

CAMINHOS DE REAÇÃO E BARREIRAS DE ENERGIA PARA MOVIMENTOS DE TRANSLAÇÃO RELATIVA DE MONOCAMADAS DE GRAFENO: UMA INVESTIGAÇÃO TEÓRICA

Reaction pathways and energy barriers for relative translation of graphene monolayers: a theoretical investigation

Rutas de reacción y barreras energéticas para movimientos relativos de traslación de monocapas de grafeno: una investigación teórica



Revista
Desafios

Artigo Original
Original Article
Artículo Original

Regina Lelis-Sousa*

Laboratório de Materiais para Aplicações em Dispositivos Eletrônicos - LABMADE, Curso de Física, Universidade Federal do Tocantins, Unidade Cimba, Araguaína, Brasil.

*Correspondência: Laboratório de Materiais para Aplicações em Dispositivos Eletrônicos LABMADE, Universidade Federal do Tocantins, Av. Paraguai esquina com a Rua Uxiramas s/n CEP 77824-838. Araguaína TO, Brasil. e-mail rlsousa@uft.edu.br

Artigo recebido em 25/01/2020 aprovado em 13/05/2020 publicado em 31/10/2020.

RESUMO

Grafeno e multicamadas de grafeno têm sido objeto de estudos teóricos e experimentais devido ao seu potencial para uma ampla gama de aplicações tecnológicas e também porque são materiais com propriedades muito interessantes do ponto de vista de Física Básica. Há evidências de que as propriedades de transporte eletrônico em multicamadas dependam do tipo de empilhamento das folhas de grafeno. Embora tenha se mostrado recentemente que é possível converter um estaqueamento de folhas de grafeno em outro através de uma translação horizontal, os mecanismos envolvidos na transição entre uma estrutura e outra ainda são debatidos. O objetivo deste estudo é calcular possíveis caminhos de translação de folhas de grafeno e as respectivas barreiras de energia associadas a estes processos em multicamadas de grafeno com diferentes tipos de estaqueamento. Os caminhos de menor energia foram obtidos por meio de metodologia de primeiros princípios baseada no método "Climbing Image Nudged Elastic Band – CI-NEB" e na Teoria do Funcional da Densidade (DFT - sigla inglesa Density Functional Theory). Mostrou-se a importância da adição, ainda que empírica, de forças van der Waals aos funcionais de troca e correlação tradicionais para a correta descrição das propriedades do cristal de grafite e das multicamadas de grafeno. Para as translações que levam à conversão de um estaqueamento em outro, os resultados aqui discutidos permitem concluir que as geometrias das configurações intermediárias são tais que não envolvem sobreposição de monocamadas subjacentes. Notavelmente, concluiu-se que as alturas da barreira de energia são essencialmente independentes das espessuras das multicamadas estudadas.

Palavras-chave: Simulações computacionais ab-initio, Teoria do Funcional Densidade, CI-NEB, multicamadas de grafeno

ABSTRACT

Graphene and graphene multilayers have been a subject of extensive debate in the literature because of their potential for a wide range of applications. Evidence suggests that the electronic transport properties of multilayers graphene are dependent of the stacking of layers in these systems. Although has been recently shown that it is possible to obtain a different geometric arrangement of multilayers through a horizontal translation of the top layer of graphene sheet, the detailed mechanisms involved on transition between one structure and another remain to be investigated. The purpose of this study is to calculated the reaction pathways and energy barrier heights for the translation of graphene sheets on systems composed of the two to six graphene layers. We employing the "Climbing Image Nudged Elastic Band - CI-NEB" method within Density Functional Theory. For exchange-correlation

functional we used LDA, PBE and PBE with a semiempirical addition of dispersive forces (PBE + VDW). Remarkably, we identify that the energy barrier heights have not dependence on multilayers thicknesses, but we find that the minimization of repulsive forces during the course of the translation movement play an important role on this quantity.

Keywords: *Ab-initio simulations, Density Functional Theory, CI-NEB, Graphene multilayers.*

INTRODUÇÃO

Devido às propriedades físicas, químicas e mecânicas fascinantes, o grafeno tem atraído o interesse da comunidade científica (Novoselov et al, 2004). Os primeiros relatos das incríveis propriedades eletrônicas deste material remontam a 1947 (Wallace, 1947), época na qual o grafeno era um modelo de estudo dos cristais de grafite. O interesse científico só se tornou expressivo em 2004, quando Konstantin Novoselov e colaboradores foram bem sucedidos na obtenção de uma folha de grafeno a partir da esfoliação de um cristal de grafite (Novoselov et al, 2004). Desde então, o grafeno tem sido um dos materiais mais investigados atualmente (Wang et al, 2017).

Apesar de aplicações tecnológicas tendo o grafeno como base (Lin et al, 2013; Yu et al, 2013; Ye et al, 2013; He et al, 2013; Polat e Kocabas, 2013; Sensale-Rodrigueza, 2013; Bertolazzi et al, 2013), um dos principais entraves para sua utilização na tecnologia de semicondutores tem sido a ausência de gap (Li et al, 2017; Padilha et al, 2015; Menezes et al, 2014; Schwierz, 2010, Latil e Henrard, 2006) (A palavra gap, oriunda da língua inglesa, significa intervalo. Esta palavra já foi incorporada ao vocabulário técnico e, em consequência, será empregada para se referir à lacuna de energia entre a banda de valência e a banda de condução). Contudo, evidências experimentais e teóricas mostram que multicamadas com diferentes estaqueamentos das folhas de grafeno exibem propriedades eletrônicas distintas (Bertolazzi et al, 2013; Hattendorf et al, 2013; Xu et al, 2012; Latil e Henrard, 2006; AlZahrani e Srivastava, 2009; Aoki e Amawashi, 2007; Bao et al,

2012a) daquelas observadas para a monocamada. Uma série de experimentos realizados por Bao et al (Bao et al, 2011b) mostraram que o empilhamento das multicamadas afeta drasticamente as propriedades de transporte, levando ao aparecimento de lacunas (ou gaps) de energia. Simulações computacionais de M. Aoki e H. Amawashi (Aoki e Amawashi, 2007) também mostram o surgimento de lacunas (ou gaps) de energia na estrutura de bandas de multicamadas compostas por três ou quatro folhas de grafeno. A influência da geometria de estaqueamento é relevante. O mesmo estudo mostrou que aplicação de campo elétrico permite obter lacunas em tricamadas com geometria ABC, mas o mesmo efeito não ocorre se o estaqueamento for do tipo ABA (Hattendorf et al, 2013). Por outro lado, espectroscopia STM (Scanning Tunneling Microscopy) (Hattendorf et al, 2013) fornece evidência de que a superfície de HOPG (sigla inglesa para highly oriented pyrolytic graphite) pode ter domínios com estaqueamentos ABA coexistindo contiguamente com regiões nos quais a geometria de empilhamento é ABC. É possível e foi demonstrado experimentalmente (Xu et al, 2012), que pode-se converter um estaqueamento de folhas de grafeno em outro por meio de translação horizontal das monocamadas. Tem-se, portanto, a oportunidade de se controlar a geometria das multicamadas e, conseqüentemente, as propriedades eletrônicas dos sistemas assim obtidos.

Há na literatura alguns cálculos teóricos (Xu et al, 2012) cujo foco é descrever as propriedades energéticas e eletrônicas de multicamadas de grafeno com diferentes estaqueamentos. Embora tenham sido

feitos avanços significativos na compreensão de como se pode produzir movimentos de translação de monocamadas, os possíveis caminhos de reação envolvidos na conversão entre os diferentes estaqueamentos ainda não foram explorados. Neste artigo investigou-se teoricamente e empregando metodologia de primeiros princípios, caminhos de reação para conversão entre diferentes estaqueamentos em multicamadas de grafeno.

MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os cálculos cujos resultados embasam as conclusões do presente trabalho foram baseados na DFT (sigla inglesa Density Functional Theory), empregando o código computacional de domínio público Quantum Espresso (opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization ou PWSCF) (Giannozzi et al, 2009; Giannozzi et al, 2017). Usou-se dois diferentes funcionais de troca e correlação: LDA-PZ (sigla inglesa para Local Density Approximation com parametrização de Perdew e Zunger – LDA-PZ (Ceperley e Alder, 1980; Perdew e Zunger, 1981)) e GGA-PBE (sigla inglesa para Generalised Gradient Approximation parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof (Perdew et al, 1996)).

