

de rede 3,08 Å e 5 células de C com parâmetro de rede 2,46 Å apresenta uma discordância de 0,1%. Comparamos os parâmetros da folha da mono e duplacamada atômica tipo-grafite que otimizamos com o nosso parâmetro de rede otimizado do *bulk*, AlN, 3,09 Å, e com o valor experimental 3,112 Å (GOLDBERG, 2001).

Nossos cálculos mostram que ocorre uma redução de 0,01 Å em relação ao nosso *bulk* teórico e de 0,03 Å comparado ao parâmetro experimental. Após a relaxação atômica a estruturas permanecem planas. Tanto as folhas de AlN como o grafeno com variações em *Z* menores que 0,05 Å nos sítios atômicos de Al e N e menores de 0,06 Å nos sítos do carbono da folha de grafeno. A energia de adsorção (exotérmica) da mono e duplacamada de AlN no grafeno é de 0,20 eV e 0,11 eV/par(AlN) respectivamente.

5.3 Folhas de Carbeto de Silício (SiC) adsorvida em Grafeno

Continuando nosso estudo das heteroestruturas semicondutoras planas com o grafeno, calculamos a energia total, relaxações e estrutura eletrônica do composto SiC em forma plana (2D) combinado com folha de grafeno. O carbeto de silício é um material com larga gama de aplicações. Desde abrasivos e ferramentas de corte até elementos de circuitos elétricos (MADAR, 2004), LEDs (MORKOC et al., 1994), tecnologia de cerâmicas (ZHONG et al., 2010) e na produção do grafeno (HEER et al., 2007), SiC é um material presente. Teóricos (FREEMAN et al., 2006), mostram que o SiC é estável como planos tipo grafite para poucas camadas. A transição para wurtzita se dá a partir de 8 camadas. Planos atômicos não polares (0001) e tricoordenados de SiC constituem uma escolha para nossa investigação da combinação com planos de grafeno. SiC é um semicondutor de *gap* largo (3,23 Å) e parâmetros de rede ($a = 3,073$ e $b = 10,053$ Å) na fase wurtzita (GOLDBERG, 2001). Para o nosso cálculo, construímos células de monocamada e duplacamada de SiC com periodicidade (4x4). O nosso parâmetro de rede $a = 3,080$ Å para a rede plana tipo grafite é maior que o experimental ($a = 3,073$ Å). Com esse parâmetro obtivemos um *mismatch* da rede com o grafeno (5x5) de 0,16%. Nosso *gap* calculado é 2,43 e 1,92 eV para mono e duplacamadas de SiC respectivamente, valor esse, inferior ao *gap* experimental (3,23 Å), como esperados nos cálculos LDA que subestimam valores para o *gap*. Contruídas as mono e duplacamadas de SiC/grafeno(4x5) como esquematizado na Figura 5.3, calculamos a energia total dos sistemas com relaxações atômicas em todos os graus de liberdade. A energia de adsorção por par de SiC é de -0,08 e -0,04 eV, ambas ligações são exotérmicas. Após a otimização da geometria, observamos uma interação maior dos átomos Si com os átomos C da folha de grafeno. A distância média entre as ligações $Si-C_{graf}$ é de 3,27 Å, enquanto que a distâncias médias entre os átomos C da folha de SiC e no grafeno, $C_{SiC}-C_{graf}$ é

