# Simulação de imagens de microscopia de tunelamento para diferentes estruturas cristalinas da grafite

Rodrigo dos Santos Pereira and Luis Henrique de Lima Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André - SP

O Microscópio de Tunelamento por Varredura (STM) é extremamente versátil no estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de superfícies. As imagens obtidas com o STM fornecem um "retrato" da densidade local de estados eletrônicos (LDOS) da superfície em estudo. Na grafite, tipicamente observa-se que as imagens medidas com o STM não refletem a simetria da estrutura *honeycomb* associada à camada mais externa do material, pois as interações entre as camadas afetam a LDOS da superfície. Portanto, a interpretação dos resultados obtidos com o STM demanda uma análise adequada da estrutura eletrônica do material investigado. Neste Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) em Física, foi investigado como os diferentes tipos de empilhamento da grafite influenciam na corrente de tunelamento medida com o STM. Em particular, foi utilizado a Teoria do Funcional da Densidade e o modelo proposto por Tersoff e Hamann para simular imagens obtidas com o STM para diferentes empilhamentos das camadas de grafite e também para o grafeno isolado. Os resultados computacionais demonstraram que é possível utilizar o STM para distinguir os diferentes tipos de empilhamento na grafite a partir da variação do potencial de tunelamento e da distância entre a ponta e a superfície. Além disso, as simulações foram capazes de reproduzir a simetria observada nas imagens experimentais tipicamente obtidas.

Keywords: STM; DFT; Tersoff-Hamann; grafite hexagonal; grafite romboédrico; grafeno

## I. INTRODUÇÃO

A invenção do Microscópio de Tunelamento por Varredura (STM) [1] revolucionou a ciência de materiais visto que o seu desenvolvimento possibilitou "enxergar" átomos em superfícies [2]. Anteriormente, a maioria das determinações estruturais de superfícies a nível atômico era feita pela técnica de Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED). Nesse caso, a posição dos átomos da superfície é obtida através da análise dos padrões de difração que exibem as características do espaço recíproco associado à superfície em estudo. As informações quantitativas das posições atômicas são obtidas através de cálculos de espalhamento múltiplo os quais, em geral, não são triviais [3]. Por outro lado, o STM já fornece, em princípio, uma "imagem" no espaço real, um dos fatos que o torna um instrumento extremamente atrativo na análise topográfica de superfícies.

Essencialmente, o STM consiste de uma ponta metálica muita fina que é posicionada bem próxima da superfície em estudo (da ordem de poucos nanômetros ou menos). A figura 1 mostra uma ilustração esquemática do instrumento. Uma diferença de potencial elétrico é aplicada entre a ponta e a amostra (sample bias,  $V_b$ ) e, então, mede-se uma corrente de tunelamento  $(I_t)$  entre a amostra e a ponta. Dependendo da polaridade da tensão elétrica aplicada, os elétrons sairão da ponta para a amostra ou vice-versa, de tal modo que pode-se mapear os estados eletrônicos ocupados (elétrons saindo da amostra para a ponta) ou os estados eletrônicos desocupados (elétrons saindo da ponta para a amostra) do material em estudo [4]. Portanto, a corrente de tunelamento fornece informações da densidade de estados eletrônicos da amostra na região em que a ponta está localizada, ou seja, com o STM tem-se um mapeamento da densidade local de estados (LDOS) da superfície. Logo, deve-se tomar um certo cuidado ao interpretar as imagens obtidas com STM visto que na realidade o instrumento fornece a

LDOS da superfície e não a sua topografia [5].



Figura 1: Montagem experimental básica de um modelo específico de STM. Uma ponta metálica controlada por piezoelétricos varre a superfície da amostra e mede-se a corrente de tunelamento  $I_t$ . A ponta metálica é conectada ao terra e um potencial elétrico  $V_b$  é aplicado à amostra (*sample bias*). Figura adaptada da referência [6].

A grafite é um sistema comumente utilizado para calibrar o STM devido à facilidade de obter-se imagens de alta resolução nesse material, mesmo em experimentos realizados sob condições atmosféricas [7, 8]. Contudo, a interpretação das imagens da grafite obtidas no STM foi tema de um longo debate na comunidade científica [9– 11]. A estrutura cristalina da grafite ideal é composta de folhas de carbono com estrutura do tipo *honeycomb* (grafeno) superpostas com o empilhamento ABA, também chamado de empilhamento do tipo *Bernal*, como mostra a figura 2(b). As folhas de carbono são fracamente ligadas por interações de *van der Waals* por intermédio dos orbitais  $2p_z$  perpendiculares ao plano cristalino. As imagens topográficas obtidas para a grafite com o STM nem sempre refletem a simetria da estrutura *honeycomb*, como mostra a figura 3(a). Na realidade, existe uma variedade de imagens com diferentes simetrias que podem ser observadas com o STM em superfícies de grafite. Isso deve-se ao fato das camadas abaixo da superfície influenciarem na LDOS da camada superior modificando portanto os resultados obtidos com o STM. Logo, pequenos desvios da camada inferior com relação à superior alteram significativamente os resultados obtidos com o STM [12]. Como mostra a imagem de STM da figura 3(b), quando uma única camada de grafite (grafeno) é suportada em outro substrato, neste caso  $SiO_2$ , a estrutura honeycomb pode ser observada [13].