São conhecidas as dificuldades associadas aos funcionais DFT para descrever corretamente as forças de van der Waals (vdW) entre as camadas de grafite e grafeno e, em razão disto, decidiu-se pela adição de forças dispersivas ao funcional PBE (Giannozzi et al, 2009; Giannozzi et al, 2017). Os parâmetros adotados para a correção empírica de Grimme foram os mesmos parâmetros relatados por V. Barone et al (Barone et al, 2009) para o cristal de grafite.

Optou-se pelo uso de pseudopotenciais ultra suaves para modelar as interações elétron-íon e, após rigorosos testes de convergência, obteve-se que a energia de corte das ondas planas de 30 Ry em conjunto

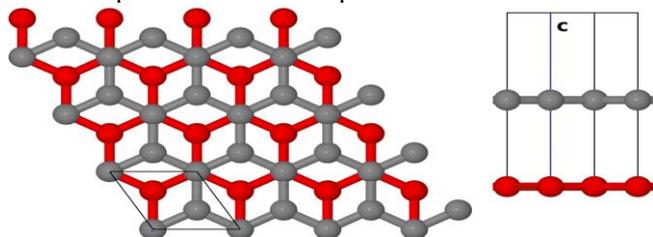
com energia de corte de 300 Ry para as densidades eletrônicas eram suficientes para a convergência das propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas estudados. O caminho mínimo energia (MEP – sigla inglesa para Minimum Energy Path) entre os estados inicial e final previamente otimizados, estados de transição e as respectivas alturas de barreira de energia foram calculados com a metodologia de primeiros princípios CI-NEB (sigla inglesa para Climbing Image-Nudged Elastic Band) (Henkelman et al, 2000). A técnica é bem estabelecida e descrita na literatura e a sua implementação não será discutida aqui. Simulações de MEP com esta metodologia exigem que os estados inicial e final sejam previamente definidos. O estado de transição é obtido durante o procedimento de convergência da banda elástica e a configuração só é conhecida após a finalização do cálculo.

Para todas as simulações computacionais, o espaço recíproco foi discretizado com pontos k e os respectivos pesos gerados automaticamente por meio da metodologia de Monkhorst-Pack (MP) (Giannozzi et al, 2009; Giannozzi et al, 2017). Devido às propriedades eletrônicas únicas das multicamadas de grafeno, é necessário utilizar uma grande quantidade de pontos para a correta descrição computacional destes sistemas. Todos os cálculos de otimização de geometria foram realizados com pontos k gerados a partir de uma grade $k_x \times k_y \times k_z = 44 \times 44 \times 4$ e, dentre os inúmeros testes de convergência, ressalta-se que uma grade definida por $44 \times 44 \times 1$ fornece resultados equivalentes. Devido ao elevado custo computacional dos cálculos de barreira de energia, reduziu-se a grade para $22 \times 22 \times 2$ sem prejuízo à precisão, porque foi verificado que o aumento da grade MP não alterava significativamente os valores de barreiras de energia (as diferenças relativas entre os valores de barreira de reação com grid $44 \times 44 \times 4$ e $22 \times 22 \times 2$ era inferior a 1%). A necessidade do uso de uma grade de pontos k densa é comumente relatada na literatura para o grafeno e

suas multicamadas (Latil e Henrard, 2006; Xu et al, 2012; Menezes et al, 2014; AlZahrani e Srivastava, 2009). A convergência do processo auto-consistência (SCF - Self-Consistent Field) das equações de Kohn-Sham foi realizado empregando o procedimento denominado “smearing” da densidade eletrônica por meio da técnica de Marzari-Vanderbilt associado à função gaussiana com alargamento (“degauss”) de 0.00002 Ry. Verificou-se mudança de apenas 0.1 % nos valores de alturas de barreira de energia quando o alargamento foi ajustado para 0.01 Ry, evidenciando baixa influência sobre as propriedades cinéticas aqui investigadas. Para obtenção da Densidade de Estados e as respectivas projeções (DOS - Density of States), seguiu-se o procedimento padrão e a grade utilizada para obter os resultados foi 132x132x12. Em todos os cálculos os critérios de convergência do ciclo de SCF e das relaxações estruturais foram de, respectivamente, 1×10^{-8} Ry e 1×10^{-4} Ry/Bohr.

As camadas de grafeno são modeladas usando uma célula unitária hexagonal com condições de fronteira periódicas, com uma espessura de vácuo de pelo menos 15 Å na direção perpendicular às camadas, contendo de 1 a 6 camadas de grafeno organizadas em diferentes formas de empilhamento. O valor do parâmetro a_0 foi obtido a partir da célula unitária da grafite (ver Figura 1 - detalhes na próxima seção). O parâmetro de rede c é ajustado para permitir a camada de vácuo com a espessura de 15 Å.

Figura 1. Célula unitária para a grafite. Utilizou-se a cor vermelha para evidenciar o empacotamento Bernal.



Considerando as diferentes maneiras de empilhamento do grafeno, os sistemas estudados são rotulados como:

grafeno, AA, AB, AC, ABC, ABB, ABA, ABAC, ABAA, ABAB, ABCA, ABCC, ABCB, ABABA, ABABC, ABABAB, ABABAC E ABABCB. A bicamada de grafeno AA, por exemplo, é obtida por meio do empilhamento de 2 folhas de grafeno com a superposição vertical dos átomos de carbono. Para a bicamada AB, os átomos de carbono da camada de grafeno superior estão deslocados em relação àqueles que compõem a camada inferior. Este empilhamento é conhecido como Bernal e a vista superior da bicamada é aquela mostrada na figura 1. De forma similar, obtém-se a estrutura AC, na qual a camada de grafeno superior é posicionada de tal forma que apenas um dos dois átomos de C se superpõe com a camada de grafeno inferior. Para as outras estruturas, o processo é repetido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Grafite

Na Tabela 1 estão listados os parâmetros de rede para a célula unitária da grafite e os respectivos valores de energia de esfoliação calculados com os funcionais de troca e correlação padrão LDA e PBE e também após a inclusão da correção para forças dispersivas semiempíricas (ver dados rotulados por PBE + vdW). Inseriu-se (entre parênteses) os valores de erros percentuais em relação aos resultados experimentais (Barone et al, 2009; Zacharia et al, 2004). Os valores para as energias de esfoliação (em meV por átomo) são obtidos tomando a diferença entre a energia total por átomo presente na célula unitária da grafite e a energia total por átomo que compõe a célula unitária do grafeno. Os resultados obtidos evidenciam que funcional LDA prevê adequadamente os valores de parâmetros de rede da célula unitária da grafite, mas há uma discrepância significativa em relação ao valor experimental da energia de esfoliação. Por outro lado, dados do PBE para o parâmetro de rede no plano (ver Figura 1) estão em excelente acordo com os dados

experimentais e teóricos conhecidos, mas o parâmetro de rede c está incorreto e, como consequência, a energia de esfoliação também está. A inclusão de correção empírica (ver PBE+vdW - Tabela 1) conduz a uma

descrição confiável do cristal e, assim sendo, utilizar-se-á esta abordagem para estudar as multicamadas de grafeno.

Tabela 1. Parâmetros de rede e energia de esfoliação para a grafite calculados com as metodologias de primeiros princípios empregados neste trabalho e comparados com dados experimentais da literatura (Barone et al, 2009; Zacharia et al, 2004).

(Å)	Grafite – Célula Unitária			
	LDA	PBE	PBE + vdW	Expt. (Barone et al, 2009)
a	2,447 (-0,61 %)	2,468 (0,24 %)	2,468 (0,24 %)	2,462
c	6,578 (-1,17 %)	9,45 (41,98 %)	6,47 (-2,79 %)	6,656
Energia de Esfoliação				
	LDA	PBE	PBE + vdW	Expt. (Zacharia et al, 2004)
	21,06 (59%)	6,19 (88 %)	54,63 (-5 %)	52 ± 5

Multicamadas de Grafeno

Para iniciar os cálculos de caminho de menor energia, é necessário obter a geometria otimizada para configurações iniciais e finais que permanecem inalteradas durante o processo de busca pelo estado de transição e pela barreira de energia. Estudou-se sistemas compostos por até seis camadas de grafeno rotuladas como: grafeno (ou monocamada), AA, AB, AC, ABC, ABB, ABA, ABAC, ABAA, ABAB, ABCA, ABCC, ABCB, ABABA, ABABC, ABABAB, ABABAC E ABABCB. Especialmente para a multicamada ABABAB com empilhamento Bernal, duas estruturas foram investigadas e diferem apenas pela distância entre a quinta e a sexta camadas de grafeno que as compõem. Para o sistema denominado ABABAB-F, a separação entre as duas últimas camadas é de 5 Å, enquanto na estrutura ABABAB-I esta distância é de 3.24 Å (0,3 % maior do que o valor calculado para a grafite).

