo de simetria para projetar a carga para cada orbital lm e é determinado automaticamente por um programa chamado SIMMETRY.

Linhas 7: formato (A10,5X,I5,5X,F10.8,5X,F10.5,5X,F5.2)

Identifica a espécie do átomo na respectiva posição e qual é o seu número atômico.

Linhas 8-10: formato (20X,3F10.7)

Matrix de rotação.

Linha 11: formato (I4)

Número de operações de simetria do grupo espacial

Linha 12-14: formato (I8)

Matriz que representa a operação de simetria. Para cada operação de simetria a sua matriz correspondente.

2.6.2 Inicialização

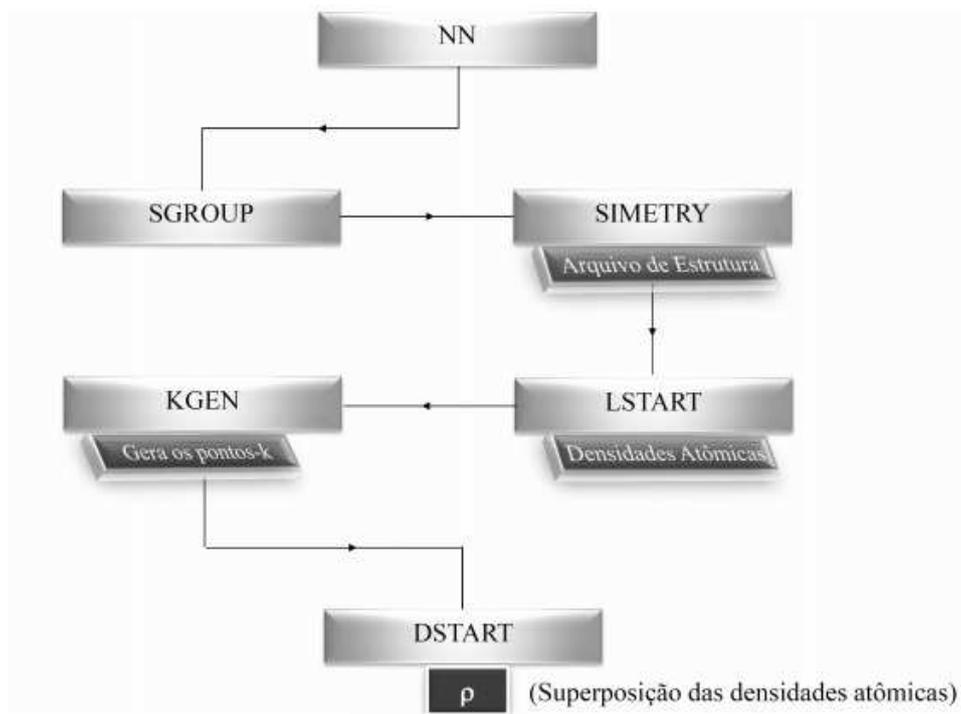


Figura 2.5: *Script* do processo de inicialização.

Nesta etapa é utilizado o *script* **init_lapw**, responsável por gerar os arquivos de saída para o processo de auto consistência. Na Fig. 2.5 temos a sequência de programas que é utilizada no **init_lapw** e a seguir descrevemos cada um:

NN (distância dos vizinhos mais próximos):

Especifica as posições na célula unitária, calcula a distância de todos os vizinhos mais próximo. Caso ocorra uma sobreposição de esferas é mostrado uma mensagem de erro na tela.

SGROUP:

Utiliza informações do **case.struct** e determina o espaço de grupo e todos os pontos não equivalente.

SYMMETRY:

Com informações das posições atômicas e tipo de rede cristalina, contidos no **case.struct**, gera as operações de simetria do grupo espacial, determina o grupo pontual

dos sítios atômicos e determina as matrizes de rotação locais.

LSTART:

Gera a densidade atômica que é utilizada do **DSTART** para gerar a densidade inicial que é arquivo de entrada para todo o processo de auto consistência. E também cria o potencial atômico e a opcionalmente a densidade de valência.

KGEN:

Gera os k-pontos na primeira zona irreduzível de Brillouin, para isso é utilizado a integração do tetraedro (BLÖCHL; JEPSEN; ANDERSEN, 1994).

DSTART (superposição da densidade atômica):

Gera uma densidade eletrônica cristalina inicial, por superposição das densidades eletrônicas atômicas obtidas em LSTART, para o processo auto consistente que será iniciado. Se for necessário desenvolver um cálculo com spin polarizado, este programa será executado separadamente para a densidade de carga com spins up e spins down.

2.6.3 processo de auto consistência

Com todos os arquivos de saída criado pelo *script* **init_lapw** é dado início ao processo de auto consistência através do comando **run_lapw** ou **runsp_lapw** para o caso de spin polarizado. O esquema desse processo é mostrado na Fig. 2.7.

Ao final, quando o processo atinge a convergência temos a descrição quântica completa do cristal. E para obter algum resultado de propriedade basta utilizar uma lista de *script* que o programa oferece. Por fim, para mais dúvidas sobre o WIEN2k é indicado a leitura do manual (WIEN2K,).

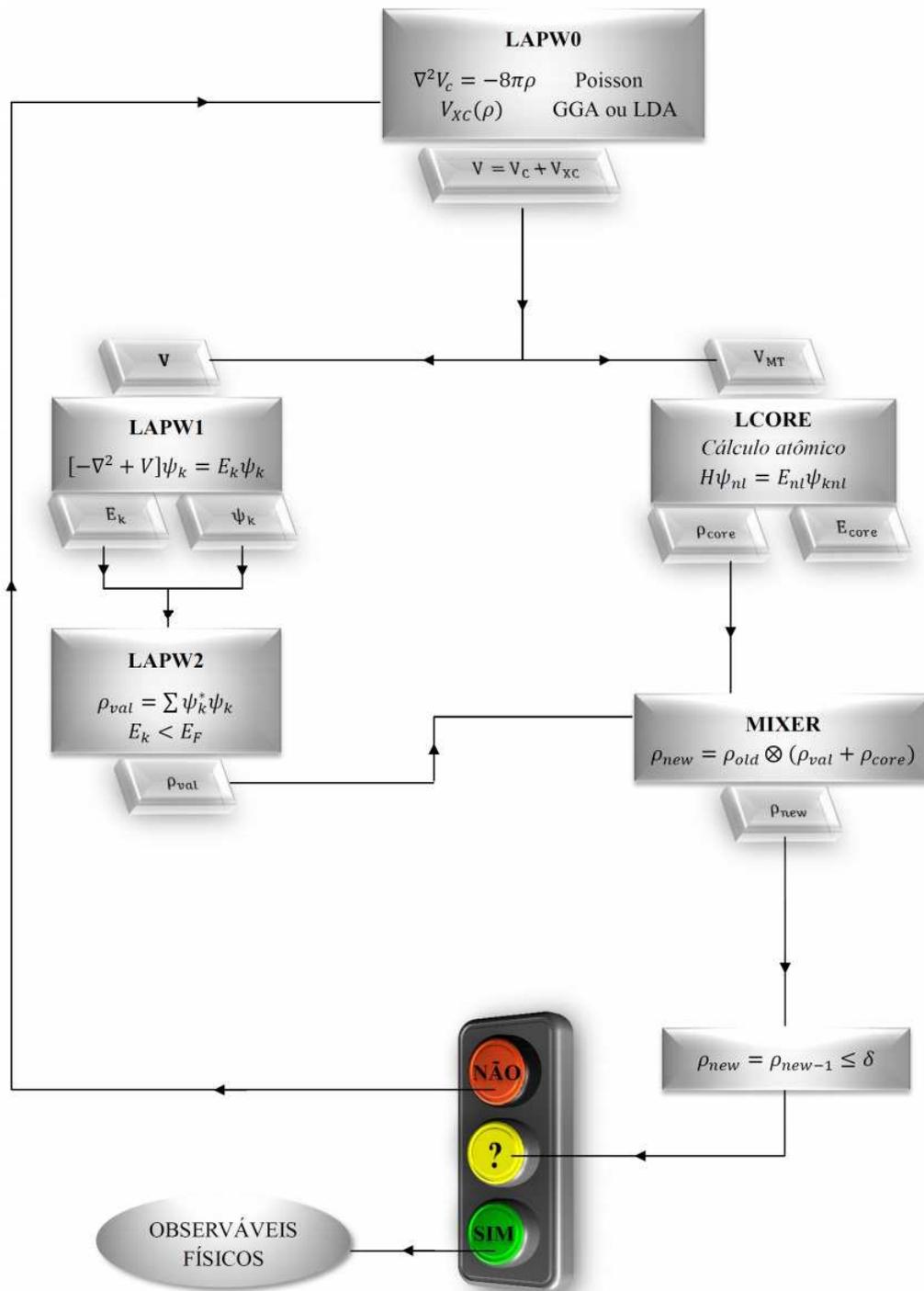


Figura 2.6: Processo de auto consistência

2.7 Phonopy

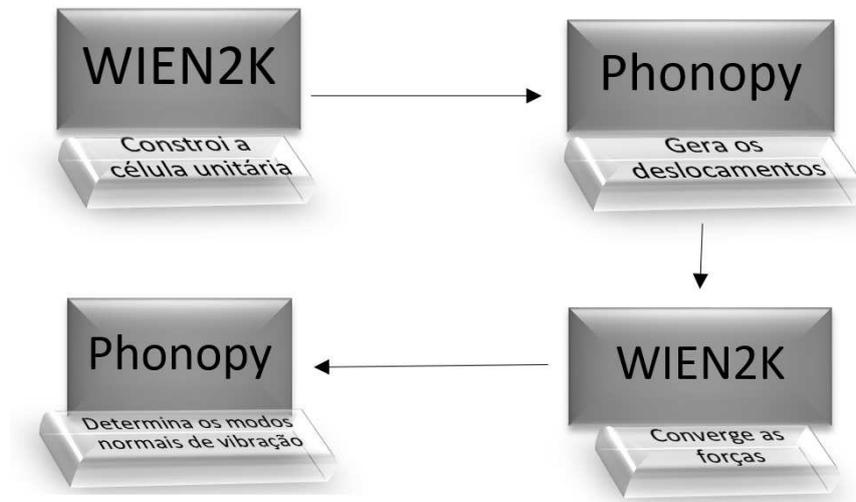


Figura 2.7: Esquema para determinar os modos normais de vibração.

O Phonopy (TOGO; OBA; TANAKA, 2008) é uma ferramenta computacional que, a partir de uma estrutura relaxada, constrói um conjunto de super células com alguns átomos deslocados das suas posições de equilíbrio. Os arquivos de saída do phonopy são utilizados por diferentes métodos (WIEN2k, VASP e entre outros) e esses métodos fazem o processo de auto consistência. Com as forças convergidas e os conjuntos case-*nnn*.scf (a quantidade de ficheiros vai depender da estrutura estudada) gerados, o programa calcula as constantes de força numa aproximação harmônica e permite obter algumas propriedades, como, por exemplo:

- Densidade de estados;
- Estrutura de bandas;
- Propriedades térmicas;
- Fônons;
- Velocidade de grupo.

2.7.1 Técnica dos fônons congelados

O cálculo da dispersão dos fônons pode ser realizado através de dois métodos: a técnica dos fônons congelados (do inglês, Frozen-phonon technique) ou a teoria da

perturbação do funcional da densidade (DFPT do inglês, Density Functional Perturbation Theory).