Figura 2: Exemplos dos modos de empilhamento de camadas de grafite. Empilhamentos (a) AAA, (b) Bernal ou ABA e (c) romboédrico ou ABC. Imagem obtida da referência [14].

Além do empilhamento do tipo *Bernal*, a grafite também pode apresentar uma estrutura romboédrica no qual o empilhamento das camadas apresenta uma estrutura com empilhamento ABC, como ilustra a figura 2(c), podendo ser observada a presença dos dois tipos de estrutura em grafites naturais. Além disso, na interface entre os dois tipos de empilhamento, observa-se caraterísticas que sugerem um comportamento supercondutor a 350 K [15]. Assim, identificar as regiões com os dois tipos de empilhamento é fundamental para entender as propriedades supercondutoras dessas interfaces. Neste trabalho, foi investigado como os diferentes tipos de empilhamento (ABA e ABC) alteram a LDOS da superfície da grafite e, consequentemente, as imagens obtidas por STM nas diferentes regiões [16]. O estudo foi extendido para um possível empilhamento AAA na grafite (veja a figura 2(a)) e também para a camada de grafeno isolada. Para isso, foi utilizada a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para obter a LDOS dos sistemas em estudo e as imagens simuladas de STM foram obtidas na aproximação de Tersoff-Hamann [17, 18].

#### II. **OBJETIVOS**

Nesse trabalho foram obtidas imagens simuladas de microscopia de tunelamento (STM) para diferentes estruturas cristalinas da grafite e também para o grafeno isolado. As imagens foram obtidas a partir da densidade local de estados (LDOS) para as diferentes superfícies via a teoria do funcional da densidade (DFT), na aproximação de Tersoff-Hamann. O objetivo principal consiste



Figura 3: Imagens de STM obtidas experimentalmente. (a) Imagem para a grafite (HOPG - Highly oriented pyrolytic graphite). Condições:  $V_b = -80$  mV,  $I_t = 0.2$  nA. Neste caso, a imagem apresenta uma estrutura triangular e não é observada a estrutura honeycomb, como indica o hexágono esquemático em amarelo. Figura adaptada da referência [12]. (b) Imagem para o grafeno suportado sobre a superfície de  $SiO_2$ . Condições:  $V_b = 190 \text{ mV}, I_t = 0.02 \text{ nA}$ . Neste caso é possível observar a estrutura honeycomb. Figura adaptada da referência [13].

em definir parâmetros de varredura, em particular, a distância ponta-superfície e o potencial elétrico aplicado, de maneira a permitir que as distintas estruturas cristalinas possam ser distinguidas em imagens de STM. Diferenciar os empilhamentos romboédrico e *Bernal* da grafite com uma técnica capaz de sondar as estruturas no espaço real e com resolução subnanométrica é um passo importante no entendimento das possíveis propriedades supercondutoras que essas interfaces demonstram ter [15].

## III. METODOLOGIA

Para obter as imagens de STM é preciso calcular a corrente de tunelamento  $I_t$ . Neste trabalho, o sistema "ponta-amostra" foi analisado separadamente, ou seja, é feito uma descrição da amostra e da ponta individualmente e, em seguida, a interação entre a ponta e a amostra é analisada. Como já citado, a LDOS da superfície dos diferentes sistemas foi calculada usando DFT, implementada no pacote computacional Quantum ESPRESSO [19, 20]. Não faz parte do escopo deste trabalho apresentar uma descrição detalhada da teoria do funcional da densidade, porém, um breve resumo com as ideias principais será apresentado. O leitor interessado pode consultar as inúmeras referências sobre o assunto [21–23].

A mecânica quântica nos diz que toda a informação que um sistema possui está contida na função de onda total  $\Psi$  do sistema. A função de onda é obtida, no caso não-relativístico, resolvendo uma equação fundamental, a equação de Schrödinger (ES). Em sistemas físicos como sólidos e moléculas, onde temos a interação entre vários elétrons e dos elétrons com um certo número de núcleos (problema de muitos corpos), a solução numérica exata da ES se torna computacionalmente inviável, mesmo para um número limitado de constituintes. Desta maneira, várias metodologias teóricas e computacionais têm sido desenvolvidas ao longo do tempo para se resolver a ES para

o problema de muitos corpos, entre elas a DFT. Portanto, a DFT é uma eficiente teoria desenvolvida para o estudo de moléculas, nanoestruturas, sólidos, superfícies e inter-

faces, solucionando versões aproximadas da ES. Como já citado, conhecendo a função de onda podemos obter valores para as grandezas físicas de interesse, chamadas de *observáveis*. Um importante *observável* é a densidade eletrônica em uma certa posição do espaço  $n(\vec{r})$ . Esta quantidade pode ser definida em termos das funções de onda individuais dos elétrons como [22]:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \tag{1}$$

onde a soma é feita sobre todas as funções de onda individuais dos elétrons que estão ocupadas. Uma das ideias principais da DFT é promover a quantidade  $n(\vec{r})$  de apenas mais um observável para o status de variável chave, em que o cálculo de qualquer outro observável passa a ser feito baseado nesta quantidade. Portanto, as grandezas físicas de interesse passam a ser funcionais da densidade eletrônica, por isso o nome da teoria.