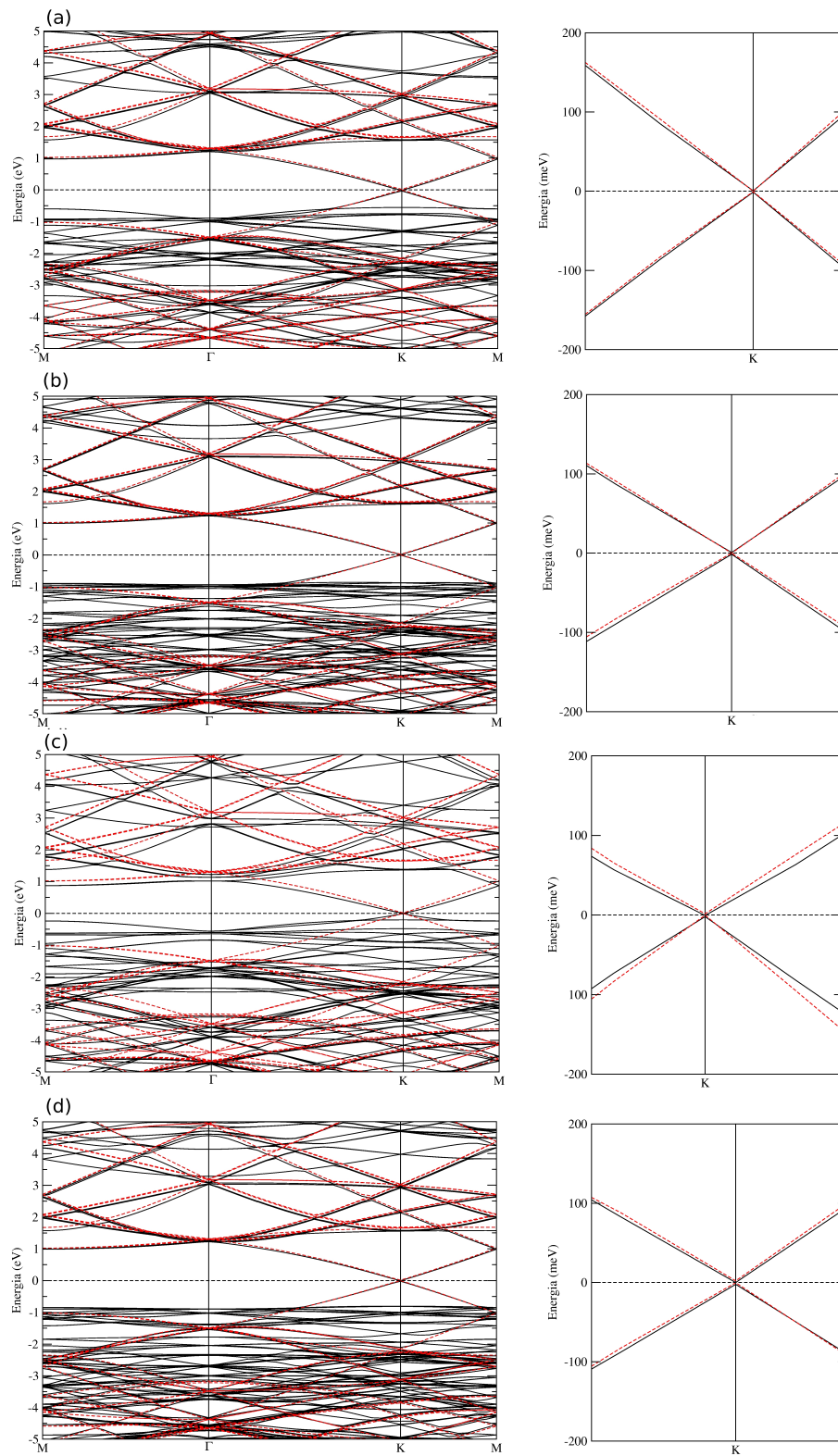


Figura 5.6: Estrutura de bandas de: uma folha de grafeno suspença no vácuo (linhas vermelhas tracejadas); da monocamada de AlN adsorvida em grafeno (a); da duplacamada adsorvida em grafeno (b); da monocamada de AlN sanduichada pelas folhas de grafeno periodicamente (c); e da duplacamada de AlN sanduichada pelo grafeno (d). O zero na energia é o nível de Fermi