Valores de energias relativas (ΔE - meV) estão listados na Tabela 2 e o zero da escala de energia coincide com a energia total da configuração de empilhamento mais estável para cada um dos grupos de multicamadas. Os dados evidenciam que o empilhamento Bernal é, em geral, a configuração mais estável. As únicas exceções são as estruturas de

bicamadas rotuladas por AB e AC, para as quais tem-se uma quase degenerescência da energia total. Para as tricamadas, os resultados coincidem com aqueles da literatura (Hattendorf et al, 2013; Xu et al, 2012) que predizem que a configuração ABC (empilhamento romboédrico) é menos estável que a ABA. Considerando ser a separação entre camadas adjacentes de grafeno o parâmetro estrutural mais importante para caracterização destes sistemas, resumiu-se na Figura 2 esta informação para as estruturas AA, AB, AC, ABC, ABB, ABA, ABAC, ABAA, ABAB, ABCA, ABCC, ABCB, ABABAB-I e ABABAB-F. Incluiu-se os valores das distâncias intercadas no cristal (nossos resultados e o dado experimental). Cotejando as informações da Figura 2 e da Tabela 2, a correlação entre estabilidade e estrutura pode ser melhor evidenciada. As estruturas mais estáveis têm distâncias entre as duas últimas camadas adjacentes mais próximas do valor esperado para o cristal. O comportamento está claro para as bicamadas: a separação entre as folhas de grafeno na estrutura AA é superior ao valor obtido para os estaqueamentos AB e AC, corroborando as afirmações anteriores. Numericamente, identificou-se aumentos pronunciados (~ 8 %) nos valores das distâncias para estruturas energeticamente desfavoráveis (a saber, AA,

ABB, ABAA e ABCC) se comparadas àquelas listadas na Tabela 2 como sendo as configurações mais estáveis.

Cálculos DFT-LDA da referência (Aoki e Amawashi, 2007) também foram inseridos na Tabela 2 e, quando comparados com os resultados obtidos neste trabalho, identifica-se como tendência geral, concordância na ordem de estabilidade das estruturas. Todavia, os valores de energia $\Delta E/LDA$ são menores que aqueles preditos por $\Delta E/PBE+vdW$ para as

estruturas menos estáveis. Ou, em outras palavras, as estruturas são preditas como menos energeticamente desfavoráveis se o funcional de troca e correlação é LDA quando comparadas com PBE+vdW. Como um exemplo, pode-se comparar os valores de $\Delta E/PBE+vdW$ e $\Delta E/LDA$ para as multicamadas ABB e ABC. A justificativa para este efeito é, possivelmente, a correção de dispersão vdW inserida no funcional PBE e que é necessária para os sistemas investigados.

Figura 2. Distância entre as camadas adjacentes de grafeno para as multicamadas investigadas neste trabalho. A separação entre a primeira e segunda camadas são indicadas pelos números 1 e 2 e, assim, sucessivamente. Note-se ainda que diferentes símbolos foram utilizados para representar os dados. Para comparação, os dados em linha contínua vermelha e verde representam, respectivamente, o valor da distância no cristal calculado neste trabalho e o dado experimental (Barone et al, 2009).

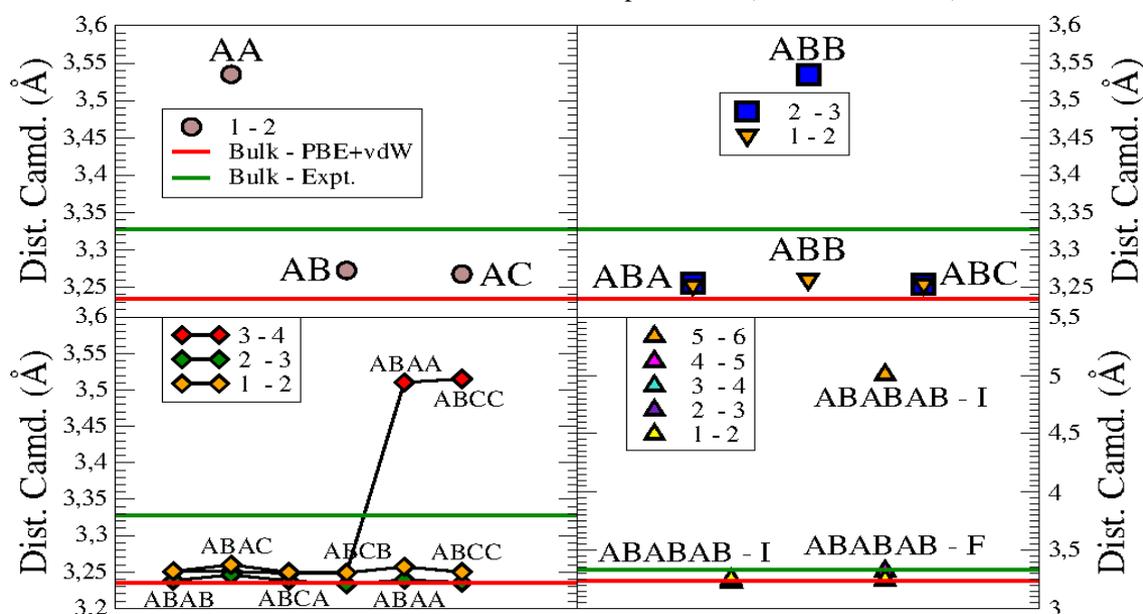


Tabela 2. Energias totais relativas obtidas com PBE + vdW (em meV) para as multicamadas investigadas neste trabalho. Inseriram-se resultados teóricos DFT/LDA da referência (Aoki e Amawashi, 2007) para comparação. Para cada grupo de multicamadas (bicamada, tricamada, e assim por diante), o zero da energia total corresponde à energia total da configuração mais estável.

Sistema	$\Delta E_{PBE+vdW}$	LDA (Aoki e Amawashi)	Sistema	$\Delta E_{PBE+vdW}$	LDA (Aoki e Amawashi)
AB	0,05	0,00	ABB	24,17	20,12
AC	0,00	0,00	ABC	0,19	0,36
AA	23,22	19,14	ABA	0,00	0,00
ABAB	0,00	0,00	ABABA	0,00	--
ABAC	0,31	0,36	ABABC	0,25	--
ABCA	0,36	0,66	ABABAB-I	0,00	--
ABCB	0,32	0,36	ABABAC	0,27	--
ABAA	24,41	20,12	ABABCB	0,33	--
ABCC	24,30	20,4	ABABAB-F	73,87	--