A DFT se baseia em dois teoremas fundamentais propostos por Kohn e Hohenberg [24] e na dedução de uma série de equações por Kohn e Sham [25] na década de 1960. Os teoremas são:

- 1. A energia total do estado fundamental da equação de Schrödinger é um funcional único da densidade eletrônica.
- 2. A densidade eletrônica que minimiza o funcional global da energia é a verdadeira densidade eletrônica correspondente à solução completa da equação de Schrödinger.

Como pode ser observado dos teoremas acima, o principal objetivo se torna determinar a densidade eletrônica, que por sua vez é determinada pelas funções de onda que são soluções da ES. Isso não parece mostrar que o problema original de resolver a ES foi simplicado. Porém, Kohn e Sham mostram que a densidade eletrônica exata do sistema pode ser obtida a partir das chamadas equações de Kohn-Sham (EKS) [25]. As equações de Kohn-Sham têm a forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r})$$
<sup>(2)</sup>

onde  $V_{ext}$  é o potencial externo devido aos íons,  $V_H$  é o potencial de Hartree e  $V_{xc}$  é o potencial de troca-correlação [22, 23]. As soluções  $\psi_i$  das EKS são funções de onda do tipo single-electron e dependem apenas das três variáveis espaciais. As funções de onda  $\psi_i$  são comumentes chamadas de orbitais de KS e é importante destacar que esses orbitais não são as funções de onda do sistema interagente, assim como  $\varepsilon_i$  não é o autovalor de energia do sistema real; apenas a densidade do estado fundamental  $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\vec{r})|^2$  é igual nos sistemas real e fictício. Como a hamiltoniana de KS depende da própria densidade eletrônica, o método auto-consistente é comumente empregado para resolver a EKS.

Os cálculos de DFT foram realizados com o código computacional Quantum ESPRESSO [19, 20], o qual utiliza uma base de ondas planas para aproximar a densidade eletrônica. Para a obtenção da densidade eletrônica da superfície foram realizados cálculos *ab initio* com a aproximação do gradiente generalizado (GGA), usando o funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [26] para o termo de troca-correlação das equações de Kohn-Sham. Foi utilizado um critério de convergência de  $10^{-8}$  Ry no método auto-consistente em todos os cálculos.

Para simular os experimentos de STM, podemos calcular a corrente de tunelamento através da regra de ouro de Fermi, que nos permite calcular a taxa de transmissão de um estado eletrônico da amostra  $\psi_s$  para um estado eletrônico da ponta  $\psi_t$ . Isso exige que a estrutura eletrônica da ponta seja conhecida. Uma aproximação muito utilizada e que foi empregada neste presente trabalho é a aproximação de Tersoff-Hamann [17, 18]. Nesta aproximação, o estado eletrônico da ponta é adotado como um orbital do tipo s e os elementos de matriz de tunelamento são independentes das posições laterais da ponta, ou seja, somente a distância ponta-superfície é relevante. Assim, é possível mostrar que, para pequenos potenciais elétricos aplicados entre a ponta e a superfície, surge uma corrente de tunelamento, na qual a densidade de corrente (j) é proporcional a densidade local de estados sondada pelo STM ( $\rho_{STM}$ ):

$$j(\vec{r}, V_b) \propto \rho_{STM}(\vec{r}, V_b)$$
 (3)

onde

$$\rho_{STM}(\vec{r}, V_b) \equiv \int_{E_F - eV_b}^{E_F} \rho(\vec{r}, E) dE \tag{4}$$

е

$$\rho(\vec{r},E) \equiv \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \delta(E_{n\vec{k}}-E)$$
 (5)

Aqui,  $\rho(\vec{r}, E)$  é a densidade local de estados no centro de curvatura da ponta,  $\vec{r} = (x, y, z)$ , e  $\psi_{n\vec{k}}$  são as funções de onda para os estados com energia  $E_{n\vec{k}}$  próximos ao nível de Fermi ( $E_F$ ). As funções de onda e energias são obtidas pela resolução auto-consistente da EKS, como descrito anteriormente.

Portanto, as imagens simuladas de STM que serão apresentadas neste trabalho são visualizações da densidade local de estados eletrônicos sondada pelo STM,  $\rho_{STM}(\vec{r}, V_b)$ , para diferentes posições (x, y) em um plano paralelo aos planos cristalinos da grafite. As grandezas investigadas são o valor do sample bias  $V_b$  e a distância hentre a ponta e a superfície. Nas imagens, os valores de maior densidade são mostrados em tons mais claros comparados às regiões mais escuras de mais baixa densidade. As densidades são da ordem de ~  $10^{-5}$  elétrons/bohr<sup>3</sup>.

