

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

**Modelación y Análisis Computacional de Grafeno a Partir de
DFT**

Proyecto de Investigación

Martín León Suárez

Física

Trabajo de titulación presentado como requisito
para la obtención del título de Licenciado en Física

Quito, 24 de abril de 2019

Universidad San Francisco de Quito USFQ
Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Modelación y Análisis Computacional de Grafeno a Partir de DFT

Martín León Suárez

Calificación:

Nombre del Profesor, Título Académico

Pedro Ducos, Ph.D.

Firma del Profesor

Nombre del Profesor, Título Académico

Alexander Hernández, Ph.D.

Firma del Profesor

Quito, 24 de abril de 2017

DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: _____

Nombres y apellidos: Martín León Suárez

Código: 00123353

Cédula de identidad: 171705693-9

Lugar y fecha: Quito, 24 de abril de 2019

AGRADECIMIENTOS

Como agradecimiento especial a Alexander David Hernández Nieves del grupo de Teoría de la Materia Condensada en el Centro Atómico Bariloche, Argentina. Debido a que con la ayuda y mentoría de Alexander se realizaron todos los cálculos de primeros principios en grafeno, además que me dio la oportunidad de conocer a la ciudad San Carlos de Bariloche.

A Pedro Ducos, quien me guió en la redacción y el proceso en general de este trabajo de titulación.

A Edgar Carrera por su apoyo antes y durante el pregrado. A mis amigos: Joel, Erick, Kevin, Jonathan, Camila, Jorge, Pablo, Felipe, Roberto, Nicolas y Jose, por todas las alegrías, tristezas y el apoyo que nos dimos el uno al otro durante tan difícil aventura; siempre serán parte de mí. De manera especial a Erick Arguello y Jorge Poveda, quienes fueron siempre personas que me dieron una mano para resolver incontables cantidades de dudas.

A mi familia, por todo ser la fuerza necesaria para seguir adelante.

A Solange, por toda tu paciencia, tus consejos y tu amor. La persona que más cerca estuvo de mí, quien me enseñó lo valioso que es levantarse, lo bonito que es vivir y lo hermoso que es hacerlo de la mano.

DEDICATORIA

A mi padres, hermanos y abuelos.

A mí.

Resumen

El grafeno es un material bidimensional en un arreglo cristalino hexagonal formado por átomos de carbonos. Tal material ha mostrado propiedades físicas muy interesantes como: elasticidad, transparencia, dureza, conductividad térmica y eléctrica. En el presente trabajo en primer lugar, se define la red de Bravais y los vectores necesarios para caracterizar la posición de todos los átomos del cristal y sus vectores recíprocos correspondientes. Con ello se calcula las bandas de energía utilizando el modelo de Tight-Binding para primeros vecinos. En el punto K del espacio recíproco aparece el característico cono de Dirac. Más adelante se estudia teóricamente el espectro Raman con sus diferentes bandas D , G , D' y G' . En segundo lugar, se explica los temas más relevantes en la Teoría Funcional de Densidad (DFT) la cual es necesaria para realizar cálculos computacionales a primeros principios. Entre entonces temas se encuentra: el modelo de Thomas Fermi, los teoremas de Hohenberg-Kohn, las ecuaciones de Kohn-Sham y algunas aproximaciones para resolver dichas ecuaciones. La idea principal de la DFT es encontrar la densidad electrónica utilizando las ecuaciones de K-S y utilizarla en la funcional de energía del sistema para poder calcular propiedades del sistema en su estado base. En tercer lugar, se presenta el proceso conocido como *CVD* para el crecimiento del grafeno. En este proceso se utilizan tres gases: Ar , CH_4 y H_2 , en un horno tubular que se encuentra a una temperatura alrededor de $1000^\circ C$. Para separar al grafeno depositado en un sustrato de Cu , comúnmente se realiza transferencia por electrólisis. En cuarto lugar, a través de los programas *Quantum Espresso 5.0.2* y *XCrySDen 1.5.60* se realizaron cálculos a primeros principios utilizando a la DFT. Se calculó: la energía de cohesión, el espectro Raman en Γ , los 6 modos vibracionales, la frecuencia de los fonones en un camino elegido en la primera zona de Brillouin, las 5 primeras bandas de energía y la densidad de estados para 20 bandas. Con el cálculo para el espectro Raman se obtiene a la banda característica G en $1612.39cm^{-1}$ mientras que el valor experimental es de $1582cm^{-1}$. Con las bandas de energía se analizó la hibridación sp^2 del grafeno y el cono de Dirac en K ; ambos son responsables de las propiedades físicas que hacen al grafeno un material muy interesante.

Palabras clave: Grafeno, DFT, CVD, Raman, Fonón, Cono de Dirac.