Nesse trabalho, como o código WIEN2k não disponibiliza uma extensão DFPT, foi necessário optar pelo primeiro método, técnica dos fônons congelados (PARLINSKI, 2011). As forças $F_i(n, \mu)$ que atuam sobre um conjunto de átomos que estão deslocados $U_j(m, v)$ das suas posições de equilíbrio estão, na aproximação harmônica, relacionadas com as constantes de força $\Phi_{i,j}(n, \mu, m, v)$ através de

$$F_i(n, \mu) = - \sum_m \Phi_{i,j}(n, \mu, m, v) U_j(m, v) . \quad (2.51)$$

Com WIEN2k é determinado as forças que acham sobre os átomos e como é conhecido os deslocamentos é possível calcular as constantes de força. A matriz dinâmica é definida por

$$D(\vec{k}, \mu, v) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_v}} \sum_m \Phi_{i,j}(O, \mu; m, v) e^{-2\pi i k [R(0,\mu) - R(m,v)]}, \quad (2.52)$$

onde $M_\mu M_v$ são as massas atômicas, \vec{k} é o vetor de onda, n é o índice da célula primitiva e μ o índice do átomo.

Logo, podemos calcular as vibrações da rede diagonalizando a matriz dinâmica

$$\omega^2(k, j) e(k, j) = D(k) e(k, j) , \quad (2.53)$$

onde $e(k,j)$ é o autovetor e ω é a frequência do fônon.

Capítulo 3

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento não elástico da radiação eletromagnética devido à vibração dos átomos em moléculas ou estruturas cristalinas. Com o desenvolvimento dos lasers e detectores essa técnica se tornou uma importante ferramenta de pesquisa e análise que pode ser usada em diversas áreas da ciência, por exemplo, na Biologia para estudar o DNA, na Química identifica as ligações que ocorrem entre os átomos de uma molécula e na Física da Matéria Condensada para estudar materiais cristalinos obtendo informação sobre a densidade de estados, simetria e frequência dos fônons.

Quando uma radiação eletromagnética incide sobre uma amostra a interação desta com a matéria pode acontecer de três maneiras (classicamente): reflexão, difração e espalhamento. Na investigação do espalhamento, Raman observou que apenas uma pequena parcela (0,0001%) dos feixes espalhados são detectados com um comprimento de onda diferente dos incidentes. Esta diferença se deve ao fato de que numa estrutura seja ela cristalina ou molecular, os átomos se mantêm próximos devido as ligações que ocorre, quando a radiação atravessa o espaço da amostra induz a uma polarização dependente do tempo que conduz ao espalhamento da radiação com um comprimento de onda diferente - espalhamento não elástico. Esta é uma característica intrínseca da matéria e não depende do comprimento de onda da radiação incidente.

3.1 Fundamentos do espalhamento da radiação

Quando uma amostra é irradiada com luz monocromática o fenômeno do espalhamento pode ocorrer de duas maneiras: elástico ou inelástico. O espalhamento elástico acontece quando o fóton emitido, resultante da interação com a amostra mantém a

mesma frequência do fóton incidente, que é denominado espalhamento *Rayleigh*. No espalhamento inelástico o fóton emitido têm uma frequência diferente do incidente.

O espalhamento inelástico pode ocorrer de duas formas: espalhamento *Stokes*, quando o feixe espalhado tem uma frequência menor que do feixe incidente, ou seja, parte da energia do feixe incidente é cedida em forma de calor para a amostra. Ou espalhamento *anti-Stokes*, quando a molécula já se encontra termicamente ativada, isto é, não está no estado vibracional fundamental, então o fóton incidente recebe energia da amostra espalhando um feixe com uma frequência maior.

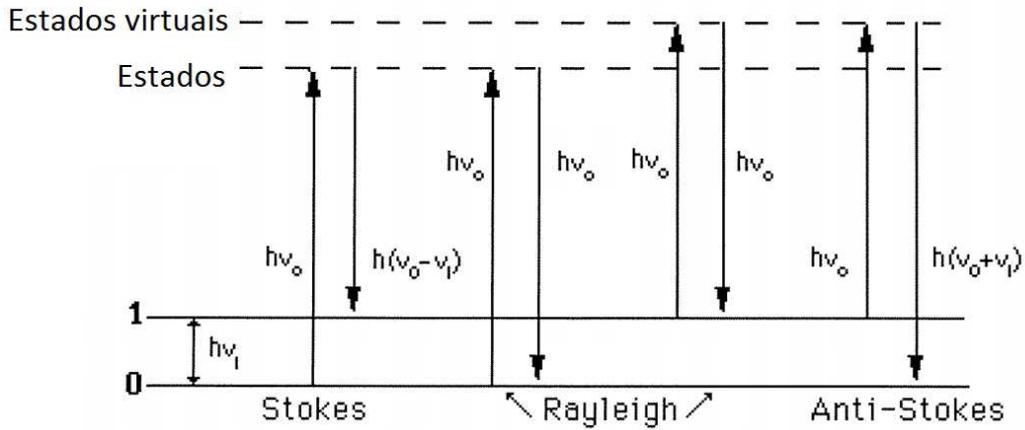


Figura 3.1: Mecanismo do processo de espalhamento Raman aplicado à interação da radiação com uma molécula.

3.1.1 Abordagem semiclássica do espalhamento Raman

Consideremos um meio isotrópico, dielétrico e com suscetibilidade χ . Uma onda eletromagnética plana percorre esse meio e sua componente elétrica é descrita na forma:

$$E(\vec{r}, t) = E_i(\vec{k}_l, \omega_i) \cos(\vec{k}_l \cdot \vec{r} - \omega_i t) . \quad (3.1)$$

Induzindo o meio a uma polarização

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}_i(\vec{k}_l, \omega_i) \cos(\vec{k}_l \cdot \vec{r} - \omega_i t) , \quad (3.2)$$

com mesmo número de onda e frequência, onde a amplitude está associada à suscetibilidade:

$$\vec{P}_i(\vec{k}_l, \omega_i) = \chi(\vec{k}_l, \omega_i) E_i(\vec{k}_l, \omega_i) . \quad (3.3)$$

Qualquer meio material a uma temperatura T apresenta atividade térmica e tem associado modos normal de vibração. Considera-se que o deslocamento atômico associado a um dado modo de vibração, de frequência Ω_o e vetor de onda \vec{q}_l , é descrito por uma onda plana do tipo:

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}_l, \Omega_o) \cos(\vec{q}_l \cdot \vec{r} - \Omega_o t) . \quad (3.4)$$

Quando os deslocamentos na rede são muito inferiores ao parâmetro da rede, podemos realizar uma expansão em série de Taylor na suscetibilidade:

$$\chi(\vec{k}_i, \Omega, \vec{Q}) = \chi_o + \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_o \vec{Q}(\vec{r}, t) . \quad (3.5)$$

E substituindo (3.5) na (3.2), temos:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}_o(\vec{k}_l, \omega) + \vec{P}_{ind}(\vec{k}_l, \omega, \vec{Q}) \quad (3.6)$$

Na Eq. (3.6) o primeiro termo da direita representação a suscetibilidade de equilíbrio do meio, o segundo termo é o vetor polarização que vibra em fase com a radiação incidente, que corresponde à polarização induzida pela vibração da rede que pode ser expressa como:

$$\vec{P}_{ind}(\vec{k}_l, \omega_i, \vec{Q}) = \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_o \vec{Q}_i E_i \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \Omega - \omega t) \cos(\vec{k}_l \cdot \vec{r} - \omega_i t) , \quad (3.7)$$

através de uma identidade trigonométrica podemos escrever a Eq. (3.7) como

$$\begin{aligned} \vec{P}_{ind}(\vec{k}_l, \omega_i, \vec{Q}) = \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_o \frac{\vec{Q}_i E_i}{2} \{ \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}_l) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \Omega_o)t] \\ + \cos[(\vec{k}_l - \vec{q}_l) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \Omega_o)t] \} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Então, notamos pela Eq. (3.6) que o primeiro termo do vetor de polarização tem associado o mesmo vetor de onda e frequência da radiação incidente, correspondendo ao espalhamento *Rayleigh*. Já o segundo termo, correspondente ao vetor de polarização induzida, quando reescrito a Eq. (3.6), evidência as componentes com frequência $\omega_i - \Omega_o$ e $\omega_i + \Omega_o$ corresponde ao espalhamento inelástico e às linhas *Stokes* e *anti-Stokes* (CORREIA, 2005).

3.2 Componentes do equipamento

Para obter os espectros Raman nós trabalhamos com o equipamento LabRaman Horiba, HR800 UV (HOBIRA JOBIN YVON, 2013) . Ele é composto basicamente por um computador, fonte de luz, detector, espelhos, filtros e lentes. Na Fig. (3.2) tem um esquema simplificado típico de um espectrômetro Raman que opera em geometria de retroespalhamento. Para as medições foi utilizado uma radiação de uma fonte monocromática, a linha 532 nm de um laser de estado sólido. O processo para obter os espectros consiste em emitir o laser sobre as amostras e coletas os feixes espalhados com uma frequência diferente do incidente.

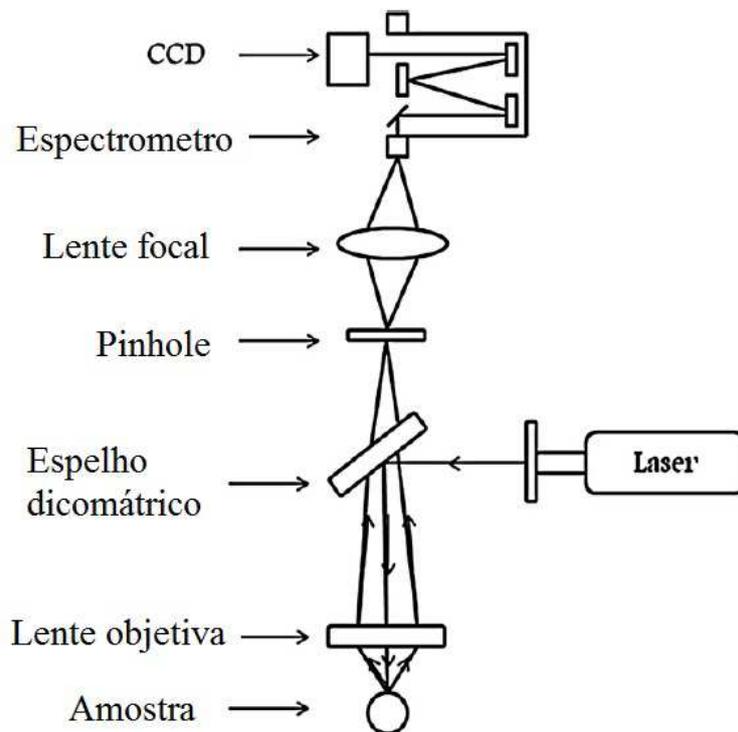


Figura 3.2: Representação esquemática de um espectrômetro Raman.

3.3 Caracterização da fase de Grafeno nas amostras depositadas sobre substratos de Cu e Si

3.3.1 Detalhes experimentais

O equipamento foi calibrado, usando como referência uma amostra de diamante que apresenta uma banda de Raman estreita a $1333,3 \text{ cm}^{-1}$ e com uma lâmpada de ArHg coletando os espectros em posições fixas da rede de difração (*grating*) em 1332 , 1580 e 2700 cm^{-1} .