#### IV. RESULTADOS E ANÁLISE DE DADOS

#### A. Otimização estrutural da grafite e do grafeno

As diferentes estruturas atômicas analisadas neste trabalho tiveram, primeiramente, seus parâmetros estruturais otimizados com as simulações de DFT. Devido ao caráter periódico das simulações ab initio empregadas, o modelo de grafeno consiste basicamente de um empilhamento AAA de camadas de carbono, mas com uma grande distância interplanar de 18 Å para evitar a interação entre os planos atômicos (camada isolada). A figura 4(a) mostra um esquema da estrutura honeycomb do grafeno e, consequentemente, das monocamadas de grafite. A estrutura bidimensional é uma rede hexagonal formada pelos vetores  $\vec{a}_1 \in \vec{a}_2$ , onde  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_1| = a$ , que é o parâmetro de rede no plano do grafeno/grafite. A estrutura honeycomb é formada por duas sub-redes hexagonais rotuladas como  $\alpha \in \beta$  na figura 4(a). Dentro da aproximação de DFT empregada, a energia total do sistema foi variada em função do parâmetro de rede a para o grafeno, como mostra a figura 4(b). A menor energia obtida, ou seja, o modelo estrutural energeticamente mais favorável, foi para o parâmetro de rede  $a = (2.47 \pm 0.01)$  Å (4.67 bohr). Este valor está em excelente acordo com o valor experimental esperado de 2.46 Å [27], o que demonstra a confiabilidade nas simulações empregadas. Estes resultados foram obtidos utilizando 40 Ry para a energia cinética de corte das funções de onda e 140 Ry para a energia cinética de corte da densidade de carga. A zona de Brillouin foi amostrada utilizando uma rede de pontos k's de  $4 \times 4 \times 1$  no esquema de Monkhorst-Pack [28]. Estes parâmetros foram determinados a partir de testes de convergência realizados com o intuito de obter resultados confiáveis com o menor custo computacional possível.

De maneira similar, os parâmetros estruturais para os diferentes empilhamentos da grafite foram obtidos na abordagem DFT. Além do parâmetro de rede no plano a, outra distância relevante é a distância entre os planos de grafite  $d_q$ . Os diferentes empilhamentos diferem-se em relação as posições dos átomos nas camadas adjacentes. Para o empilhamento AAA, os átomos  $\alpha \in \beta$  possuem átomos de carbono localizados diretamente abaixo na segunda camada. No empilhamento ABA, o átomo  $\alpha$  possui um átomo diretamente abaixo na segunda camada, mas o átomo  $\beta$  se localiza no centro do hexágono da camada abaixo. No empilhamento ABC, o átomo  $\alpha$  possui um átomo diretamente abaixo na segunda camada e o átomo  $\beta$  possui um átomo diretamente abaixo na terceira camada. Para a grafite, a interação de van der Walls entre os planos atômicos é de extrema importância na estabilidade da estrutura. A correção de longo alcance foi incluída segundo o modelo proposto por S. Grimme (D2) [29]. Os resultados estão apresentados na tabela I. É importante observar que estes resultados foram obtidos para o volume (bulk) de grafite, sem a inclusão da superfície. A inclusão da superfície é necessária para as simulações das imagens de STM e será discutida mais adiante. Os resultados da tabela I foram obtidos utilizando 80 Ry para a energia cinética de corte das funções de onda e 150 Ry



Figura 4: (a) Estrutura *honeycomb* do grafeno ou, equivalentemente, dos planos atômicos individuais que formam a grafite. (b) Otimização do parâmetro de rede do grafeno com DFT. Variação da energia total (em Ry) em função do parâmetro de rede a (em bohr).

para a energia cinética de corte da densidade de carga. A zona de Brillouin foi amostrada utilizando uma rede de pontos k's de  $4 \times 4 \times 1$  no esquema de Monkhorst-Pack. Como no caso das simulações para o grafeno, estes valores utilizados foram otimizados.

Tabela I: Parâmetros estruturais para os diferentes empilhamentos da grafite obtidos com as simulações de DFT. Parâmetro de rede no plano a e distância perpendicular entre os planos atômicos  $d_g$ .

empilhamento	a	$d_g$
AAA	2.46 Å	3.50 Å
ABA	2.46 Å	3.25 Å
ABC	2.46 Å	3.23 Å

Os resultados para os parâmetros estruturais dos diferentes modos de empilhamento na grafite mostram que, o parâmetro de rede no plano a é essencialmente o mesmo que o obtido para o grafeno, como esperado [30]. Nestes sistemas, a interação entre os átomos no plano é do tipo covalente e a fraca interação do tipo van der Walls entre os planos influencia pouco nestas ligações. Para a distância  $d_g$  entre os planos cristalinos, é observado que os valores para o empilhamento ABA e ABC são bem próximos, 3.25 Å e 3.23 Å, respectivamente. Isso está de acordo com o fato que essas duas diferentes estruturas são energeticamente muito próximas, com o empilhamento ABA 0.18 meV por átomo mais favorável do que o

empilhamento ABC [31]. Esses resultados estão também de acordo com o valor experimental para  $d_g$  de 3.35 Å para ambas as estruturas [31]. Com relação ao valor de  $d_g$  de 3.5 Å obtido para o empilhamento AAA, podemos observar como essa estrutura é energeticamente menos favorável que a ABA e ABC, já que uma distância maior significa uma interação mais fraca entre os planos e uma estabilidade termodinâmica menor comparada aos outros modelos.