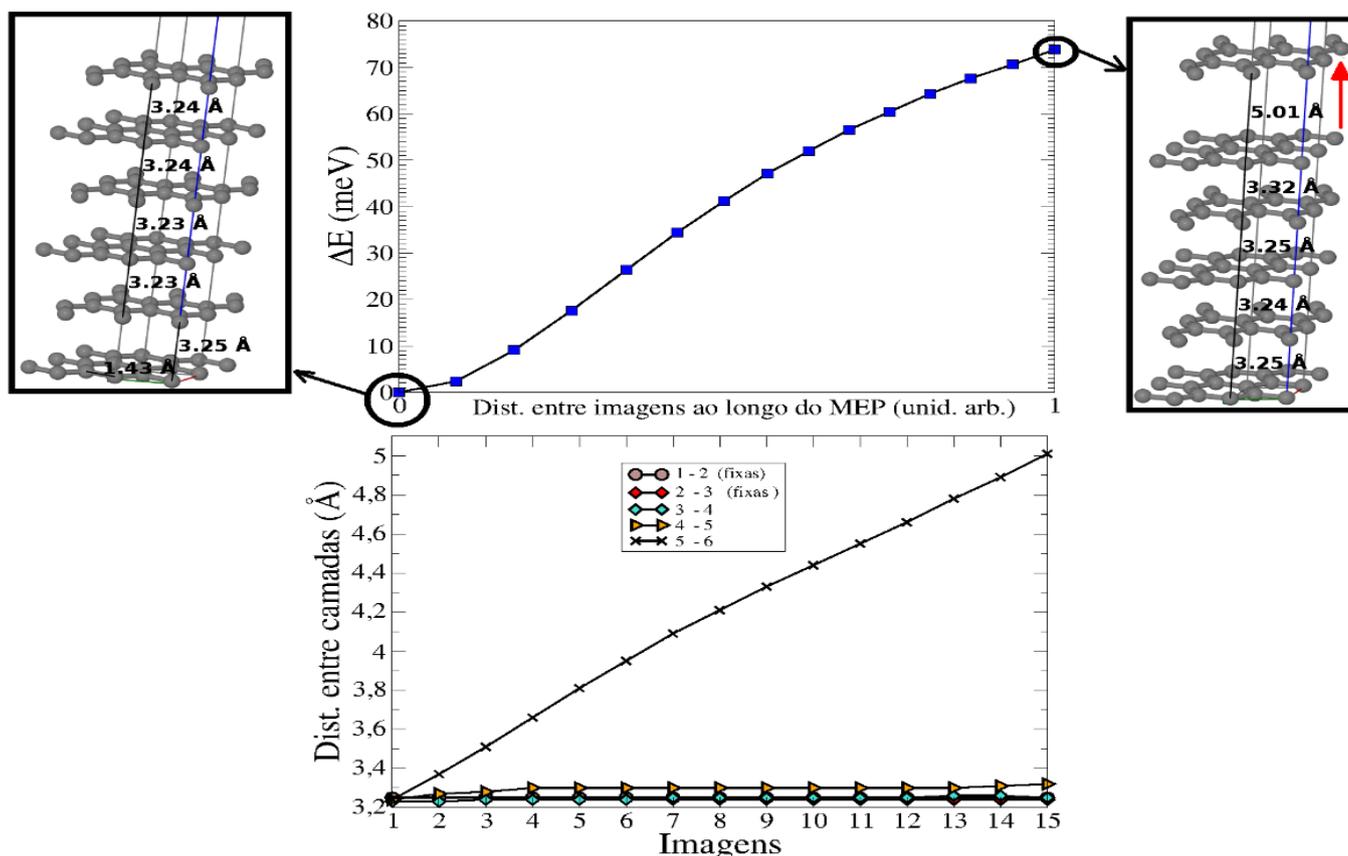
Multicamadas de Grafeno – Caminhos de reação

Movimento de deslocamento vertical

Recentemente foi relatado (Xu et al, 2012) a possibilidade de separar uma camada de átomos da grafite, arrastando-a verticalmente com a ponta de um equipamento de STM (sigla inglesa para Scanning Tunneling Microscopy). Estimou-se, por meio de cálculos de energia total usando DFT/LDA (Xu et al, 2012), que a energia necessária para separar uma camada do volume era de cerca de 50 meV. Esta

situação foi objeto de investigação neste trabalho, mas usando a metodologia NEB e o funcional de troca e correlação PBE + vdW. O objetivo foi obter o caminho de reação correspondente ao procedimento experimental de movimento vertical. Na Figura 3 apresenta-se o MEP seguido pelo sistema para passar da configuração ABABAB-I para ABABAB-F (configurações atômicas otimizadas incluídas na figura).

Figura 3. Caminho de reação para deslocamento vertical modelado com uma multicamada composta por 6 folhas de grafeno com empacotamento Bernal. As estruturas geométricas para as configurações iniciais e finais foram incluídas e a distância entre cada uma das folhas de grafeno adjacentes é mostrada. O gráfico posicionado abaixo daquele que contém o MEP mostra a variação da distância entre folhas de grafeno adjacentes para cada uma das imagens que compõem a banda elástica utilizada na simulação do caminho de reação. Todos os resultados foram obtidos com PBE + vdW.



Inseriu-se na mesma figura um gráfico da distância entre as sucessivas folhas de grafeno adjacentes para cada uma das imagens que compõem a banda elástica. Resta evidente que se lida apenas com um deslocamento da camada superior em relação às

demais. A energia aumenta continuamente em função do aumento da distância entre a quinta e a sexta camada. Especificamente, identifica-se o aumento de 73,8 meV quando o incremento total da distância foi de 35,2 %. Considerando que a barreira de energia para

dessorção é $\Delta E = 0,00$ eV, espera-se que a última camada possa facilmente retornar para a posição original, isto é, se aproxime das outras 05 camadas remanescentes. Estes resultados concordam com as observações indicadas nos estudos experimentais anteriores (Xu et al, 2012), apesar da discrepância numérica com as simulações deste artigo. Encontrou-se aqui valor de energia maior do que o relatado anteriormente (na mesma referência). A diferença relativa é da ordem 46,7 %. Este resultado não é surpresa. Experiências anteriores (Lelis-Sousa e Caldas, 2011) evidenciam que a técnica CI-NEB é, via de regra, mais robusta e adequada para estudar caminhos de reação se comparada aos cálculos de energia total. Um segundo ponto a destacar é que há dependência entre o valor da barreira de energia em simulações deste tipo e o funcional de troca e correlação DFT. Valores de barreiras de energia obtidos com funcionais GGA são, em muitos casos (Lelis-Sousa e Caldas, 2011), maiores se comparados com aqueles obtidos empregando funcionais LDA. Assim sendo, estes pontos podem ser considerados para entendimento desta diferença em relação aos resultados da referência (Xu et al, 2012).

Movimento de deslocamento horizontal

Tabela 3. Alturas de barreira (em eV) rotuladas como TS (para estado de transição) e D (barreira de dessorção) para os MEPs indicados por meio das geometrias dos estados inicial e final de multicamadas compostas por 2 a 6 camadas de grafeno. Valores de cálculos de energia total DFT/LDA das referências (Xu et al, 2012) e (Aoki e Amawashi, 2007) foram inseridas para comparação.

Sistema		PBE+vdW (eV)	LDA (eV)	LDA (Xu et al)	LDA (Aoki e mawashi)
AA → AC	TS	0,000	0,000	–	–
AA ← AC	D	0,023	0,013	–	0,0
ABA → ABC	TS	0,005	–	0,016	0,018
ABA ← ABC	D	0,004	–	–	–
ABAC → ABAA	TS	0,025	–	–	–
ABAC ← ABAA	D	0,000	–	–	–
ABCA → ABCC	TS	0,024	–	–	–
ABCA ← ABCC	D	0,000	–	–	–
ABAB → ABCB	TS	0,009	–	–	–
ABAB → ABCB	D	0,009	–	–	–
ABABA → ABABC	TS	0,004	–	–	–
ABABA ← ABABC	D	0,004	–	–	–

Investigações experimentais (Hattendorf et al, 2013; Xu et al, 2012) apontam a existência de regiões com diferentes tipos de empilhamento de camadas de grafeno na superfície HOPG. Em adição a este fato, considerando ser possível mover folhas de grafeno usando uma ponta de STM, nesta seção, discute-se resultados de simulações de barreiras de energia envolvidas no movimento horizontal de camadas de grafeno que têm como consequência a conversão de um tipo de estaqueamento em outro. Os valores de barreiras de reação para as conversões estruturais energeticamente mais favoráveis e também dados sobre as energias de dessorção associadas estão listadas na Tabela 3. Sempre que possível, faz-se comparação com dados de cálculos de energia total (DFT/LDA) publicados anteriormente (Xu et al, 2012; Aoki e Amawashi, 2007). Já se mencionou que os resultados de barreiras de reação obtidos com a técnica CI-NEB não se comparam com estimativas de barreiras obtidas por meio de cálculos de energia total (Lelis-Sousa e Caldas, 2011). Contudo, não se encontrou na literatura nenhum dado para cálculos de caminhos de reação e esta é a razão de se inserir apenas dados de energia total na Tabela 3.