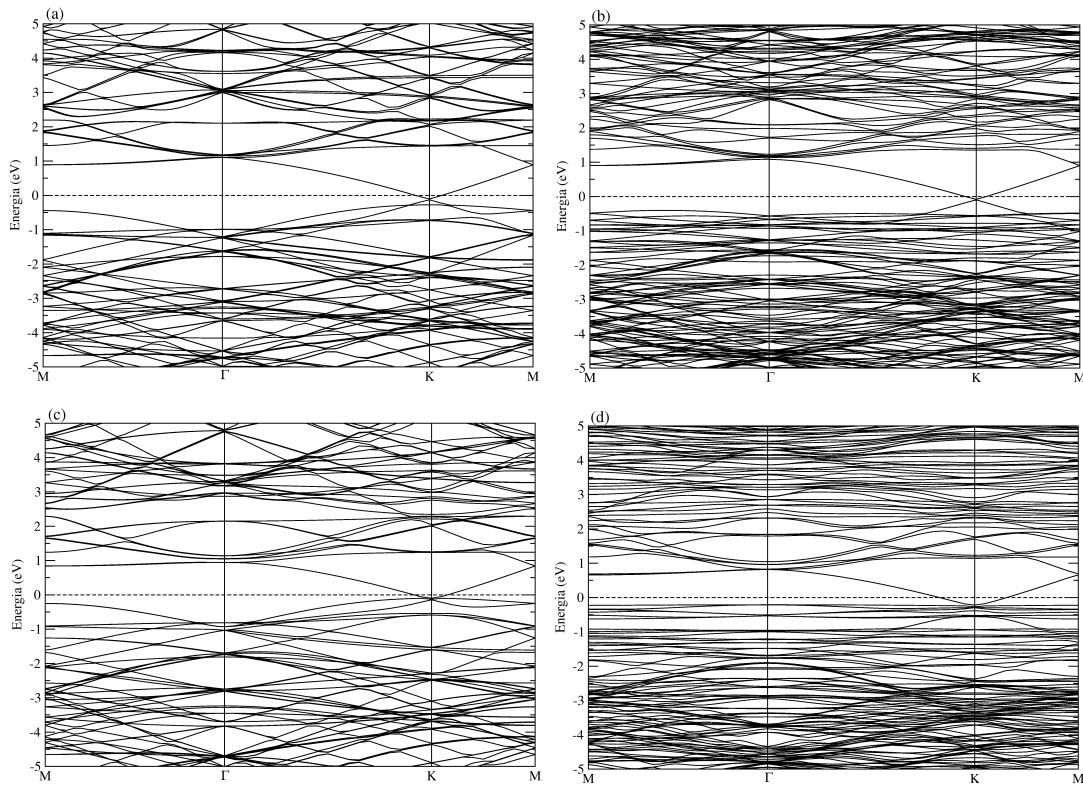


Figura 5.7: Estrutura de bandas da monocamada de SiC adsorvida em grafeno (a); da duplacamada de SiC adsorvida em grafeno (b); da monocamada de SiC sanduichada pelas folhas de grafeno (periodicamente) (c); e da duplacamada de SiC sanduichada pelo grafeno (d). O zero na energia é o nível de Fermi

3,60 Å. Diferentemente dos sistemas anteriores, ZnO/grafeno e AlN/grafeno, a interação entre o Si e C alterou a estrutura de bandas na região do ponto k como pode ser visto na Figura 5.7. Neste caso, para os sistemas SiC/grafeno, a simetria em torno do ponto K não é mantida para essa heteroestrutura.

5.4 Folha de Nitreto de Boro (h-BN) adsorvida em Grafeno

A nossa intenção é saber o que ocorre na estrutura eletrônica do grafeno quando este estiver na superfície de outros materiais. Uma das questões é se ocorrerá a abertura de *gap*, na estrutura de bandas do grafeno. A simetria no ponto k pode ser quebrada devido a inserção de um campo externo. A quebra de simetria pode ser obtida empilhando duas folhas de grafeno, formando uma duplacamada (KATSNELSON; NOVOSELOV; GEIM, 2006). Outra maneira é utilizando nanofitas de grafeno. Nelas o *gap* se forma devido a compressão lateral dos elétrons da fita. O tamanho do *gap* nessas fitas dependem de detalhes de suas extremidades (SON; COHEN; LOUIE, 2006; HAN et al., 2007; CHEN et al., 2007).

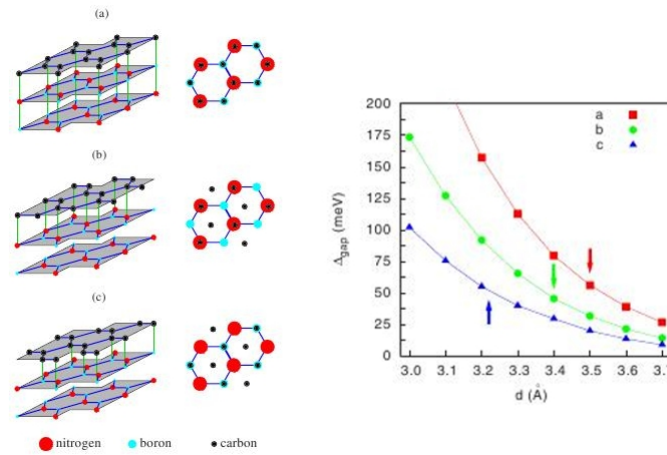


Figura 5.8: A esquerda 3 orientações não equivalentes de uma monocamada de grafeno sobre uma superfície de $h-BN$. Vistas laterais e ao lado vistas do topo. À direita, valores dos $gaps$ para as 3 configurações (a), (b) e (c) mostradas à esquerda, em função da distância entre a folha de grafeno e o topo da superfície de $h-BN$. As setas indicam as posições de menor energia. A configuração é também a mais estável. As figuras foram extraídas de (GIOVANNETTI et al., 2007).

O $h-BN$ é uma escolha interessante como substrato devido a similaridade de sua rede hexagonal com a do grafeno. Ele é também um semiconductor de gap largo, com características químicas que diferem do grafeno. Experimentais, (SUENAGA et al., 1997), sintetizaram nanopartículas e nanotubos de camadas de $h-BN$ e grafeno. Um trabalho teórico computacional, (GIOVANNETTI et al., 2007), mostrou, através de cálculos de primeiros princípios, que um substrato de nitreto de boro hexagonal ($h-BN$), com grafeno no topo, aparece um gap cuja largura depende da posição de empilhamento da folha de grafeno no substrato de $h-BN$ (Figura 5.8).