#### B. Simulação de imagens de STM

As densidades eletrônicas necessárias para as simulações das imagens de STM na aproximação de Tersoff-Hamann foram obtidas a partir das estruturas relaxadas da seção anterior, mas a zona de Brillouin foi amostrada com uma rede de pontos k's de  $10 \times 10 \times 1$ , mais densa que os resultados anteriores, com o objetivo de sondar a estrutura eletrônica com mais detalhes. Como já citado, as imagens de STM são visualizações da densidade local de estados eletrônicos sondada pelo STM,  $\rho_{STM}(\vec{r}, V_b)$ , para diferentes valores do sample bias  $V_b$  e da distância h entre a ponta e a superfície. Para o caso do grafeno, como a estrutura periódica utilizada nas simulações de DFT possui uma distância entre as monocamadas de 18 Å, o plano de densidade sondada pelo STM não sofre influência das outras monocamadas periódicas, ou seja, a superfície já está de alguma maneira incluída. Isso é diferente para o caso das grafites, onde a distância entre as camadas de carbono são da ordem de 3.2 Å. Por exemplo, se o experimento de STM for simulado para uma distância de 1.6 Å entre a ponta e a "superfície", o plano de densidade eletrônica sondado está igualmente distante da monocamada logo acima, o que influenciará os resultados. Para incluir a superfície, foi empregado o modelo de slab. Nesta abordagem, é incluído um certo número de camadas atômicas (slab) para descrever o volume do material, mas com um vão (gap) de vácuo entre os slabs, para reduzir a interação entre os diferentes "pedaços" do material. Essa aproximação se faz necessária devido ao caráter periódico das simulações *ab initio* empregadas. Foi utilizado um slab com 6 camadas atômicas para os três tipos de empilhamento da grafite e um parâmetro de rede perpendicular aos planos cristalinos de 32 Å. Isso resulta em um gap de vácuo de aproximadamente 16 Å entre os slabs. As distâncias entre os átomos de carbono no plano e entre as camadas atômicas dentro do slab são as obtidas pelas otimizações da seção anterior.

As figuras 5 e 6 mostram imagens simuladas de STM para o grafeno sobrepostas a uma ilustração esquemática da estrutura atômica do grafeno (em verde) para facilitar a identificação das posições na imagens. As imagens mostradas são para os potenciais aplicados à amostra  $V_b$  de ±1.4 V e ±2.0 V e para as distâncias h entre a ponta e a superfície de 1.0 Å e 2.2 Å. Foram também simuladas imagens para as mesmas distâncias h, mas com um sample bias intermediário de ±1.6 V. Como os resultados são essencialmente os mesmos, essas imagens não são mostradas.

As imagens simuladas para o grafeno mostram que



Figura 5: Imagens simuladas de STM para o grafeno, (1.23×1.23) nm<sup>2</sup>. Condições: (a)  $V_b = 1.4$  V e h = 1.0 Å, (b)  $V_b = 2.0$  V e h = 1.0 Å, (c)  $V_b = 1.4$  V e h = 2.2 Å e (d)  $V_b = 2.0$  V e h = 2.2 Å.



Figura 6: Imagens simuladas de STM para o grafeno, (1.23×1.23) nm<sup>2</sup>. Condições: (a)  $V_b = -1.4$  V e h = 1.0 Å, (b)  $V_b = -2.0$  V e h = 1.0 Å, (c)  $V_b = -1.4$  V e h = 2.2 Å e (d)  $V_b = -2.0$  V e h = 2.2 Å.

a densidade de estados eletrônicos sondada pelo STM  $\rho_{STM}(\vec{r}, V_b)$  é muito similar para os potenciais positivos e negativos aplicados, resultado da peculiar estrutura de bandas do grafeno [32]. Os estados ocupados e não-ocupados na estrutura de bandas se "tocam" nos chamados pontos de Dirac em K e K' da zona de Brillouin. A densidade de estados ocupados e não-ocupados em torno do nível de Fermi é muito similar e resulta em imagens também bastante similares. Porém, é possível observar que resoluções atômicas são mais facilmente obtidas para potenciais positivos mais intensos e para posições da ponta de STM mais próximas da superfície, como mostra a figura 5(b). Apesar das imagens simuladas terem sido obtidas para uma camada atômica suspensa, resoluções atômicas podem ser obtidas para o grafeno suportado em substratos amorfos, como apresentado para o substrato de  $SiO_2$  na figura 3(b). Quando o grafeno é suportado em substratos metálicos cristalinos, é observado, em geral, uma modulação na corrente de tunelamento com uma periodicidade de longo alcance, devido às diferenças no parâmetro de rede entre o grafeno e o substrato. Um exemplo típico é o grafeno sobre a superfície (111) do Ir [27]. Nestes casos, a resolução atômica para o grafeno é similar a das imagens obtidas neste trabalho, mas moduladas pela superestrutura.