ABABAB ← ABABCB	TS	0,009	–	–	–
ABABAB ← ABABCB	D	0,009	–	–	–

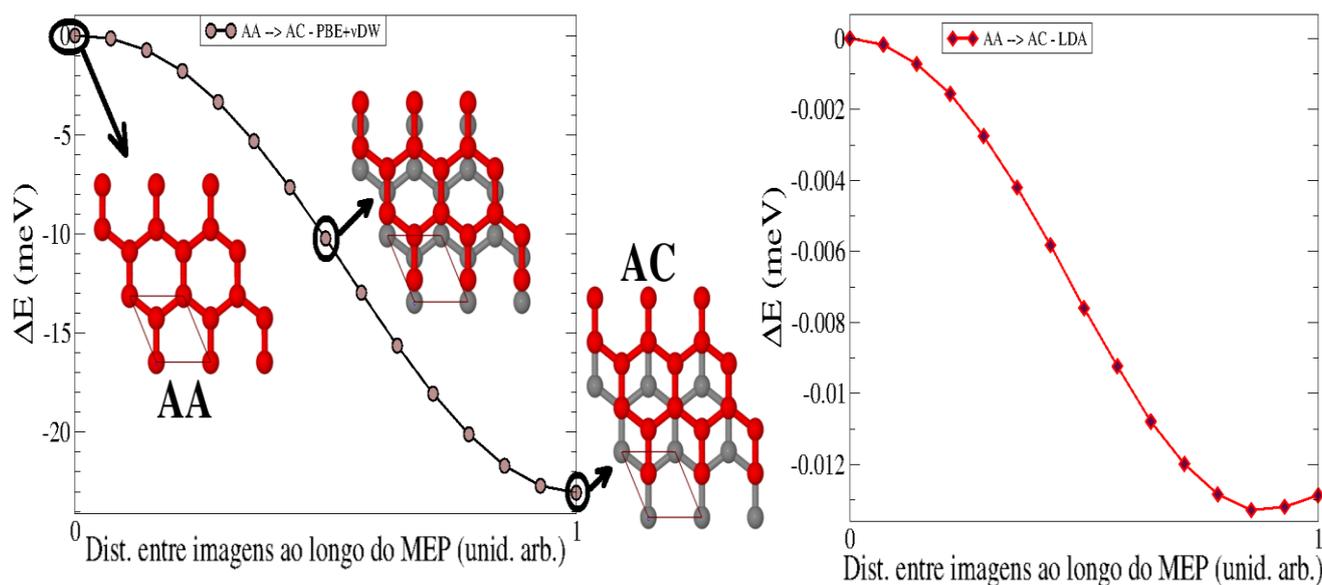
Na metodologia mencionou-se que os cálculos de caminho de reação exigiam o conhecimento prévio dos estados inicial e final, mas o estado de transição e a barreira de reação só seriam conhecidos ao término da convergência da banda elástica. Os valores de barreiras estão listados na Tabela 3 e os caminhos de reação serão apresentados a seguir. O MEP da conversão AA → AC pode ser visualizado na Figura 4. Constata-se que a conversão da configuração AA em AC (AA → AC) ocorreria facilmente, uma vez que $TS_{AA \rightarrow AC} = 0,00$ eV. E, como esperado, a barreira de dessorção (rotulada por $D_{AA \leftarrow AC}$ na Tabela 3) é alta, separando a configuração estável AC da situação energeticamente desfavorável AA. Note-se ainda que a conversão estrutural ocorre sem causar grandes distorções estruturais (ver Figura 4).

Para as tricamadas, há fácil conversão da geometria ABA em ABC bem como ABC em ABA,

uma vez que a barreira de reação, $TS_{ABA \rightarrow ABC}$, e a energia de dessorção, $D_{ABA \leftarrow ABC}$, são baixos (ver Tabela 3). Na Figura 5, apresenta-se o MEP para a conversão ABA → ABC.

O cenário não muda quando se analisa a mesma conversão para a pentacamada de grafeno (ABABA → ABABC), como evidenciado na Figura 5 e na Tabela 3. O MEP para estas duas conversões é caracterizado por um estado de transição cuja geometria é semelhante àquela obtida para AA → AC: não existe sobreposição entre as duas últimas camadas de grafeno. Esta observação está em acordo com o relatado em investigações teóricas da literatura (Xu et al, 2012). Este resultado também é corroborado por experimentos empregando STM (Xu et al, 2012) nos quais se investigou conversão de empilhamento ABA em ABC.

Figura 4. Caminhos de reação para a conversão AA → AC calculado com os funcionais PBE+vdW (círculos) e LDA-PZ (romboedros). Incluiu-se a geometria para o estado inicial, para a oitava imagem que compõe a banda elástica e para o estado final. Átomos pertencentes à primeira e segunda camadas de grafeno são representados por, respectivamente, esferas cinzas e vermelhas.



As simulações deste artigo apontam que a conversão ABC → ABA se efetiva por meio de um deslocamento do eixo da ligação C-C o que também é

relatado nas observações experimentais.

Quantitativamente, entretanto, os dados da Tabela 3 estão em desacordo com os cálculos de

energia total DFT/LDA conhecidos (Xu et al, 2012; Aoki e Amawashi, 2007). No melhor dos cenários, a barreira de energia obtida nas simulações é 3,2 vezes menor. De fato, como mencionado anteriormente, uma comparação direta dos valores de barreira dos MEPs com cálculos de energia total deveria conduzir a desacordos, uma vez que otimizações de geometria não equivalem à otimização de um caminho de reação.

Os caminhos de menor energia para as conversões ABAC \rightarrow ABAA e ABCA \rightarrow ABCC podem ser visualizados na Figura 6 e 7. E, finalmente,

na Figura 8, apresenta-se os MEPs para as conversões ABAB \rightarrow ABCB e ABABAB \rightarrow ABABCB, respectivamente.

Resta evidente que todos os MEPs (ver figuras 4 – 8) envolvem movimentos da última camada de grafeno, exceto para ABAB \rightarrow ABCB e ABABAB \rightarrow ABABCB, nos quais há movimento da penúltima camada de grafeno. Considerando o perfil dos MEPs e os valores de barreiras de energia de transição e de dessorção, é possível agrupar os os caminhos de reação em 02 grupos distintos.

Figura 5. Caminhos de reação para a conversão ABA \rightarrow ABC e ABABA \rightarrow ABABC calculados com o funcional PBE+vdW. Incluiu-se a geometria para o estado inicial, para o estado de transição e para o estado final. Átomos pertencentes à primeira, segunda e terceira camadas de grafeno são representados por, respectivamente, esferas cinzas, vermelhas e azuis.

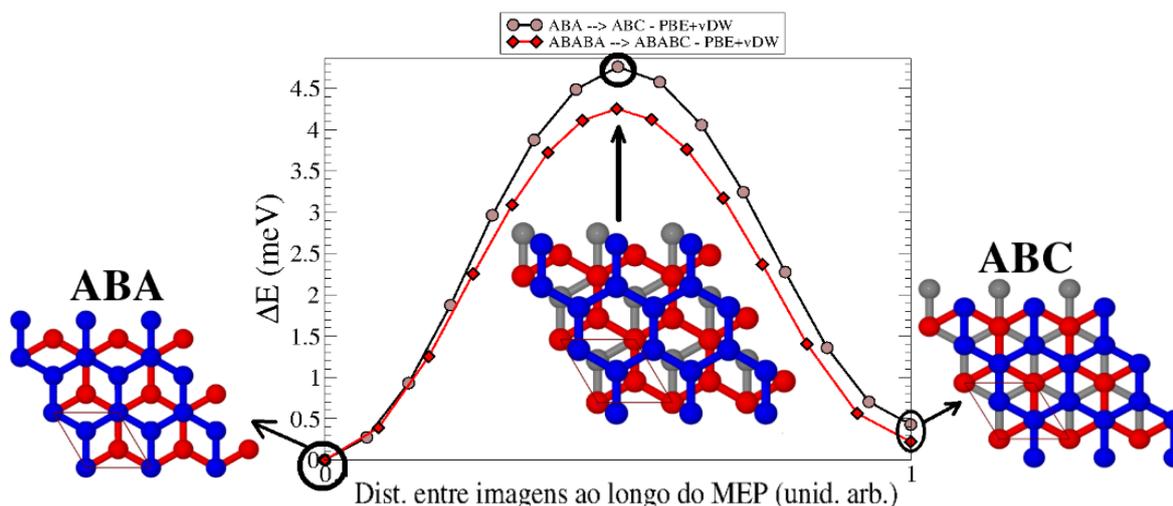


Figura 6. Caminho de reação para a conversão ABAC \rightarrow ABAA calculado com o funcional PBE+vdW. Incluiu-se a geometria para o estado inicial, para o estado de transição, para a décima primeira imagem que compõe a banda elástica e para o estado final. Átomos pertencentes à primeira, segunda, terceira e quarta camadas de grafeno são representados por, respectivamente, esferas cinzas, vermelhas, azuis e verdes.