O estudo envolve um conjunto de quatro amostras que contém grafeno: duas depositadas em Si e Cu e as outras também em Cu e Si mas que foram mergulhadas numa solução de radioisótopos de Hg. O objetivo é usar a espectroscopia Raman para avaliar quais modificações ocorrem no grafeno quando mergulhado numa solução de um radioisótopo de mercúrio (Hg) e o modo como o substrato influencia essas modificações.

3.3.2 Resultados experimentais

O espectro Raman característico do grafeno (KOH; FOONG; CHUA, 2012), apresenta as designadas banda G (1582 cm^{-1}) e 2D (2700 cm^{-1}) para uma excitação de 2.41 eV (COSTA et al., 2012). Uma mono camada do grafeno apresenta a banda 2D simétrica, e quando ajustada a um Lorentziana tem uma largura a meia altura no máximo de intensidade (Full Width at Half Maximun - FWHM) de 25 cm^{-1} . Como na literatura a banda 2D é também identificada como G' no grafeno, usaremos a notação $2D(G')$.

A banda G corresponde a fônons de simetria E_{2g} do centro de zona de Brillouin (Γ), por isso a sua frequência é independente da energia de excitação.

A banda $2D(G')$, tem origem em processos de Raman de ressonância dupla (DR) (MAFRA et al., 2007; CASIRAGHI et al., 2007). Os processos DR são evocados para explicar dois mecanismos:

- a excitação de fônons com $q \neq 0$ devido à presença de defeitos, que é proibido numa amostra cristalina sem defeitos;
- excitação de dois fônons com momentos de sinais opostos $-q$ e $+q$, que é designado de processo a dois fônons e pode ser observados mesmos em amostras cristalinas

sem defeitos uma vez que o momento é conservado e dá origem a bandas $2D$ intensas.

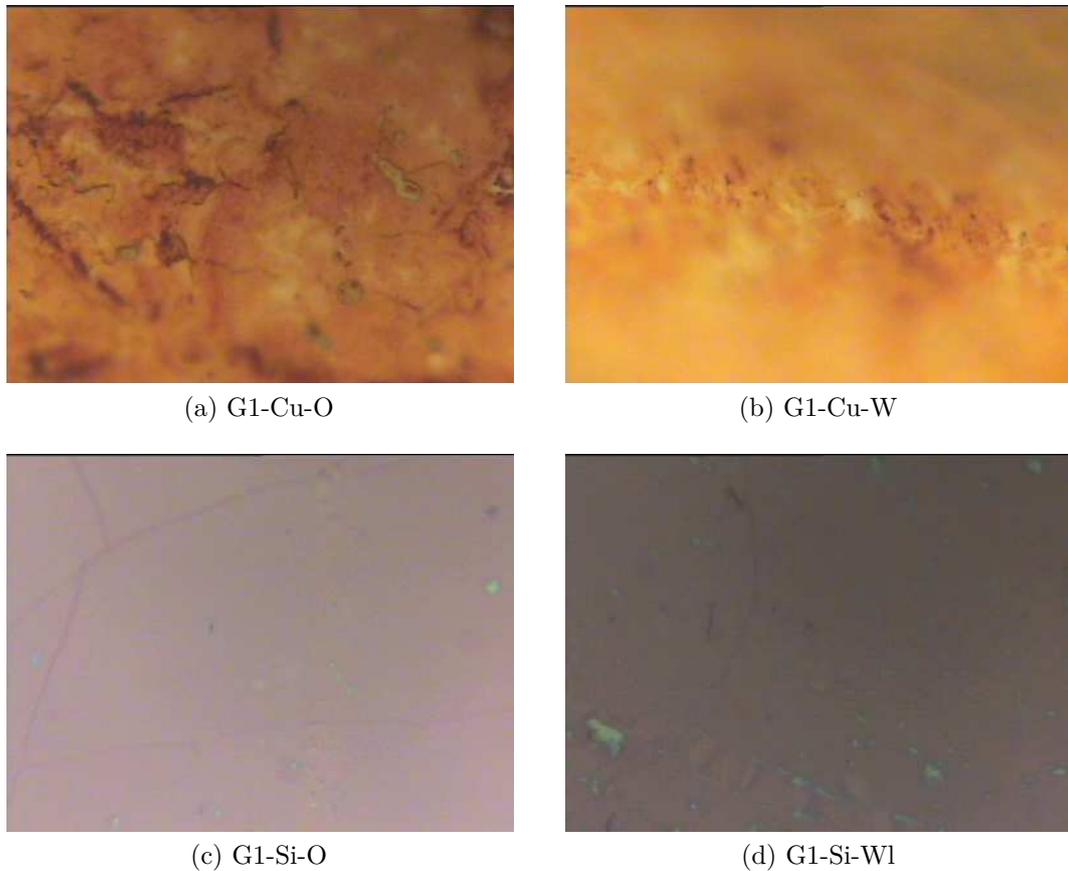


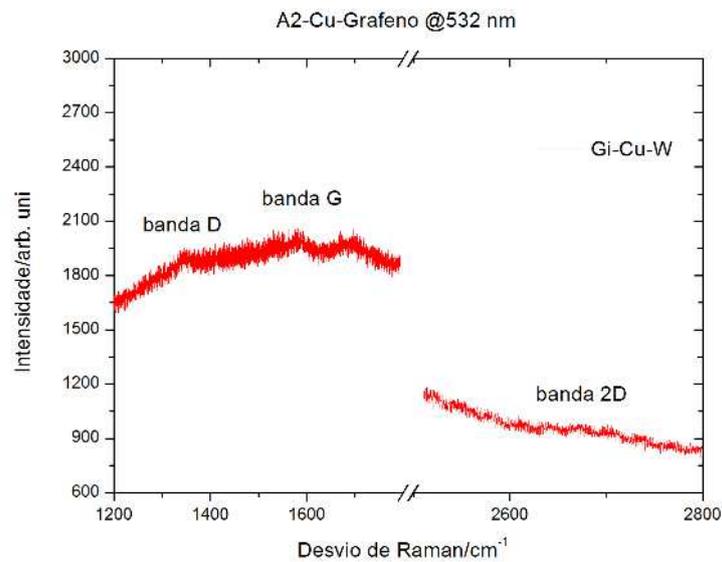
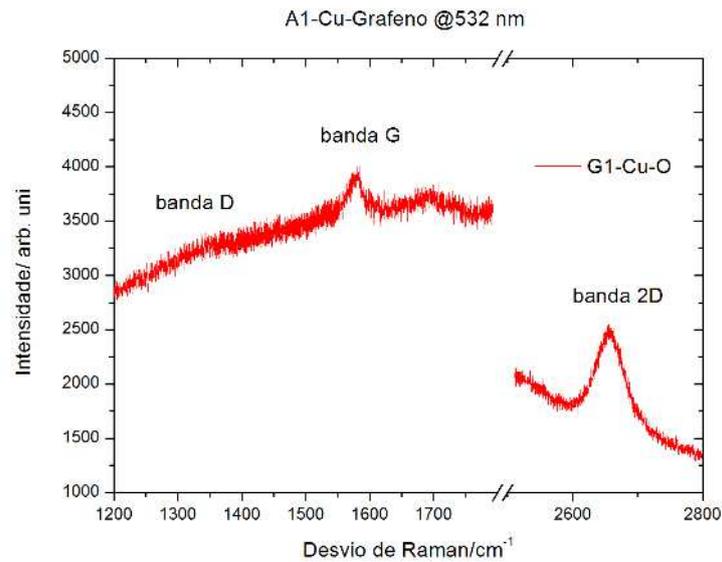
Figura 3.3: Fotos tiradas pelo microscópio ótico: (a) amostra grafeno transferido no cobre (G1-Cu-O) e (b) amostra grafeno transferido no cobre mergulhado no radioisótopo de Hg (G1-Cu-W). (c) amostra grafeno transferido no silício (G1-Si-O) e (d) amostra grafeno transferido no silício mergulhado no radioisótopo de Hg (G1-Si-W).

A Banda $2D$ só é observada na grafite induzida de defeitos, e tem associada a banda D (1350 cm^{-1}) intensa. No caso do grafeno a banda $2D$ é observada mesmo na ausência da banda D . Como está associada a processos DR, a frequência à qual é observada depende da energia de excitação, verificou-se que em substratos de Cu existe uma relação linear entre a frequência da banda $2D(G')$ e a energia de excitação na região do visível (COSTA et al., 2012). À medida que é aumentada a energia de excitação do laser a banda se desloca para maiores valores de frequência (maiores desvios Raman/ cm^{-1}) e também ocorre uma mudança na relação intensidades I_{2D}/I_G .

A Fig. (3.3) mostra as fotos tiradas pelo microscópio ótico utilizando uma objetiva de 100x, podem ser percebido umas linhas que delimitam os flocos de grafeno. As Fig. (3.3a) e (3.3b) são referentes às amostras de grafeno transferido sobre o cobre.

Na Fig. (3.3b) não é obtido um bom foco devido à curvatura da superfície da amostra. As Fig. (3.3c) e (3.3d) são imagens das amostras de grafeno transferido sobre o silício.

A Fig (??) mostra os espectros Raman coletados numa dada região das diferentes amostras. Os espectros cobrem a região entre $1200-1800\text{ cm}^{-1}$ e $2500-2800\text{ cm}^{-1}$, contendo contribuições de espalhamento de primeira (1343 cm^{-1} -Banda-*D* e 1587 cm^{-1} -Banda-*G*) e segunda ordem (2680 cm^{-1} - Banda-*2D*), dependendo das amostras.



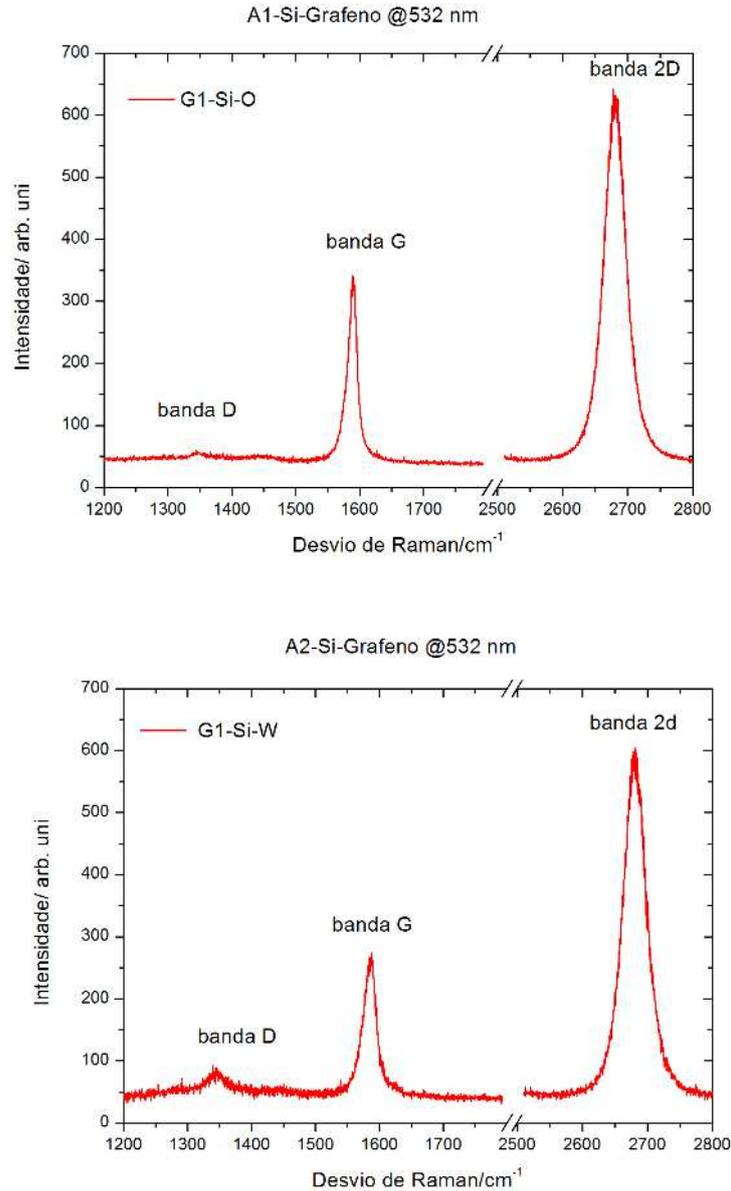


Figura 3.4: Espectros Raman : (a) amostra grafeno transferido no cobre (G1-Cu-O), (b) amostra grafeno transferido no cobre mergulhado no radioisótopo de Hg (G1-Cu-W), (c) amostra grafeno transferido no silício (G1-Si-O) e (d) amostra grafeno transferido no silício mergulhado no radioisótopo de Hg (G1-Si-W).