Para analisar as imagens, é interessante definir um parâmetro de assimetria (A) [33], definido como:

$$A \equiv \frac{\rho_{STM}(\beta) - \rho_{STM}(\alpha)}{\rho_{STM}(\beta) + \rho_{STM}(\alpha)} \tag{6}$$

onde a densidade local de estados sondadas pelo STM ou, equivalentemente, a corrente de tunelamento é medida/calculada nos sítios  $\alpha \in \beta$  definidos na figura 4(a). Como pode ser observado das figuras 5 e 6, A é nulo, pois os sítios  $\alpha \in \beta$  são equivalentes para a camada de grafeno isolada.

Para os diferentes modelos de empilhamento para a grafite, AAA, ABA e ABC, foram simulados um total de 144 imagens para os potenciais:  $V_b = \pm 0.6$  V,  $V_b = \pm 0.8$  V,  $V_b = \pm 1.0$  V,  $V_b = \pm 1.4$  V,  $V_b = \pm 1.6$  V e  $V_b = \pm 2.0$  V e para as distâncias ponta-superfície: h = 1.0 Å, 1.3 Å, 2.0 Å e 2.2 Å. Como muitas imagens são visualmente semelhantes, apenas as mais relevantes serão apresentadas e suas particularidades discutidas.



Figura 7: Imagens simuladas de STM para a grafite com empilhamento AAA,  $(1.23 \times 1.23) \text{ nm}^2$ . Condições: (a)  $V_b = 0.6 \text{ V}$ e h = 1.0 Å, (b)  $V_b = 2.0 \text{ V}$  e h = 1.0 Å, (c)  $V_b = 0.6 \text{ V}$  e h = 2.2 Å e (d)  $V_b = -2.0 \text{ V}$  e h = 2.2 Å.

A figura 7 mostra imagens simuladas de STM para o empilhamento AAA da grafite sobrepostas a uma ilustração esquemática da estrutura atômica da grafite AAA (em laranja). Como esperado, a assimetria A entre os átomos  $\alpha$  e  $\beta$  é nula, já que ambos possuem átomos de carbono posicionados diretamente abaixo na camada inferior à superfície. Assim como para o grafeno, distâncias menores entre a ponta e a superfície favorecem a obtenção de resolução atômica, assim como potenciais mais altos. Entretanto, devido à interação da camada superficial com os planos mais internos, a densidade de carga é mais concentrada próxima à superfície. Com isso, ao afastar a ponta, a resolução atômica é "perdida" mais facilmente comparada ao grafeno. Outro ponto importante, que ficará mais evidente com a apresentação das imagens para os outros empilhamentos, é que na situação de uma amostra que contenha os diferentes empilhamentos na mesma superfície, as regiões com empilhamento AAA seriam facilmente identificadas, já que a assimetria é nula independentemente do  $V_b$  e h aplicado.



Figura 8: Imagens simuladas de STM para a grafite com empilhamento ABA (coluna da esquerda em azul claro) e com empilhamento ABC (coluna da direita em azul escuro),  $(1.23 \times 1.23)$  nm<sup>2</sup>. Condições: (a,b)  $V_b = 0.6$  V e h = 1.0 Å, (c,d)  $V_b = 2.0$  V e h = 1.0 Å, (e,f)  $V_b = 0.6$  V e h = 2.2 Å e (g,h)  $V_b = 2.0$  V e h = 2.2 Å.

As figuras 8 e 9 apresentam as imagens simuladas para o empilhamento *Bernal* (ABA) e romboédrico (ABC). Nestas figuras, a coluna da esquerda mostra os resultados para o empilhamento ABA (em azul claro) e a coluna da direita para o empilhamento ABC (em azul escuro). A alta assimetria A observada experimentalmente entre os sítios  $\alpha \in \beta$ , como mostra a figura 3(a), foi obtida mesmo com o modelo simples de Tersoff-Hamann, o que é um resultado surpreendente. Essa assimetria é bem evidente nas figuras 8(e) e 8(f), para um *sample bias* de 0.6 V e distância ponta-superfície de 2.2 Å. Esses resultados reforçam o cuidado que se deve ter ao interpretar as imagens obtidas com STM, pois o instrumento fornece, de fato, a LDOS da superfície, incluído os efeitos da estrutura eletrônica da ponta, e não diretamente a sua topografia.