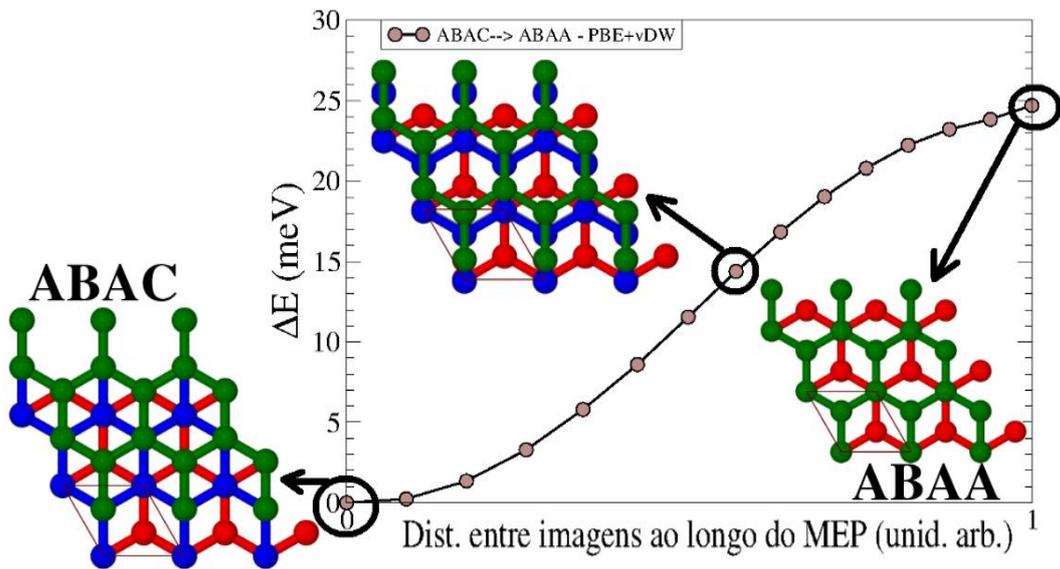


Figura 7. Caminho de reação para a conversão $ABAC \rightarrow ABAA$ calculado com o funcional PBE+vdW. Incluiu-se a geometria para o estado inicial, para o estado de transição e para o estado final. Átomos pertencentes à primeira, segunda, terceira e quarta camadas de grafeno são representados por, respectivamente, esferas cinzas, vermelhas, azuis e verde.

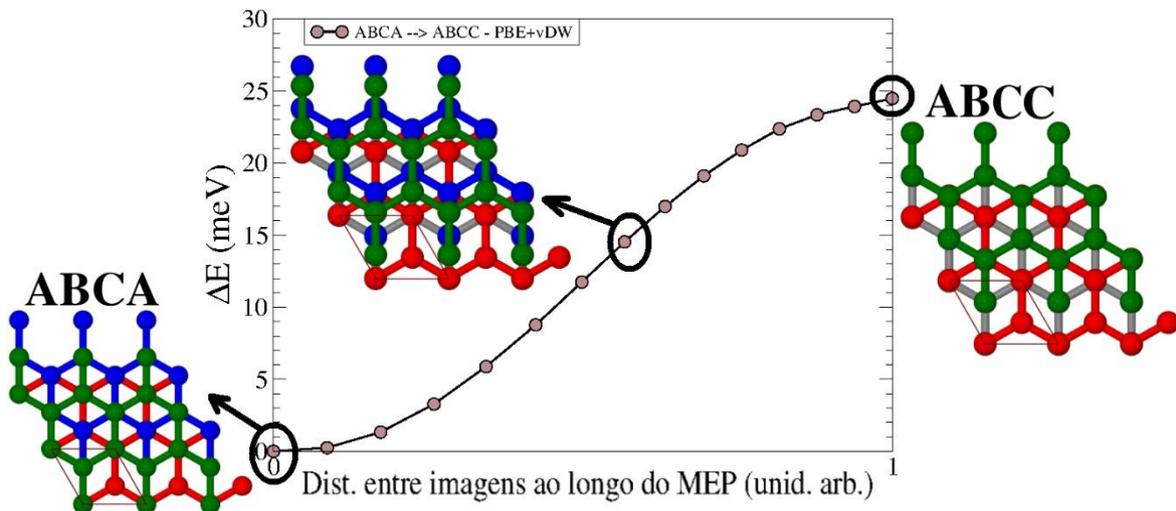
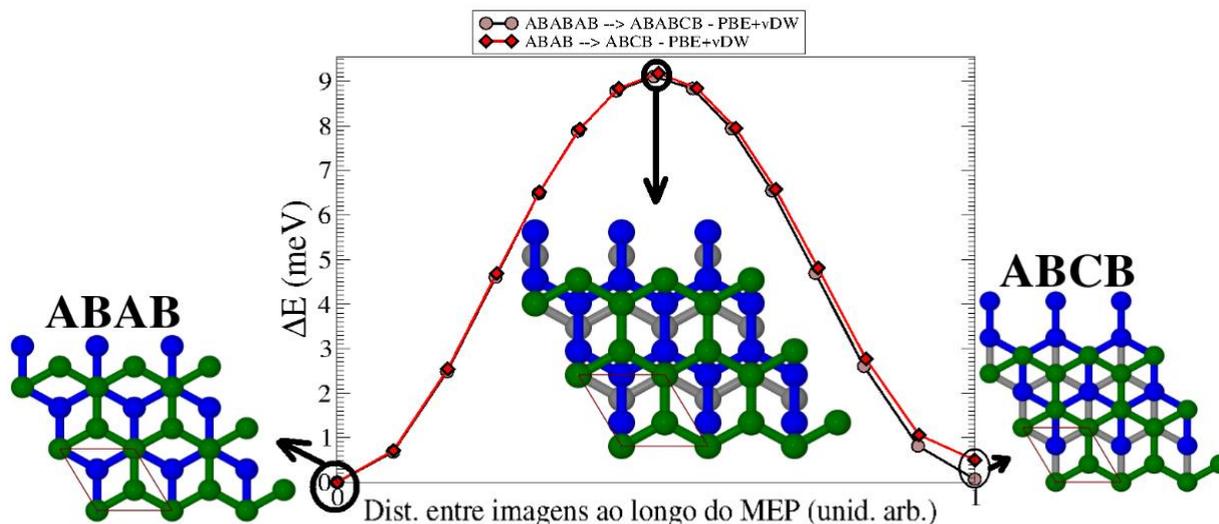


Figura 8. Caminhos de reação para as conversões $ABAB \rightarrow ABCB$ e $ABABAB \rightarrow ABABCB$ calculados com o funcional PBE+vdW. Incluiu-se a geometria das tetracamadas para o estado inicial, para o estado de transição e para o estado final. Átomos pertencentes às duas últimas camadas de grafeno são representados por, respectivamente, esferas azuis e verdes.



Um conjunto seria composto por AA → AC (Figura 4), ABAC → ABAA (Figura 6) e ABCA → ABCC (Figura 7). Entretanto, as conversões rotuladas por ABA → ABC (Figura 5), ABAB → ABCB (Figura 8), ABABA → ABABC (Figura 5) e ABABAB ← ABABCB (Figura 8) estariam em um segundo grupo. O primeiro grupo não tem estaqueamento B para as 02 últimas camadas de grafeno envolvidas na conversão e lida-se apenas com estaqueamentos AA, AC e CC. Obtém-se, nos cálculos de caminho de reação, barreiras de energia nulas porque converte-se geometrias energeticamente instáveis em outras mais estáveis. Em contraste com o conjunto anterior, no segundo grupo, há estaqueamento B entre as camadas de grafeno envolvidas no processo de conversão. As barreiras de reação não são nulas, mas são de 3 a 6 vezes menores que os valores encontrados no grupo anterior. Comparando estes dados, constata-se que em amostras reais é possível que estruturas que pertençam ao primeiro grupo possam ser convertidas quando os estaqueamentos iniciais forem aqueles energeticamente desfavoráveis. Para o segundo grupo, é preciso vencer uma barreira de energia para que haja a conversão.