Os espectros Raman das amostras de grafeno transferido sobre o Cu, Fig. (3.8a) e (3.8b), apresentam um sinal de fundo intenso, o qual corresponde a luminescência do Cu, cujo máximo é a 600nm (MOORADIAN, 1969) . O fenômeno com transição radiativa que está na origem deste fundo luminescente está relacionado com a relaxação dos elétrons do estado da banda de condução, abaixo da energia de Fermi para os estados de maior energia da banda *D* (COSTA et al., 2012). Apesar do fundo luminescente ser elevado, é possível identificar bandas de Raman cujos máximos, a aproximadamente em

1343, 1581 e 2656 cm^{-1} são atribuídas respectivamente às bandas D , G e $2D$. No caso das amostras de grafeno em Si a relação sinal/ruído é excelente e o sinal de fundo é horizontal com as bandas de Raman D , G e $2D(G')$ são bem visíveis.

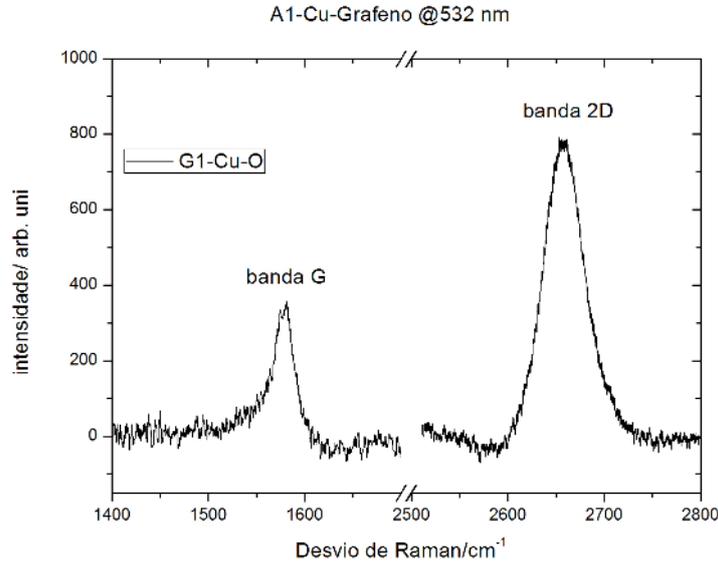


Figura 3.5: Espectro Raman do grafeno sobre o cobre depois do fundo ser subtraído.

Os espectros experimentais foram analisados, no sentido de quantificar o número de camadas e a qualidade cristalina do grafeno. Aos espectros Raman da amostra G1-Cu-O foi ajustada uma linha de base de forma a remover a contribuição da banda de fotoluminescência do Cu. Foi ainda aplicado um filtro (*smoothing*) para remover o ruído do espectro. Na Fig. (3.5) é apresentada a região espectral das banda G e $2D(G')$ após este processo, para a amostra G1-Cu-O.

Os resultados experimentais das amostras grafeno em Si, nestas condições de excitação, apresentam uma banda $2D(G')$ simétrica indicando poder tratar-se de uma mono camada de grafeno. Contudo, comparando a frequência experimental da banda G com o valor esperado dado pela relação empírica de (GUPTA et al., 2006) vemos que é mais elevada, ainda que o valor da FWHM esteja dentro dos valores típicos encontrados para a banda G (16 cm^{-1}) no caso da amostra G1-O-Si, em determinadas regiões da amostra. Acontece que a banda $2D(G')$, apresenta uma FWHM que é quase o dobro dos valores de referência (25 cm^{-1}) (CASIRAGHI et al., 2007) (ver tabela I). Já no caso da amostra de grafeno em Cu, a frequência da banda G está nos valores esperados para uma mono camada de grafeno (LI et al., 2009), mas as larguras a meia altura da banda G e da banda $2D(G')$ são ambas elevadas em comparação com valores

publicados (COSTA et al., 2012). Valores de 50 cm^{-1} para FWHM da banda $2D(G')$ são geralmente medidos em grafite turbostrática (MAFRA et al., 2007).

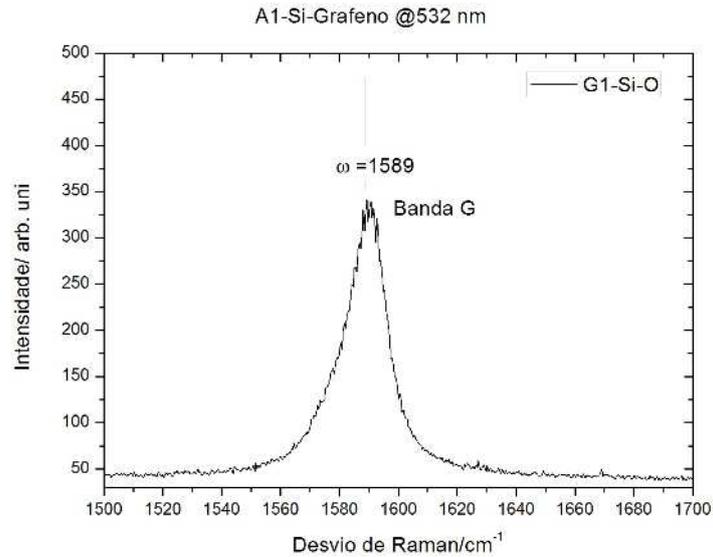
Localização espectral das bandas Raman e respectivas FWHM						
Amostras	Banda D		Banda G		Banda $2D$	
	$\omega_{m\acute{a}ximo}$ $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$	FWHM $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{m\acute{a}ximo}$ $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$	FWHM $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{m\acute{a}ximo}$ $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$	FWHM $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$
G1-Cu-O	1340	89	1577	24	2658	47
G1-Si-O	1351	56	1589	16	2681	38
G1-Si-W	1346	47	1585	23	2681	40

Tabela 3.1

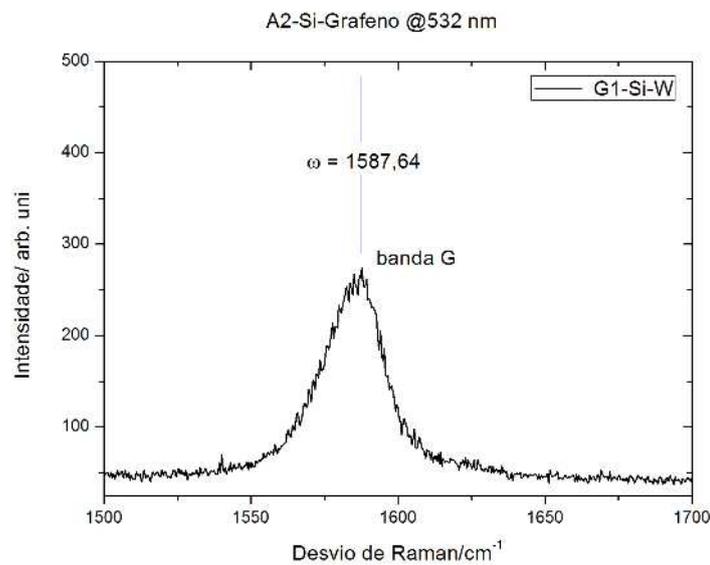
No trabalho de (CASIRAGHI et al., 2007) é discutida a influência das impurezas carregadas na FWHM, frequência e relação de intensidade das bandas D , G e $2D(G')$ e onde se mostra que, mesmo nas situações em que a banda D não é observada, i.e, baixa densidade de defeitos, existe uma enorme variação nos parâmetros de Raman, dependendo da dopagem, mesmo em amostras não intencionalmente dopadas. Estes autores concluem que isso se deve à heterogeneidade na distribuição de impurezas carregadas, as quais podem estar relacionadas com o substrato, com o processamento e manipulação das amostras. Este aspecto é particularmente relevante quando recorremos a determinadas expressões empíricas que se encontram publicadas, que usam a frequência da banda G e ou as intensidades relativas I_{2D}/I_G (GUPTA et al., 2006) (GRAF et al., 2007), para estabelecer o número de camadas de grafeno.

Na Fig. (3.6), comparam-se os valores da frequência da banda G para a amostra G1-Si-O e G1-Si-W com o esperado usando a relação empírica obtida por (GUPTA et al., 2006).

Para averiguar o grau de heterogeneidade das amostras, foram medidos espectros em regiões diferentes das amostras. Na Fig. (3.7), mostram-se os espectros de Raman medidos em duas regiões diferentes da amostra de grafeno em Si. Os resultados experimentais indicam que as bandas observadas e a respetiva relação de intensidades dependem da região da amostra que está a ser analisada. É ainda de notar que são detetadas as bandas D' (1600 cm^{-1}), G^* (2450 cm^{-1}) e $2G'$ (3248 cm^{-1}). As bandas D' e G^* são atribuídas também a processos de espalhamento de dupla ressonância (FERRARI et al., 2006; MAFRA et al., 2007), que podem ser induzidos por defeitos.



(a)



(b)

Figura 3.6: Espalhamento Raman de primeira ordem, banda *G* para as duas amostras de silício.

Estes resultados tornam difícil a utilização direta da relação entre a frequência da banda *G* e o número de camadas. Também é evidente não ser possível estabelecer uma relação direta entre os parâmetros de Raman e a presença do radioisótopo de Hg, no caso do grafeno em Si.