Os resultados mostram que, de maneira similar ao que ocorre para o grafeno, não há grandes diferenças entre as imagens quando apenas o sinal de  $V_b$  é alterado, principalmente para as condições em que a distância pontasuperfície são menores. De modo geral, as maiores assimetrias são verificadas para valores menores de  $|V_b|$ , independente da distância h, em concordância com resultados prévios da literatura [33, 34]. Outra observação interessante é que a menor densidade  $\rho_{STM}$  (ou  $I_t$ ) ocorre nos carbonos da superfície que possuem um átomo de carbono localizado diretamente abaixo na segunda camada, tanto no empilhamento ABA, como no ABC. Desta maneira, é



Figura 9: Imagens simuladas de STM para a grafite com empilhamento ABA (coluna da esquerda em azul claro) e com empilhamento ABC (coluna da direita em azul escuro),  $(1.23 \times 1.23)$  nm<sup>2</sup>. Condições: (a,b)  $V_b = -0.6$  V e h = 1.0 Å, (c,d)  $V_b = -2.0$  V e h = 1.0 Å, (e,f)  $V_b = -0.6$  V e h = 2.2 Å e (g,h)  $V_b = -2.0$  V e h = 2.2 Å.

possível distinguir os sítios  $\alpha \in \beta$  com o STM.

Um dos objetivos deste trabalho consiste em determinar parâmetros que permitam diferenciar os empilhamentos da grafite em experimentos de STM. A principal observação das imagens das figuras 8 e 9 é que a assimetria A é mais intensa para o empilhamento ABC comparada ao empilhamento ABA, especialmente para baixos potenciais de tunelamento positivos. Esta análise é mais evidente comparando as figuras 8(a) e 8(b). Portanto, uma maneira de distinguir os dois empilhamentos em uma mesma amostra consiste em calcular a assimetria A, como definida na equação 6, para diferente valores de  $V_b < 1.0$  V, utilizando o modo de varredura em altura constante. É esperado que as regiões com maior variação em A sejam do tipo ABC.

Um dos primeiros trabalhos na literatura que analisaram, do ponto de vista teórico, as assimetrias em imagens de STM para a grafite são os trabalhos de D. Tománek e colaboradores [33, 34]. Nestes trabalhos, os autores concluem que a assimetria A observada para o empilhamento ABA tem origem na particular simetria dos estados eletrônicos próximos aos pontos K' da zona de Brillouin, enquanto que para o empilhamento ABC, a assimetria A é resultado do surgimento de um estado eletrônico de superfície (*surface-state*).

Para finalizar, as imagens simuladas de STM para as grafites hexagonal e romboédrica mostram que, para altos potenciais  $V_b$ , é possível visualizar a estrutura *honeycomb* da camada atômica da superfície (veja as figuras 9(g) e 9(h), por exemplo). Este efeito nos resultados apresentados aqui é puramente eletrônico e consequência das aproximações adotadas. Experimentalmente é bem incomum observar a estrutura *honeycomb* na grafite [9, 35] e quando observada, esta estrutura é, geralmente, atribuída a efeitos de interação mecânica entre a ponta e a superfície [35].

## V. CONCLUSÕES

A técnica de microscopia de tunelamento STM é uma importante técnica experimental que permite obter imagens com resolução atômica da superfície dos materiais e no espaço real. Além da estrutura atômica, outras propriedades como a estrutura eletrônica, forma de orbitais moleculares, propriedades vibracionais e magnéticas, podem ser sondadas com a técnica. Entretanto, no caso da estrutura atômica, as imagens precisam ser analisadas com cuidado, já que as imagens são um mapa da densidade local de estados eletrônicos da superfície na posição da ponta. Neste aspecto, a utilização de simulações computacionais como suporte para a interpretação das imagens experimentais demonstra ser uma abordagem interessante. Neste trabalho, foram obtidas imagens simuladas de microscopia de tunelamento para diferentes estruturas cristalinas da grafite e também para o grafeno isolado, a partir de simulações de DFT e da aproximação de Tersoff-Hamann. A aproximação empregada foi capaz de reproduzir a estrutura triangular comumente observada nos experimentos para a grafite, assim como a estrutura *honeycomb* para o grafeno e para um possível empilhamento AAA para a grafite. Para os dois tipos de estruturas cristalinas da grafite, romboédrica e hexagonal, os resultados mostram que a assimetria nas imagens depende principalmente do potencial elétrico aplicado à amostra, o que permite que as duas estruturas possam ser diferenciadas em experimentos de STM.

#### VI. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Lucas Barreto e Pedro Autreto pela leitura criteriosa e sugestões no texto e pela participação na banca examinadora deste TCC e a André Landulfo pela coordenação da disciplina de TCC. Os autores agradecem também ao Setor de Computação Científica da UFABC pela operação e disponibilidade do *cluster* Titânio. RSP agradece à UFABC pela bolsa de iniciação científica (PIC) que resultou na elaboração deste trabalho.