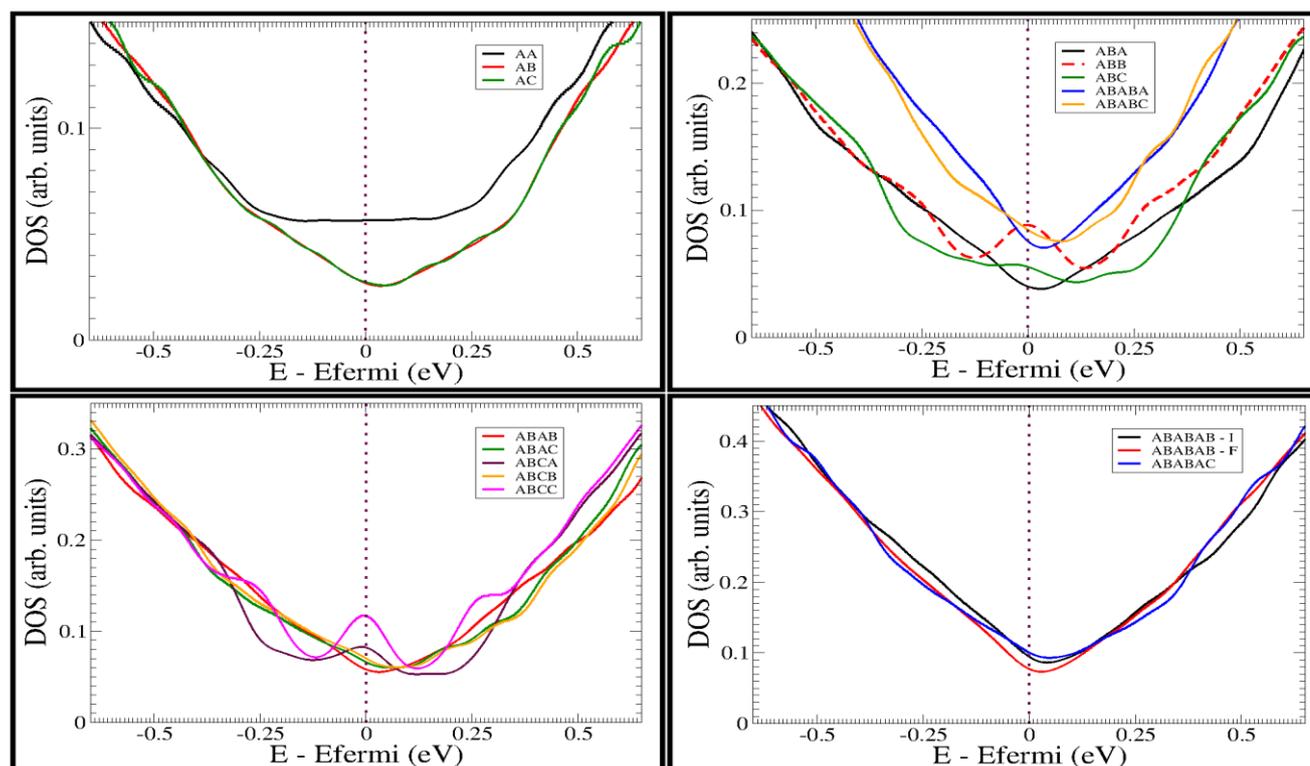
Os resultados apresentados até aqui (ver Tabela 3) sugerem que se pode assumir que o aumento no número de camadas não tem forte influência nos valores de alturas de barreira de energia. Ainda com

uma característica geral, tem-se que as geometrias dos estados de transição são tais que não se observa sobreposição simétrica das duas últimas camadas de grafeno, as quais estão efetivamente envolvidas no processo de conversão de estruturas. Depreende-se daí que valores baixos para as barreiras de reação são alcançados quando a interação repulsiva é pequena durante o processo de conversão de uma estrutura em outra.

Propriedades Eletrônicas

Considerando que simulações de LDOS (sigla inglesa para Local Density of States) podem ser comparadas com dI/dV obtidas em experimentos de STM, apresenta-se na Figura 9 os resultados para as multicamadas que foram objeto de estudo deste trabalho. Os gráficos mostram apenas as regiões próximas ao nível de Fermi. Para as multicamadas ABA e ABC, as principais características eletrônicas estão em excelente acordo com medidas de STM da referência (Hattendorf et al, 2013), indicando que é possível utilizar estes dados para identificação de diferentes estaqueamentos de camadas de grafeno em amostras estudadas com a técnica de microscopia de varredura por tunelamento. Os resultados evidenciam que se pode, inequivocamente, reconhecer as diferentes geometrias através de picos da LDOS posicionados no intervalo entre -0.25 e 0.25 eV.

Figura 9. LDOS (sigla inglesa para Local Density of States) para as multicamadas de grafeno investigadas neste trabalho.



CONCLUSÃO

Apresentou-se uma investigação teórica de caminhos de reação para movimentos relativos horizontais e verticais de camadas de grafeno em sistemas multicamadas. A metodologia dos cálculos foi baseada na DFT com formalismo de pseudopotenciais e funções de base tipo on.das planas. LDA, PBE e PBE com uma adição empírica de forças van der Waals foram os funcionais de troca e correlação escolhidos. Mostrou-se que a correção adicionada ao PBE é essencial para a correta descrição das propriedades do cristal de grafite e também das multicamadas de grafeno. Previu-se, em acordo com resultados da literatura, que o estaqueamento Bernal é o mais estável, seguido por geometrias tipo ABCAB. Tendo-se estabelecido a confiabilidade na metodologia, foi possível utilizá-la nas investigações de caminhos de menor energia para conversão de um estaqueamento de grafeno em outro. Resultados mostraram que, em geral, a geometria dos estados intermediários entre a geometria e inicial e final

possuem configurações atômicas sem sobreposição entre folhas de grafeno adjacentes e, em consequência, o deslizamento das camadas ocorre sem a interação repulsiva entre camadas subsequentes. Para os MEPs investigados, restou evidente que os valores de barreiras de energia associados à conversão são essencialmente independentes das espessuras multicamadas. Com as discussões que se apresentou, espera-se algum impacto nos futuros estudos de multicamadas de grafeno, que são a base para aplicações tecnológicas envolvendo estes materiais.

AGRADECIMENTO

Agradeço ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais e o apoio financeiro do INEO (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica).

Todos os autores declararam não haver qualquer potencial conflito de interesses referente a este artigo.

REFERÊNCIAS

AOKI, M., AMAWASHI, H., DEPENDENCE OF BAND

STRUCTURES ON STACKING AND FIELD IN LAYERED GRAPHENE, **SOLID STATE COMMUNICATIONS**, 142, 123-127, 2007.

ALZHRANI, A. Z., SRIVASTAVA, G.P., GRAPHENE TO GRAPHITE: ELECTRONIC CHANGES WITHIN DFT CALCULATIONS. **BRAZILIAN JOURNAL OF PHYSICS**, 39 (4), 2009.

BAO, W., VELASCO JR., J., ZHANG, F., JING, L., STANDLEY, B., SMIRNOV, D., BOCKRATH, M., MACDONALD, A. H., LAU, C. N., EVIDENCE FOR A SPONTANEOUS GAPPED STATE IN ULTRACLEAN BILAYER GRAPHENE. **PNAS - PROC. NATL. ACAD. SCI.**, 109, 10802 – 10805, 2012.

BAO, W., JING, L., JR, J. V., LEE, Y., LIU, G., TRAN, D., SMIRNOV, D., KOSHINO, M., MCCANN, E., BOCKRATH, M., STANDLEY, B., AYKOL, M., CRONIN, S. B., LAU, C. N., STACKING-DEPENDENT BAND GAP AND QUANTUM TRANSPORT IN TRILAYER GRAPHENE. **NATURE PHYSICS**, 7, 948, 2011.

BARONE, V., CASARIN M., FORRER D., PAVONE M., SAMBI M., VITTADINI, A., ROLE AND EFFECTIVE TREATMENT OF DISPERSIVE FORCES IN MATERIALS: POLYETHYLENE AND GRAPHITE CRYSTALS AS TEST CASES. **J. COMPUT. CHEM.**, 30, 934-9, 2009.

BERTOLAZZI, S., KRASNOZHON, D., KIS, A., NONVOLATILE MEMORY CELLS BASED ON MOS₂/GRAPHENE HETEROSTRUCTURES. **ACS NANO**, 7 (4), 3246–3252, 2013.

CEPERLEY, D. M., ALDER, B. J., GROUND STATE OF THE ELECTRON GAS BY A STOCHASTIC METHOD. **PHYS. REV. LETT.** 45, 566, 1980.