Como a banda *2D*, apresenta uma FWHM superior aos valores publicados na literatura, em condições idênticas da energia de excitação (COSTA et al., 2012), foi feita uma tentativa de ajuste a duas componentes. Na Fig (3.8) mostra-se o ajuste do perfil

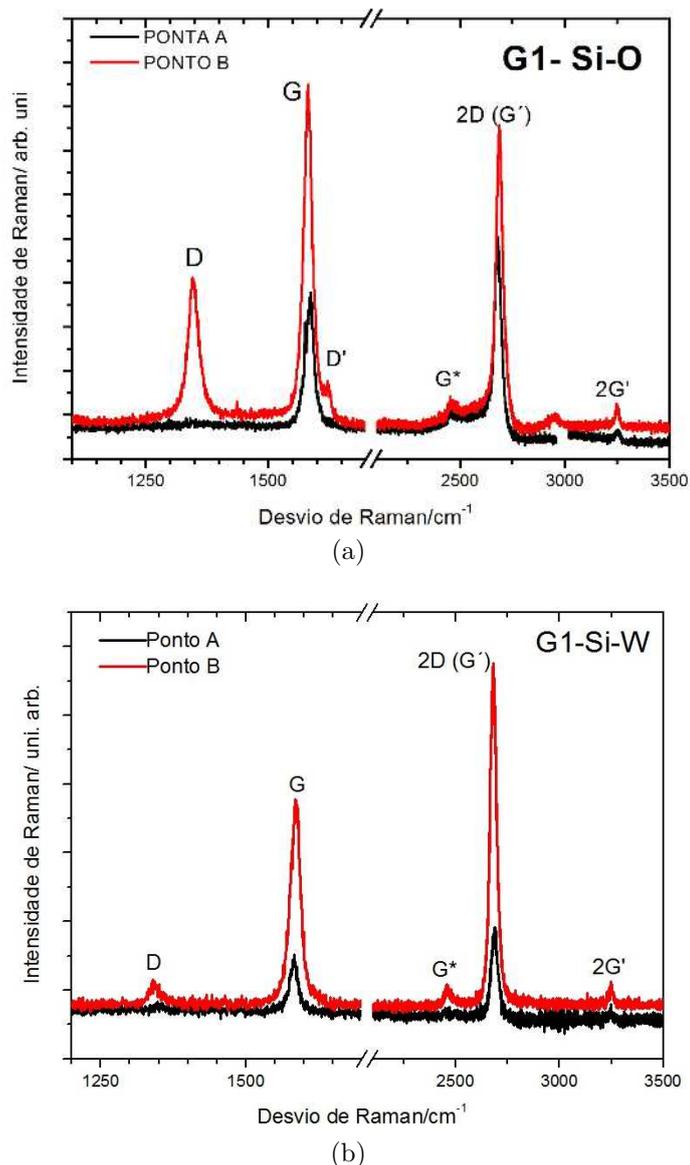


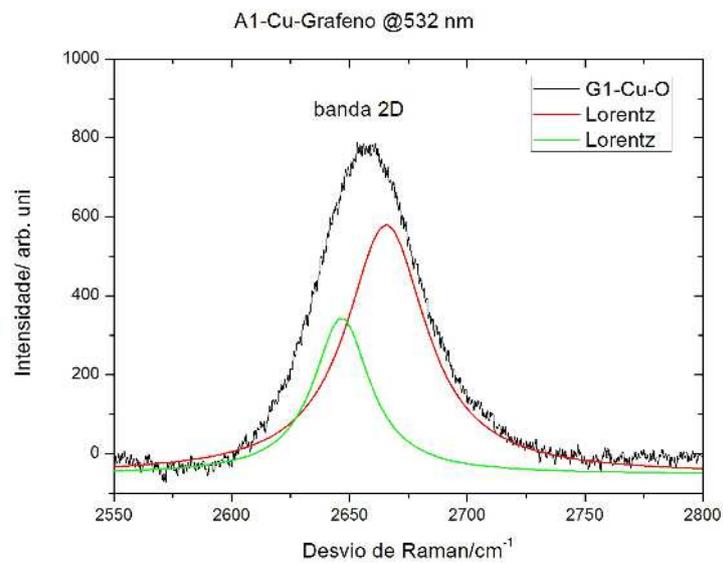
Figura 3.7: Mapeamento das amostras de grafeno em substrato de silício: a) antes e b) depois da imersão em solução do radioisótopo de Hg.

da banda $2D(G')$ a duas componentes, $2D^-$ e $2D^+$, com um dos picos com FWHM 29 cm^{-1} . A existência destas duas componentes é discutido por (VENEZUELA; LAZZERI; MAURI, 2011) como estando relacionada com fônons ao longo da direção $KM(D^-)$ e $KT(D^+)$.

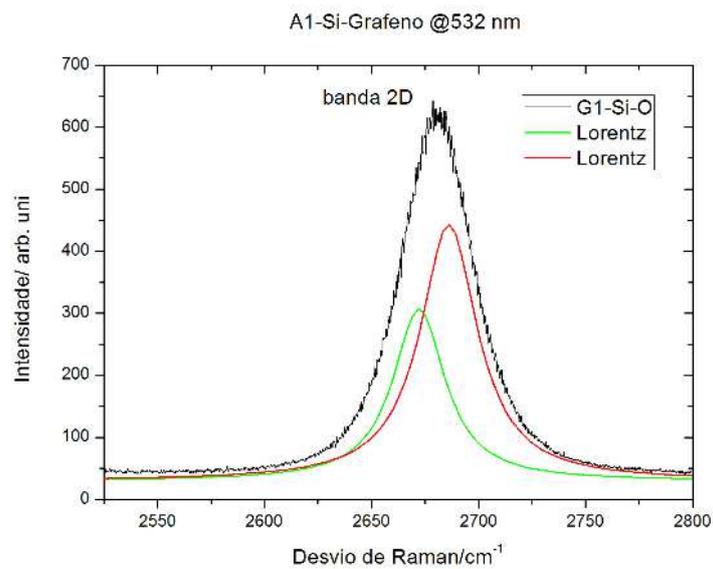
Em jeito de síntese mostrou-se que as amostras são heterogêneas e que nestas condições é difícil quantificar, inequivocamente, o número de camadas de grafeno presentes, recorrendo às relações empíricas publicadas na literatura. No entanto dada a simetria da banda $2D(G')$ consideramos que são os defeitos estruturais e a presença de impurezas os responsáveis pelo alargamento das bandas G e $2D(G')$.

Localização espectral das bandas de Raman $2D^-$ e $2D^+$ e respectivas FWHM				
Amostras	Banda $2D^-$		Banda $2D^+$	
	$\omega_{m\acute{a}ximo}$ $\pm 0,65 \text{ cm}^{-1}$	FWHM $\pm 0,65 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{m\acute{a}ximo}$ $\pm 0,65 \text{ cm}^{-1}$	FWHM $\pm 0,65 \text{ cm}^{-1}$
G1-Cu-O	2647	29	2666	41
G1-Si-O	2672	29	2686	32
G1-Si-W	2671	29	2685	37

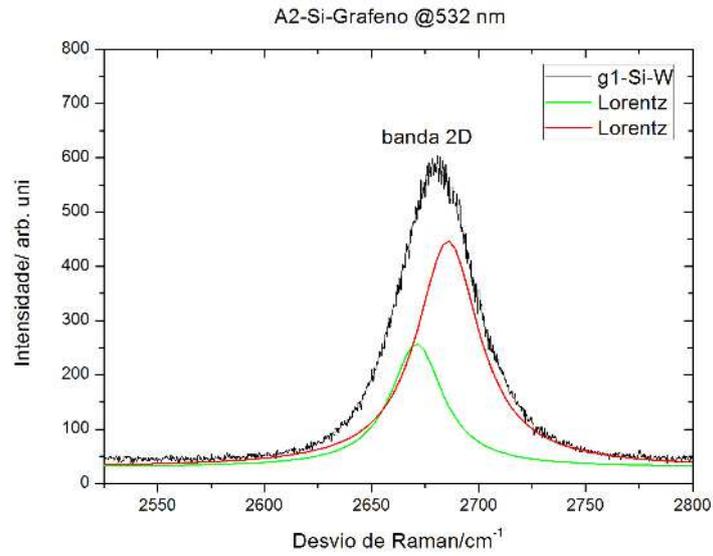
Tabela 3.2



(a) G1-Cu-O



(b) G1-Cu-W



(c) G1-Si-W1

Figura 3.8: Resultados dos ajustes da banda 2D(G') a duas componentes. (a) amostra de cobre, (b) e (c) amostras de silício.

Capítulo 4

Grafeno

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono com a forma de uma rede bidimensional com a espessura de um átomo. Com átomos ligados entre si com hibridização sp^2 que forma a estrutura hexagonal (veja Fig. (4.1)). Este material vem sendo estudado desde 2004, quando André Geim e Konstantin Novoselov conseguiram identificar o grafeno, através de micro-esfoliação mecânica da grafite (NOVOSELOV et al., 2004). O que valeu o prêmio nobel de Física de 2010.

Tanta motivação para estudar o grafeno, é devido as peculiares propriedades que apresenta, por exemplo, foi demonstrado que os elétrons se comportam como partículas sem massa ao longo da rede, o que gerou grande interesse dos cientistas. Também por ser um material que pode alterar suas propriedades de semimetal para metálico ou semiconductor quando interage com outros elementos.

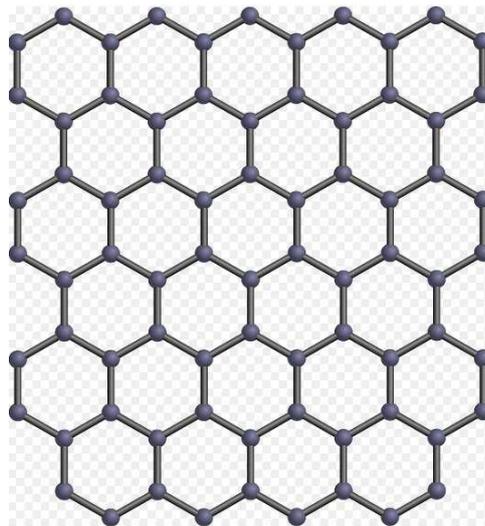


Figura 4.1: grafeno

4.1 Estrutura Cristalina e Eletrônica

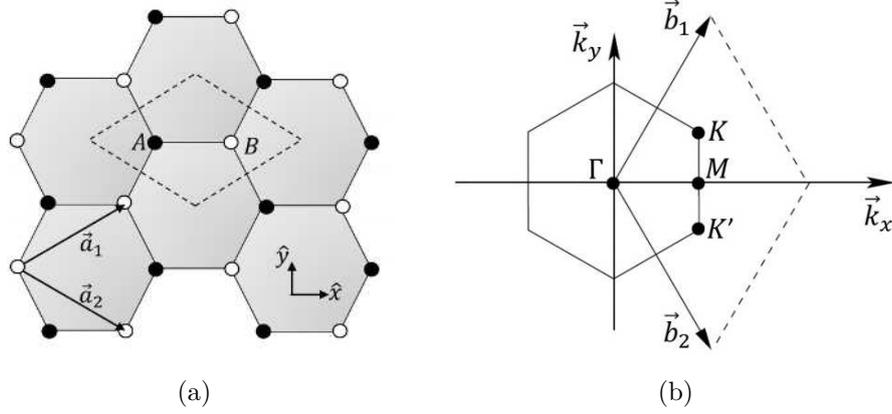


Figura 4.2: (a) Estrutura cristalina do grafeno. (b) Primeira zona de Brillouin do espaço recíproco do grafeno.