- G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982), URL https://link.aps.org/ doi/10.1103/PhysRevLett.49.57.
- [2] S. Chiang, Journal of Physics D: Applied Physics 44, 464001 (2011), URL https://doi.org/10.1088% 2F0022-3727%2F44%2F46%2F464001.
- [3] F. Jona, J. A. Strozier, and W. S. Yang, Reports on Progress in Physics 45, 527 (1982), URL https://doi.org/ 10.1088%2F0034-4885%2F45%2F5%2F002.
- [4] J. M. Blanco, F. Flores, and R. Pérez, Progress in Surface Science 81, 403 (2006), ISSN 0079-6816, URL http://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0079681606000542.
- [5] D. P. Woodruff, Journal of Physics: Condensed Matter 22, 084016 (2010), URL https://doi.org/10.1088% 2F0953-8984%2F22%2F8%2F084016.
- [6] (acessado em 9 de dezembro de 2020), URL https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\_ tunneling\_microscope.
- [7] S. Park and C. F. Quate, Applied Physics Letters 48, 112 (1986), URL https://doi.org/10.1063/1.96968.
- [8] M. Flores, E. Cisternas, J. Correa, and P. Vargas, Chemical Physics 423, 49 (2013), ISSN 0301-0104, URL http://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0301010413002784.
- [9] S. Hembacher, F. J. Giessibl, J. Mannhart, and C. F. Quate, Proceedings of the National Academy of Sciences 100, 12539 (2003), ISSN 0027-8424, https://www.pnas.org/content/100/22/12539.full.pdf, URL https://www.pnas.org/content/100/22/12539.
- [10] C. D. Zeinalipour-Yazdi and D. P. Pullman, Chemical Physics 348, 233 (2008), ISSN 0301-0104, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0301010408002012.
- [11] G. Li, A. Luican, and E. Y. Andrei, Phys. Rev. Lett. 102, 176804 (2009), URL https://link.aps.org/doi/ 10.1103/PhysRevLett.102.176804.
- [12] H. S. Wong and C. Durkan, Nanotechnology 23, 185703 (2012), URL https://doi.org/10.1088%2F0957-4484% 2F23%2F18%2F185703.
- [13] A. Luican, G. Li, and E. Y. Andrei, Phys. Rev. B 83, 041405 (2011), URL https://link.aps.org/doi/ 10.1103/PhysRevB.83.041405.
- [14] A. J. M. do Nascimento, Papel de defeitos topologicos em transformações estruturais em grafeno e grafite (PhD thesis - UFMG) (2013).
- [15] C. E. Precker, P. D. Esquinazi, A. Champi, J. Barzola-Quiquia, M. Zoraghi, S. Muiños-Landin, A. Setzer, W. Böhlmann, D. Spemann, J. Meijer, et al., New Journal of Physics 18, 113041 (2016), URL https://doi. org/10.1088%2F1367-2630%2F18%2F11%2F113041.
- [16] P. Xu, Y. Yang, D. Qi, S. D. Barber, M. L. Ackerman, J. K. Schoelz, T. B. Bothwell, S. Barraza-Lopez, L. Bellaiche, and P. M. Thibado, Applied Physics Letters 100, 201601 (2012), URL https://doi.org/10.1063/1. 4716475.
- [17] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 50, 1998 (1983), URL https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevLett.50.1998.
- [18] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B 31, 805 (1985), URL https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevB.31.805.
- [19] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car,

C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, et al., Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 395502 (2009), URL https://doi.org/10.1088% 2F0953-8984%2F21%2F39%2F395502.

- [20] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, et al., Journal of Physics: Condensed Matter 29, 465901 (2017), URL https://doi.org/ 10.1088%2F1361-648x%2Faa8f79.
- [21] K. Capelle, Brazilian Journal of Physics 36, 1318 (2006), ISSN 0103-9733, URL http: //www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext& pid=S0103-97332006000700035&nrm=iso.
- [22] D. S. Sholl and J. A. Steckel, DENSITY FUNCTIONAL THEORY - A Practical Introduction (John Wiley & Sons, 2009).
- [23] F. Giustino, Materials Modelling using Density Functional Theory - Properties and Predictions (Oxford University Press, 2014).
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964), URL https://link.aps.org/doi/10. 1103/PhysRev.136.B864.
- [25] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965), URL https://link.aps.org/doi/10. 1103/PhysRev.140.A1133.
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996), URL https://link.aps.org/doi/ 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [27] A. T. N'Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse, and T. Michely, New Journal of Physics 10, 043033 (2008), URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/ 4/043033.
- [28] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976), URL https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevB.13.5188.
- [29] S. Grimme, Journal of Computational Chemistry 27, 1787 (2006), https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.20495, URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10. 1002/jcc.20495.
- [30] (acessado em 16 de dezembro de 2020), URL https:// rruff.info/doclib/hom/graphite.pdf.
- [31] S. Hattendorf, A. Georgi, M. Liebmann, and M. Morgenstern, Surface Science 610, 53 (2013), ISSN 0039-6028, URL http://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0039602813000101.
- [32] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009), URL https://link.aps.org/doi/10.1103/ RevModPhys.81.109.
- [33] D. Tománek and S. G. Louie, Phys. Rev. B 37, 8327 (1988), URL https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevB.37.8327.
- [34] D. Tománek, S. G. Louie, H. J. Mamin, D. W. Abraham, R. E. Thomson, E. Ganz, and J. Clarke, Phys. Rev. B 35, 7790 (1987), URL https://link.aps.org/doi/10. 1103/PhysRevB.35.7790.
- [35] J. Paredes, A. Martinez-Alonso, and J. Tascón, Carbon **39**, 476 (2001), ISSN 0008-6223, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0008622300002840.