Para o empilhamento de menor energia visto na Figura 5.8, calculamos também a energia total do sistema formado por mono e duplacamadas de $h-BN$ e grafeno suspensas no vácuo; ($h-BN$ /grafeno)-2D, (esquema apresentado na Figura 5.3(b) e (d)), Da mesma forma que fizemos com as heteroestruturas de ZnO e AlN /grafeno, calculamos a energia total de mono e duplacamada intercaladas, ($h-BN$ /grafeno)-3D, (Figura 5.3 (a) e (c)). Para o ($h-BN$ /grafeno)-2D fixamos em nosso cálculo um vácuo de $\sim 26\text{\AA}$ entre as supercélulas. Os nossos parâmetros de rede individuais para o grafeno e para o $h-BN$ são de 2,460 e 2,481 \AA respectivamente. O erro relativo é 0,9% comparado a resultados experimentais (RUMYANTSEV et al., 2001). O *mismatch* das redes para uma periodicidade 7×7 $h-BN/C_{grafeno}$ é de 0,8 %. Assim como nas adsorções das folhas de ZnO e AlN em grafeno, os sistemas do $h-BN$, após a relaxação atômica, mantiveram suas camadas atômicas bastante planas. A distância entre as monocamadas e outros detalhes relacionados às estruturas geométricas e eletrônicas do $h-BN$ entre os demais sistemas estudados

neste capítulo podem ser observados na tabela 5.2.

Assim como no resultado dos cálculos teóricos que revisamos (GIOVANNETTI et al., 2007), nossa faixa de energia para o *gap* em monocamada de (*h*-BN/grafeno)-2D é também da ordem de dezenas de *meV*, 72 *meV*. A Figura 5.9 mostra a estrutura de bandas do sistema, onde podemos ver o *gap* formado devido o campo da folha de *h*-BN. A seguir descreveremos uma maneira de dispor as folhas de *h*-BN e grafeno onde podemos manter a simetria do cone de Dirac.

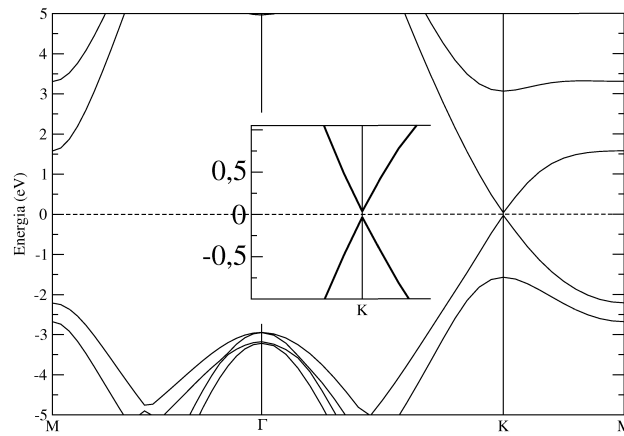


Figura 5.9: Estrutura de banda de uma monocamada de *h*-BN adsorvida em grafeno, (*h*-BN/grafeno)-2D. No centro, uma ampliação da região entorno do ponto K. O zero na energia é o nível de Fermi

5.4.1 *h*-BN disposto turbostraticamente em relação ao grafeno

O termo turbostrático refere-se a uma estrutura cristalina cujo planos basais estão desalinhados angularmente. Para o grafeno, dependendo do substrato, a orientação mais estável pode ser turbostrática (LENSKI; FUHRER, 2011). Com a finalidade de investigar o que ocorre com a estrutura de bandas do grafeno quando se tem uma orientação turbostrática com a(s) camada(s) de *h*-BN, construímos uma célula periódica, com deslocamento angular de 30° entre as superfícies de grafeno e *h*-BN, girando sobre um eixo perpendicular aos planos das superfícies das folhas que atravessa um átomo de nitrogênio e um de carbono. Obtivemos então uma célula com periodicidade de (7x7) e um *mismatch* da rede de 0,84 %.

A energia de adsorção na configuração turbostrática da monocamada de *h*-BN adsorvida em uma folha de grafeno é de -0,06 eV/par(*h*-BN), aproximadamente 0,02 eV/par(*h*-BN) mais estável que o empilhamento regular para mesmo sistema. Como é mostrado na Figura 5.11, observamos que o *gap* do grafeno devido a interação do campo externo do *h*-BN ocorrido no empilhamento regular, novamente fecha para um arranjo turbostrático.