A estrutura do grafeno é uma rede de Bravais triangular com dois átomos não equivalentes por célula unitária. A distância interatômica entre os átomos de carbono é $a = 1,42 \text{ \AA}$, veja Fig (4.2a). Os vetores da rede unitária são dados por:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) ,$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) . \quad (4.1)$$

E os vetores da rede recíproca, são dados por:

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

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right) . \quad (4.2)$$

Com isso, a primeira zona de Brillouin fica definida como um hexágono, onde K , M e Γ são os pontos de alta simetria (Fig 4.2b).

Os átomos de carbono são ligados através de ligações covalentes, três ligações σ hibridizados devido a configuração sp^2 e outra ligação π , perpendicular ao plano do grafeno que não participa da ligação covalente devido ao orbital $2p_z$.

Para calcular as propriedades do grafeno utilizamos um esquema de supercélulas, com os parâmetros $RK_{max} = 7.0$ e para a integração no espaço recíproco aplicamos o método do tetraedro na parte irreduzível da primeira zona de Brillouin usando 15000

pontos na primeira zona de Brillouin.

4.2 Densidade de Estados

A densidade de estados (DOS) representa o número de estados por intervalo de energia e nos fornece informações sobre a condutividade elétrica dos materiais. Neste contexto, aparece a energia de Fermi (E_F) que é a energia do nível mais alto ocupado pelo sistema no estado fundamental.

Na Fig (4.3), é apresentado o DOS total e projetado nas bandas s e p de um átomo de carbono da célula unitária do grafeno. Na energia de Fermi é encontrado uma DOS zero, caracterizando um semicondutor de gap *nulo*. O orbital p é o que mais contribui para o DOS em torno da energia de Fermi, enquanto o orbital s tem mais contribuição em torno de -20 à -14 eV.

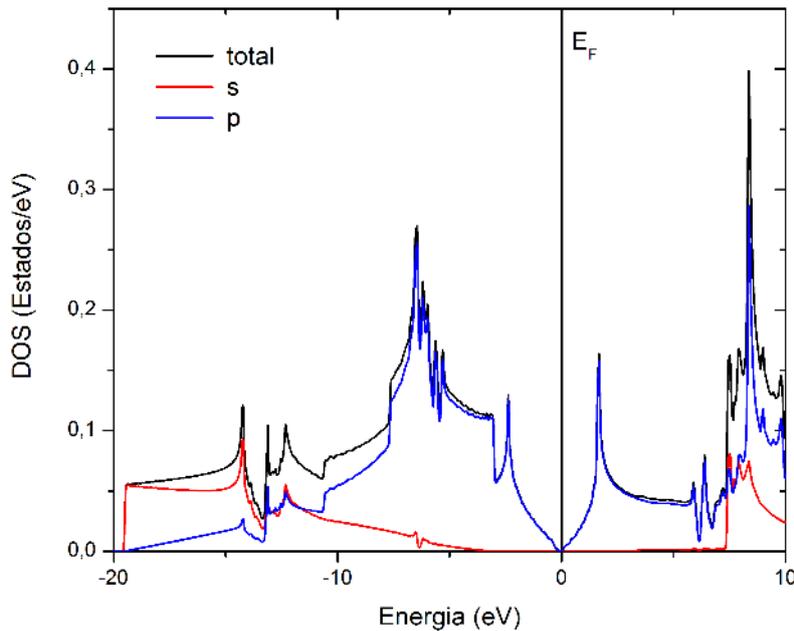


Figura 4.3: DOS projetado do carbono, onde a linha preta é o DOS total projetado de um átomo de carbono, o vermelho o DOS projetado do orbital s e o azul do orbital p .

Na Fig (4.4), é mostrado as contribuições dos orbitais $p_x + p_y$ e p_z . O que confirma que as ligações covalentes são devidos a hibridização dos orbitais $p_x + p_y$, pois estão no fundo da DOS, e que o orbital p_z não participa da ligação e se encontra perpendicular ao plano do grafeno e contribui na energia de Fermi.

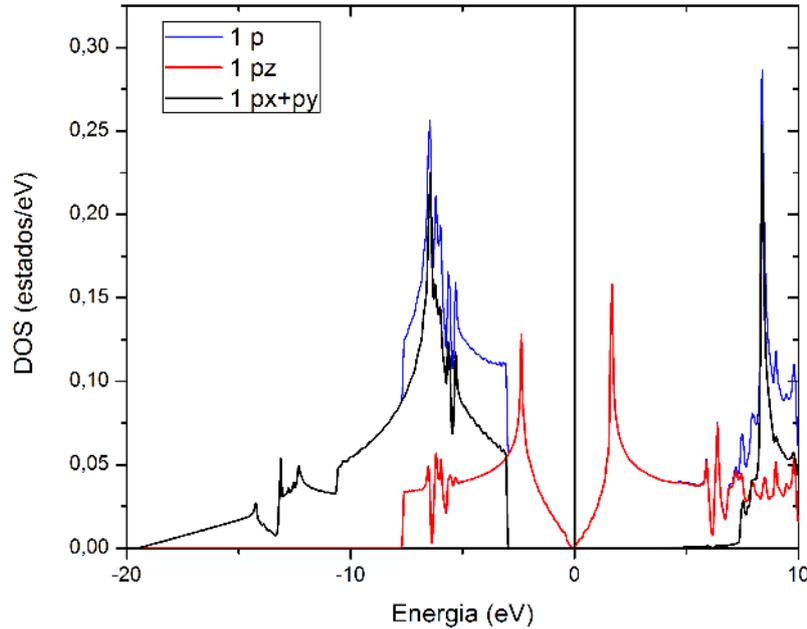


Figura 4.4: DOS do orbital p com a contribuição dos orbitais p_z e $p_x + p_y$.

4.3 Estrutura de Bandas

Em um sólido, há uma quantidade imensa de átomos interagentes entre si, superpondo suas funções de onda. O efeito geral das interações elétrons-rede é que os elétrons estarão dispostos em níveis contínuos de energia separados por bandas proibidas. Com a estrutura de banda, podemos facilmente diferenciar as propriedades de materiais condutores, isolantes e semicondutores. Na Fig. (4.5) é apresentada a estrutura de bandas do grafeno nas direções $\Gamma - M - K - \Gamma$ feita ao longo dos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin. Observamos que próximo a energia de Fermi as bandas de valência e condução se tocam no ponto K e apresentam um comportamento quase linear, assim, o elétron possui uma massa efetiva quase zero explicando a velocidade balística dos elétrons.

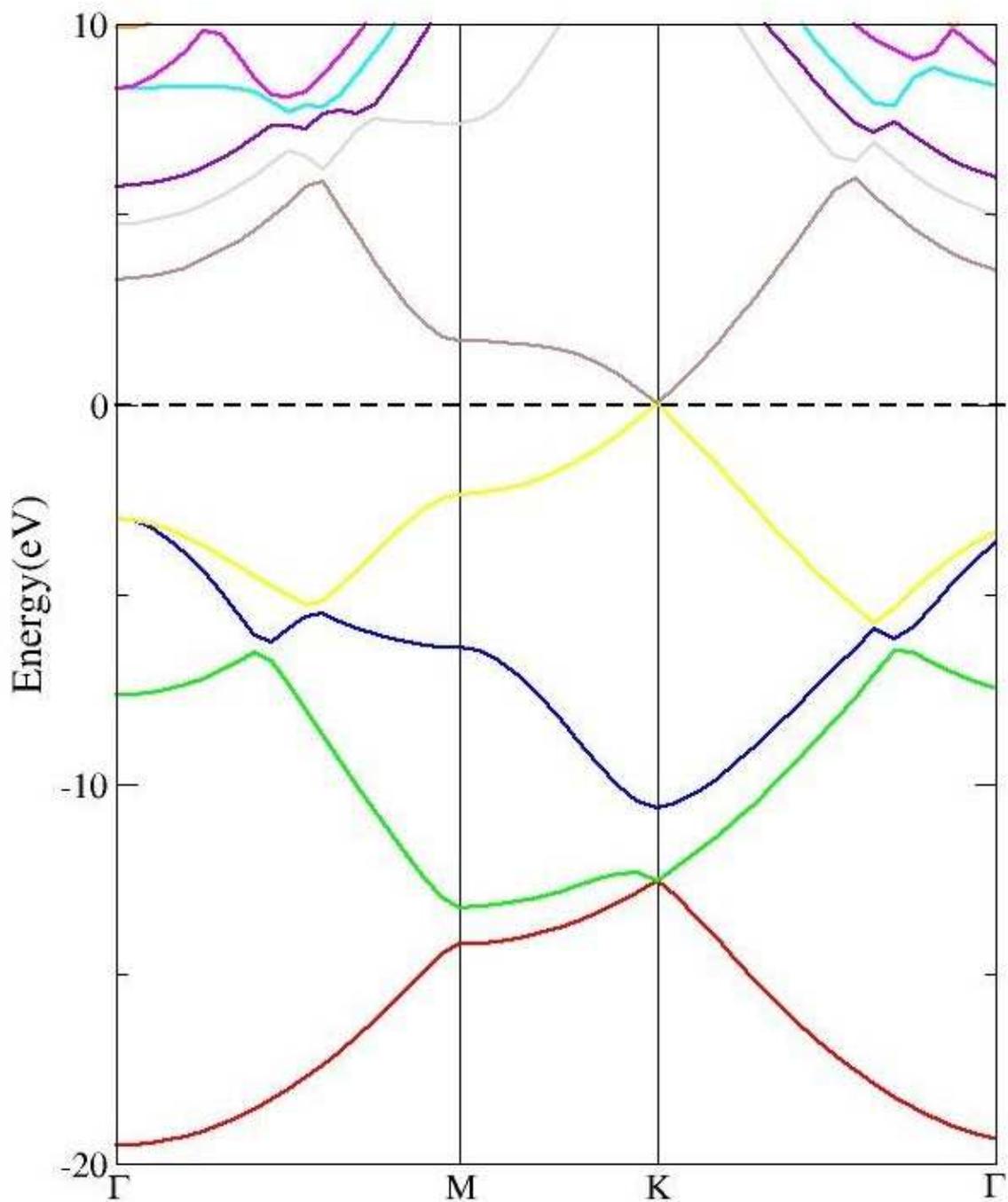


Figura 4.5: Estrutura de bandas do grafeno.

4.4 Densidade Eletrônica

A partir da densidade eletrônica podemos entender como são as ligações entre os átomos presentes no cristal e como estão distribuídos os elétrons em torno dos átomos.

Na Fig. (4.6), apresentamos a densidade eletrônica na direção (001) na qual cobre o plano do grafeno, podemos perceber que no centro do hexágono é a região de menor concentração de elétrons. Na vizinhança dos átomos de carbono podemos observar as três ligações covalentes (com um ângulo de 120°), que é devido a hibridização sp^2 .