GIANNOZZI, P., BARONI, S., BONINI, N., CALANDRA, M., CAR, R., CAVAZZONI, C., CERESOLI, C., CHIAROTTI, G., L., COCCIONI, M., DABO, I., DAL CORSO, A., GIRONCOLI, S., FABRIS, S., FRATESI, G., GEBAUER, R., GERSTMANN, U., GOUGOUSSIS, C., KOKALJ, A., LAZZERI, M., MARTIN-SAMOS, L., MARZARI, N., MAURI, F., MAZZARELLO, R., PAOLINI, S., PASQUARELLO, A., PAULATTO, L., SBRACCIA, C., SCANDOLO, S., SCLAUZERO, G., SEITSONEN, A. P., SMOGUNOV, A., UMARI, P., WENTZCOVITCH, R. M., QUANTUM ESPRESSO: A MODULAR AND OPEN-SOURCE SOFTWARE PROJECT FOR QUANTUM SIMULATIONS OF MATERIALS. **JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER**, 21, 395502, 2009.

GIANNOZZI, P., ANDREUSSI, O., BRUMME, T., BUNAU, O., NARDELLI, M. B., CALANDRA, M., CAR, R., CAVAZZONI, C., CERESOLI, C., COCCIONI, M., COLONNA, N., CARNIMEO, I., AL CORSO, A., GIRONCOLI, S., DELUGAS, P., DISTASIO JR, R. A., FERRETTI, A., FLORIS, A., FRATESI, G., FUGALLO, G.,

GEBAUER, R., GERSTMANN, U., GIUSTINO, F., GORNI, T., JIA, J., KAWAMURA, M., KO, H-Y., KOKALJ, A., KÜÇÜKBENLİ, E., LAZZERI, M., MARSILI, M., MARZARI, N., MAURI, F., NGUYEN, N. L., NGUYEN, H-V., OTERO-DE-LA-ROZA, A., PAULATTO, L., PONCÉ, S., ROCCA, D., SABATINI, R., SANTRA, B., SCHLIPF, M., SEITSONEN, A. P., SMOGUNOV, A., TIMROV, I., THONHAUSER, T., UMARI, P., VAST, N., WU, X., BARONI, S., ADVANCED CAPABILITIES FOR MATERIALS MODELLING WITH QUANTUM ESPRESSO. **JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER**, 29, 465901, 2017.

HATTENDORF, S., GEORGI, A., LIEBMANN, M., MORGENSTERN, M., NETWORKS OF ABA AND ABC STACKED GRAPHENE ON MICA OBSERVED BY SCANNING TUNNELING MICROSCOPY. **SURFACE SCIENCE**, 610, 53-58, 2013.

HE Y., CHEN W., LI X., ZHANG Z., FU J., ZHAO C., XIE E., FREESTANDING THREE-DIMENSIONAL GRAPHENE/MNO₂ COMPOSITE NETWORKS AS ULTRALIGHT AND FLEXIBLE SUPERCAPACITOR ELECTRODES. **ACS NANO**, 7(1), 174-182, 2013.

HENKELMAN, G., UBERUAGA, B. P., JÓSSON, H., A CLIMBING IMAGE NUDGED ELASTIC BAND METHOD FOR FINDING SADDLE POINTS AND MINIMUM ENERGY PATHS. **J. CHEM. PHYS.** 113, 9901, 2000.

LATIL, S., HENRARD L., CHARGE CARRIERS IN FEW-LAYER GRAPHENE FILMS. **PHYS REV LETT.**, 97(3), 036803, 2006.

LELIS-SOUSA, R., CALDAS, M. J., AB INITIO STUDY OF THE EARLY STAGES OF GAS-PHASE WATER OXIDATION OF THE Si(100)(2x1):H SURFACE. **PHYS. REV. B**, 84, 205314, 2011.

LI, X., TAO, L., CHEN, Z., FANG, H., LI, X., WANG, X., XU, J-B., ZHU, H., GRAPHENE AND RELATED TWO-DIMENSIONAL MATERIALS: STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS FOR ELECTRONICS AND OPTOELECTRONICS. **APPLIED PHYSICS Reviews**, 4, 021306, 2017.

LIN, X., LIU, P., WEI, Y., LI, Q., WANG, J., WU, Y., FENG, C., ZHANG, L., FAN, S., JIANG, K.. DEVELOPMENT OF AN ULTRA-THIN FILM COMPRISED OF A GRAPHENE MEMBRANE AND CARBON NANOTUBE VEIN SUPPORT. **NAT. COMMUNICATIONS**, 4, 29201-7, 2013.

MENEZES, M. G., CAPAZ, R. B., LOUIE, S. G., AB INITIO QUASIPARTICLE BAND STRUCTURE OF ABA AND ABC-STACKED GRAPHENE TRILAYERS. **PHYS. REV. B**, 89, 035431, 2014.

NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V.,

- JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGOREVA, I. V., FIRSOV, A. A., ELECTRIC FIELD EFFECT IN ATOMICALLY THIN CARBON FILMS. **SCIENCE**, 306, 666 - 669, 2004.
- PADILHA, J. E., FAZZIO, A., DA SILVA, A. J. R., VAN DER WAALS HETEROSTRUCTURE OF PHOSPHORENE AND GRAPHENE: TUNING THE SCHOTTKY BARRIER AND DOPING BY ELECTROSTATIC GATING. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, 114, 066803, 2015.
- PERDEW, J. P., ZUNGER, A., SELF-INTERACTION CORRECTION TO DENSITY-FUNCTIONAL APPROXIMATIONS FOR MANY-ELECTRON SYSTEMS. **PHYS. REV. B**, 23, 5048, 1981.
- PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., GENERALIZED GRADIENT APPROXIMATION MADE SIMPLE. **PHYS. REV. LETT.** 77, 3865, 1996.
- POLAT, E. O., KOCABAS, C., BROADBAND OPTICAL MODULATORS BASED ON GRAPHENE SUPERCAPACITORS, **NANO LETT.**, 13, 5851, 2013.
- SCHWIERZ, F., GRAPHENE TRANSISTORS. **NATURE NANOTECHNOLOGY**, 5, 487 - 496, 2010.
- SENSALE-RODRIGUEZA, B., GRAPHENE-INSULATOR-GRAPHENE ACTIVE PLASMONIC TERAHERTZ DEVICES. **APPL. PHYS. LETT.**, 103, 123109, 2013.
- WALLACE, P. R. THE BAND THEORY OF GRAPHITE. **PHYSICAL REVIEW**, 71, 622-634, 1947.
- WANG, G., DAI, Z., WANG, Y., TAN, P., LIU, L., XU, Z., WEI, Y., HUANG, R., ZHANG, Z., MEASURING INTERLAYER SHEAR STRESS IN BILAYER GRAPHENE. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, 119, 036101, 2017.
- XU, P., YANG, Y., QI, D., BARBER, S. D., SCHOELZ, J. K., ACKERMAN, M. L., BELLAICHE, L., THIBADO, P. M., ELECTRONIC TRANSITION FROM GRAPHITE TO GRAPHENE VIA CONTROLLED MOVEMENT OF THE TOP LAYER WITH SCANNING TUNNELING MICROSCOPY. **PHYS. REV. B**, 86, 085428, 2012.
- YE, R., XIANG, C., LIN, J., PENG, Z., HUANG, K., YAN, Z., COOK, N. P., SAMUEL, E. L. G., HWANG, C-C., RUAN, G., CERIOTTI, G., RAJ, A-R. O., MARTÍ, A. A., TOUR, J. M., COAL AS AN ABUNDANT SOURCE OF GRAPHENE QUANTUM DOTS. **NATURE COMMUNICATIONS**, 4, 2943, 2013.
- YU, D. Y. W., PRIKHODCHENKO, P. V., MASON, C. W., BATABYAL, S. K., GUN, J., SLADKEVICH, S., MEDVEDEV, A. G., LEV, O., HIGH-CAPACITY ANTIMONY SULPHIDE NANOPARTICLE DECORATED GRAPHENE COMPOSITE AS ANODE FOR SODIUM-ION BATTERIES. **NAT. COMMUNICATIONS**, 4, 2922, 2013.
- ZACHARIA, R., ULBRICHT, H., HERTEL, T., INTERLAYER COHESIVE ENERGY OF GRAPHITE FROM THERMAL DESORPTION OF POLYAROMATIC HYDROCARBONS. **PHYS. REV. B**, 69, 155406, 2004.