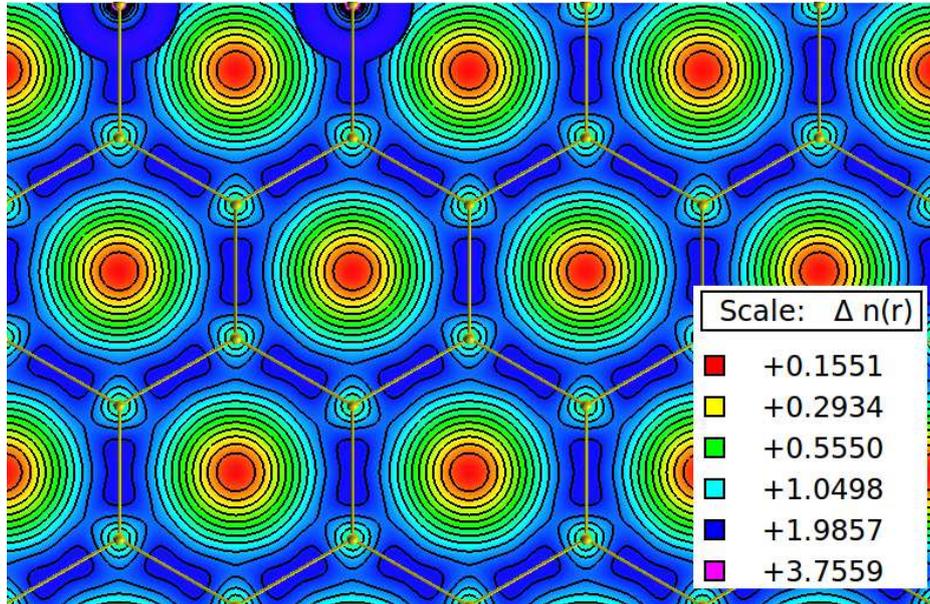


Figura 4.6: Densidade eletrônica do grafeno.

4.5 Modos Normais de Vibração

A forma como os íons se movimentam em uma rede ou modos normais de vibração nos dar informações sobre uma série de propriedades físicas dos sólidos, como a expansão térmica, a temperatura de fusão, e em parte, a supercondutividade. O grafeno possui seis modos normais de vibração (Fig 4.4), onde três correspondem a ramificações acústicas (A) e as outras a ramificações ópticas (O). Para uma ramificação acústica (A) e outra óptica (O), a vibração da rede (o) ocorre perpendicularmente ao plano do grafeno. Para as outras quatro ramificações, duas acústicas e duas ópticas, a vibração (i) está no plano do grafeno.

$$\text{Acústica} \left\{ \begin{array}{l} \text{iTA} \\ \text{iTA} \\ \text{oTA} \end{array} \right. \quad \text{óptica} \left\{ \begin{array}{l} \text{iTO} \\ \text{iTO} \\ \text{oTO} \end{array} \right.$$

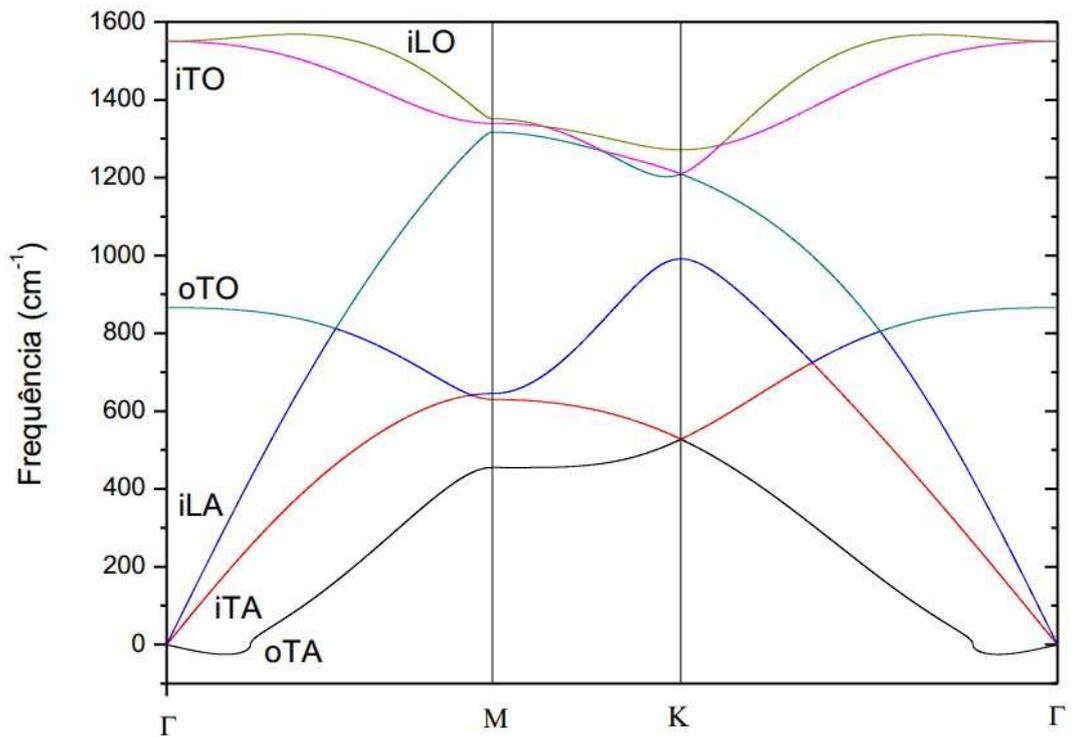


Figura 4.7: Modos normais de vibração do grafeno: três ramificações acústicas e três ótica. (A) acústica, (O) óptica, (L) longitudinal, (T) transversal, (o) vibração perpendicular ao plano e (i) vibração paralela ao plano.

Capítulo 5

Grafeno-cobre/(111)

O sistema grafeno-cobre/(111) (SIOKOU et al., 2011), Fig. (5.1), é uma rede hexagonal com os seguintes parâmetros de rede:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}) , \quad (5.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}) , \quad (5.2)$$

onde $a = 1.58 \text{ \AA}$ é a distância entre carbono-carbono, o grafeno foi colocado a uma distância de $2,09 \text{ \AA}$ da superfície do cobre. A distância entre os carbonos foi alterada para que os carbonos se localizem em posições simétricas sobre o cobre.

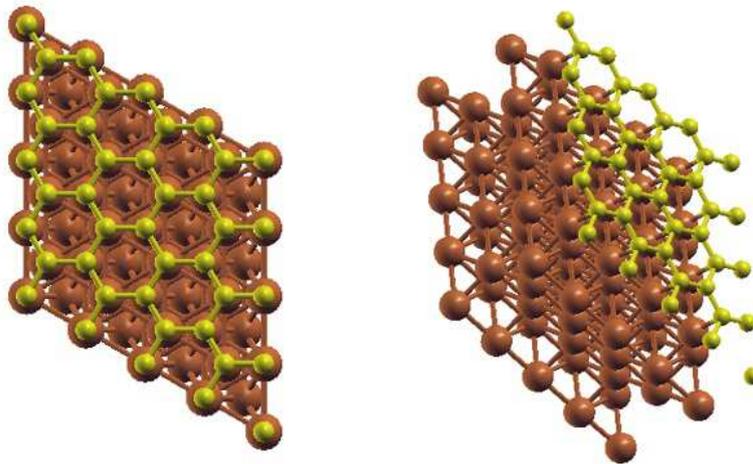
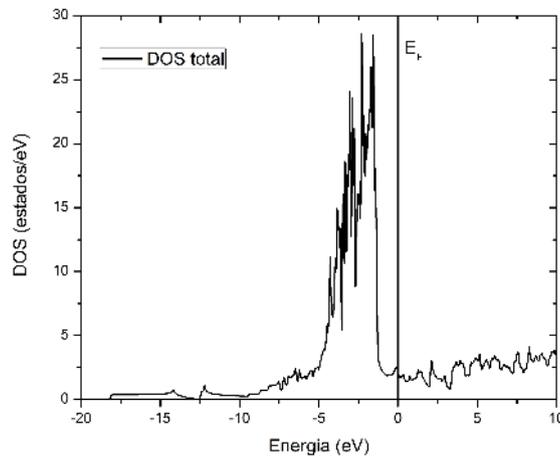


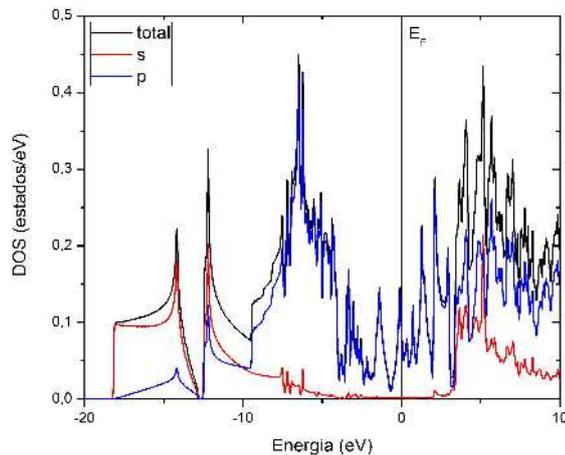
Figura 5.1: Supercelula construída do sistema grafeno-cobre/(111)

5.1 Densidade de estados

Na Fig. (5.2a) temos a DOS total do sistema grafeno-cobre/(111). No intervalo de -5 à 0 eV há um elevado pico devido a contribuição dos orbitais d do cobre. Na Fig. 5.2(b) apresentamos a DOS projetado de uma átomo de carbono, percebemos que o grafeno em cobre altera as suas propriedades quando comparado ao do grafeno isolado, pois, na energia de Fermi não há mais um gap *nulo*, ocorrendo a transição de semimetálico para metálico. Em torno de -13 á -12 eV aparece um pequeno gap de $0,22$ eV. Também observamos que a banda s do grafeno passa de -20 eV para -18 eV no grafeno-cobre/(111).



(a) DOS total do sistema grafeno-cobre/(111)



(b) DOS projetado do átomo de carbono , com as contribuições das bandas s e p .

Figura 5.2: DOS do sistema grafeno-cobre/(111).

5.2 Estrutura de bandas

Na Fig. (5.3) é apresentado a estrutura de bandas do sistema grafeno-cobre/(111), observamos que na energia de Fermi as bandas cruzam caracterizando o comportamento metálico. Também é visto que entre -3.0 à -1.0 eV há bandas que não tem muita dispersão, que correspondem a elétrons d que caracterizam aos metais de transição. O ponto de Dirac é deslocado para a banda de valência e em torno de -13 eV é observado um pequeno gap.

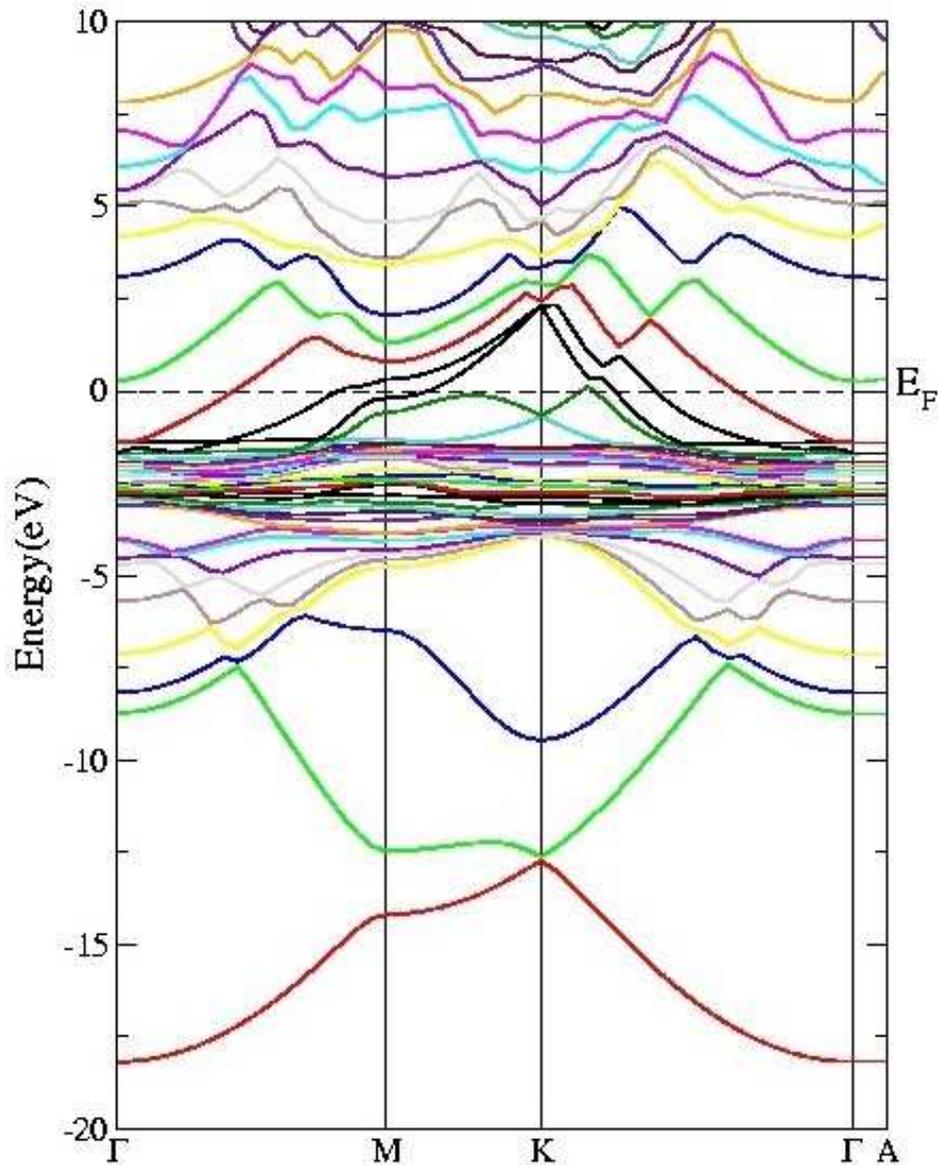


Figura 5.3: Estrutura de bandas do sistema grafeno-cobre/(111).

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho realizamos uma investigação teórica e experimental do grafeno isolado e sobre substratos de silício e cobre. Na parte teórica aplicamos cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica do grafeno e grafeno-cobre/(111), dentro da teoria funcional da densidade, utilizando o método FP-LAPW inseridos nos códigos WIEN2K. Para as simulações usamos um esquema de supercélulas para obter as densidades de estados, densidade eletrônica e estruturas de bandas. Também calculamos os modos normais de vibração utilizando o código Phonopy. Na parte experimental aplicamos a espectroscopia Raman para caracterizar as amostras de grafeno sobre cobre e silício e mais duas amostras de grafeno sobre cobre e silício mas mergulhadas numa solução de radioisótopos de Hg, de modo a verificar como os substratos modificam o grafeno.

Foram analisadas quatro amostras de grafeno: G1-Cu-O, G1-Si-O, G1-Cu-W e G1-Si-W. Para a caracterização das amostras primeiramente o equipamento foi calibrado usando como referência uma amostra de diamante e uma lâmpada de ArHg. Para observar a qualidade dos flocos de grafeno sobre as amostras foram tiradas fotos utilizando um microscópio ótico com uma objetiva de 100x. Para a amostra G1-Cu-W não foi obtido um foco com qualidade devido a curvatura da superfície. Para realizar as medidas dos espectros Raman foi utilizado uma radiação de fonte monocromática, com linha de 532,0 nm de laser de estado sólido. Os espectros foram coletados entre 1200 cm^{-1} à 2800 cm^{-1} , contendo contribuições de espalhamento de primeira ordem (bandas D e G) e segunda ordem (banda 2D), dependendo da amostra. Para as duas amostras de grafeno sobre cobre os espectros Raman apresentaram um intenso sinal de fundo, devido ao efeito de luminescência do cobre. No caso das amostras de grafeno sobre silício foram

obtidos espectros Raman com excelente qualidade. Com bases nos parâmetros Raman, FWHM, das frequências máximas das bandas D, G e 2D e com a relação da intensidade das bandas I_{2D}/I_G , os resultados revelam que as amostras são heterogêneas e que devido essas condições não foi possível quantificar a quantidade de camadas de grafeno sobre as amostras.

Para reproduzir computacionalmente a estrutura do grafeno e grafeno-cobre/(111) usamos uma rede de Bravais triangular com dois átomos não equivalentes por célula unitária. As estruturas foram simuladas utilizando um esquema de supercélula com os parâmetros experimentais otimizados, onde obtemos os valores $a_1 = b_1 = 1,42 \text{ \AA}$ e $a_2 = b_2 = 1,58 \text{ \AA}$, respectivamente, para os dois materiais, ambos com um vácuo de $10,0 \text{ \AA}$. A análise das propriedades eletrônicas e estruturais do grafeno mostraram que na densidade de estado o orbital p é o que mais contribuem em torno da energia de Fermi e que o orbital s contribuem ao fundo do DOS, o que é qualitativamente esperado, uma vez que os elétrons s estão ligados fortemente aos núcleos e enquanto os elétrons p são os que participam das ligações com os outros átomos, se notou que os orbitais $p_x + p_y$ são os responsáveis pelas ligações covalentes devido a hibridização sp^2 e que o orbital p_z não participa das ligações e se encontra perpendicular ao plano do grafeno. Na estrutura de bandas obtida nas direções dos pontos de alta simetria $\Gamma - M - K - \Gamma$ dentro da primeira zona de Brillouin se observa que as bandas de valência e condução se tocam no ponto K e apresentam um comportamento linear, o que explica a razão da massa efetiva ser zero e por isso a velocidade balística dos elétrons no grafeno. Tanto no DOS e na estrutura de bandas se nota que na energia de Fermi se tocam as bandas de valência de condução no ponto Γ , por isso o grafeno é denominado com um semicondutor de gap zero. Pela densidade eletrônica se constata como os elétrons estão distribuídos ao longo da folha de grafeno, e se vê que no centro dos hexágonos é a região de menor concentração, enquanto entre os átomos de carbono são as regiões de maior ocupação devido as ligações covalente com ângulos de 120° entre alas. Foram obtidos 6 modos normais de vibração, quatro vibrações correspondes a vibrações sobre o plano que são os modos acústico transversal/longitudinal e óptico transversal/longitudinal, e dois fora do plano que são os modos acústico flexural e óptico flexural. Foi observado que no ponto gamma o modo acústico flexural (perpendicular ao plano) se comportamento de maneira estranha e que não está de acordo com a literatura, tal consequência se

deve ao método aplicado que não é o mais adequado para ser utilizado, uma vez, que os modos normais de vibração são propriedades dos fônons o método mais apropriado deve utilizar simulações atomísticas clássicas para simular a vibração dos íons na rede, por exemplo, dinâmica molecular. Na análise das propriedades do grafeno-cu/(111), se percebe claramente que a camada de cobre altera as propriedades da folha de grafeno. Na densidade de estado, o orbital p ainda é o que mais contribuem em torno da energia de Fermi com um elevado pico entre -5 eV a -1 eV, mas não a mais um DOS zero na energia de Fermi comparado ao grafeno isolado, o orbital s por ser os elétrons que estão fortemente ligado aos núcleos são os que mais contribuem no fundo DOS. Na estrutura de bandas há várias bandas cruzando a energia de Fermi, o que caracteriza uma estrutura metálica. Se nota que o ponto de Dirac é deslocado para a banda de valência ficando em torno de -1,3 eV e que há pouca dispersão dos elétrons do orbitais d entre -3.0 eV à -1 eV. Portanto, o grafeno sobre o cobre muda de um semiconductor para uma estrutura eletrônica metálica.

Bibliografia

- ANDERSEN, O. K. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 12, p. 3060–3083, Oct 1975.
- ASCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *física do estado sólido*. [S.l.: s.n.], 2011.
- BLÖCHL, P. E.; JEPSEN, O.; ANDERSEN, O. K. Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 49, p. 16223–16233, Jun 1994.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 1927.
- CASIRAGHI, C. et al. Raman fingerprint of charged impurities in grapheme. *Applied Physics Letters*, v. 91, 2007.
- CORREIA, M. do R. P. *Estudo de Transições Eletrônicas e Vibracionais em Filmes Finos de $In_xGa_{1-x}N$* . dissertação, 2005.
- COSTA, S. D. et al. Resonant raman spectroscopy of graphene grown on copper substrates. *Solid State Communications*, v. 152, p. 1317–1320, 2012.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica - átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. 2011.
- FERRARI, A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, v. 97, 2006.
- FÉLIX, I. de M. *Estudo da Estrutura Eletrônica do Grafeno e Grafeno Hidratado*. Monografia, 2013.
- GRAF, D. et al. Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano letters*, v. 7, p. 238–242, 2007.
- GUPTA, A. et al. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano letters*, v. 12, p. 2667–2673, 2006.
- HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 24, p. 111, Jan 1928.
- HOBIRA JOBIN YVON. *HR800 USER MANUA*. [S.l.], 2013.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964.
- KOH, A. T.; FOONG, Y. M.; CHUA, D. H. Comparison of the mechanism of low defect few-layer graphene fabricated on different metals by pulsed laser deposition. *Diamond & Related Materials*, v. 25, p. 98–102, 2012.

- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965.
- LEAL, J. F. P. *Caracterização de Polímeros Unidimensionais (Poliacetileno, Poliazina e Poliazoeteno) Através de Cálculos Espectroscópicos e Transporte Eletrônico*. Dissertação de Mestrado, 2010.
- LI, X. et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, v. 9, p. 1312–1314, 2009.
- LIMA, A. F. de. *Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas e Ópticas do Espodumênio Natural ($LiAlSi_2O_6$)*. Dissertação de Mestrado, 2007.
- MAFRA, D. L. et al. Determination of la and to phonon dispersion relations of graphene near the dirac point by double resonance raman scattering. *Physical Review B*, v. 76, 2007.
- MOORADIAN, A. Photoluminescence of metal. *Physical Review Letters*, v. 22, p. 185, 1969.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science.*, v. 306, p. 666 – 669, 2004.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, v. 438, p. 197–200, 2005.
- PARLINSKI, K. Phonons calculated from first-principles. *JDN*, v. 12, p. 161 – 166, Jun 2011.
- SARMA, S. D. et al. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 83, p. 407–470, May 2011.
- SILVA, J. L. B. *Estudo da Estrutura Eletrônica do Grafite Intercalado com Lítio*. Monografia, 2011.
- SINGH, D. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 6388–6392, Mar 1991.
- SIOKOU, A. et al. The electronic properties of graphene. *Applied Surface Science*, v. 257, 2011.
- SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 51, p. 846–851, May 1937.
- TOGO, A.; OBA, F.; TANAKA, I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and cacl2-type sio2 at high pressures. *Phys. rev. B*, v. 78, p. 134106, Oct 2008.
- VENEZUELA, P.; LAZZERI, M.; MAURI, F. Theory of double-resonant raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Physical Review B*, v. 84, 2011.
- WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, v. 71, p. 622–634, May 1947.
- WIEN2K. [Http://www.wien2k.at/](http://www.wien2k.at/). "acessado em 24/12/2014",.