Abstract

Graphene is a two-dimensional material in a hexagonal crystalline arrangement formed by carbon atoms. This material has shown interesting physical properties as: elasticity, transparency, hardness, thermal, and electrical conductivity. In the present work, first, the Bravais lattice, the primitive vectors, and the reciprocal vectors are defined to characterize the position of all the crystal atoms. With those, the energy bands were calculated by using the Tight-Binding model for first near-neighbors. At the K point of the reciprocal space appears the characteristic Dirac cone. Later, the Raman spectrum is studied theoretically with its different bands D , G , D' , and G' . Second, the most relevant topics in the Functional Theory of Density (DFT) are explained, which is necessary to perform computational ab-initio calculations. The topic studied were: the Thomas Fermi model, the Hohenberg-Kohn theories, the Kohn-Sham equations, and some approximations used to solve these equations. The main idea of DFT is to find the ground state electronic density using the K-S equations and use it in the energy functional of the system to calculate properties of the system in its ground state. Third, the process known as CVD for the growth of graphene is presented. In this process three gases are used: Ar , CH_4 , and H_2 , in a tubular furnace at about $1000^\circ C$. To separate the graphene deposited on a Cu substrate, transfer by electrolysis is performed. Fourth, through *Quantum Espresso 5.0.2* and *XCrySDen 1.5.60* programs, ab-initio calculations were performed using DFT: the cohesion energy, the Raman spectrum in at Γ , the 6 vibrational modes of graphene, the frequency of the phonons in a chosen path in the first Brillouin zone, the first 5 energy bands and the density of states for 20 bands. With the calculation for the Raman spectrum, the characteristic band G is appears at $1612.39cm^{-1}$ while the experimental value is $1582cm^{-1}$. The sp^2 hybridization of graphene and the Dirac cone at K were analyzed using the energy bands; both are responsible for the physical properties that make graphene a very interesting material.

Key words: Graphene, DFT, CVD, Raman, Phonon, Dirac Cone.

Índice

I	Introducción al Grafeno	10
1.	Tight Binding	11
2.	Hibridación sp^2	12
3.	Raman	13
II	DFT	16
4.	Modelo de Thomas Fermi	16
5.	Teoremas de Hohenberg-Kohn	18
6.	Ecuaciones de Kohn-Sham	20
7.	Aproximaciones para Resolver las Ecuaciones de K-S	21
III	CVD	23
8.	Descripción del proceso CVD	23
9.	Pasos dentro de CVD	25
9.1.	Etapa de Crecimiento	25
9.2.	Etapa de Enfriamiento	26
10.	Transferencia por Electrólisis	28
IV	Cálculos de Primeros Principios	30
11.	Estructura del Grafeno	30
12.	Energía de Cohesión	33
13.	Raman	33
14.	Bandas de Energía	36
15.	Densidad de Estados (DOS)	37

16. Conclusiones

39

Referencias

40

Parte I

Introducción al Grafeno

El grafeno es un arreglo cristalino bidimensional de carbonos que forman una red hexagonal tipo panal. Tal material ha mostrado propiedades físicas muy interesantes como: elasticidad, transparencia, dureza, conductividad térmica y eléctrica. Debido a ello, es un material interesante que se está estudiando en la actualidad para diferentes aplicaciones como: transistores, sensores, actuadores, capas de conducción, etc[2]. El grafeno fue descubierto por Prof. Geim y Prof. Novoselov, los cuales recibieron el Premio Nobel de Física en 2010 por tal trabajo. En 2004 Prof. Geim y Prof. Novoselov lograron obtener grafeno a través de exfoliación de grafito utilizando cinta adhesiva[10]. En la actualidad se sigue buscando diferentes métodos para sintetizar grafeno de alta calidad a gran escala. Además es importante entender teóricamente las propiedades físicas del grafeno en el contexto de la física del estado sólido. Para ello es necesario definir matemáticamente la estructura cristalina del grafeno.

La red de Bravais de tipo panal se obtiene al tomar una red tipo Hexagonal y Trigonal con dos átomos por celda unitaria. Los vectores de red se los define como:

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

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

siendo $a = 1.42\text{Å}$ la distancia entre átomos de carbono. Con ello se obtienen sus vectores recíprocos (ver Referencia [9]).

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

$$\vec{g}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})$$

Los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 se utilizan para traslación entre segundos vecinos, es decir entre celdas unitarias. Debido a que cada celda unitaria contiene dos átomos por sitio es necesario definir también un vector para la traslación entre primeros vecinos, es decir dentro de la celda unitaria:

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3})$$

La estructura cristalina del grafeno, así como sus vectores en el espacio real y en el espacio recíproco se los pueden observar en la Figura 0.1

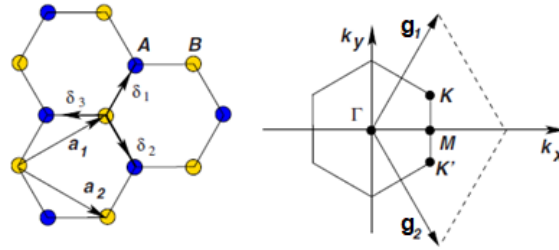


Figura 0.1: Red tipo panal con sus vectores de red \vec{a}_1 y \vec{a}_2 , y los vectores para sus primeros vecinos $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ y $\vec{\delta}_3$ (izquierda). Correspondiente zona de Brillouin con sus vectores recíprocos \vec{g}_1 y \vec{g}_2 mostrando los puntos de alta simetría: K , K' y M (derecha). [9]

1. Tight Binding

Uno de los cálculos para estudiar al grafeno es utilizar el modelo de Tight Binding para primeros vecinos. Este modelo se basa en calcular las bandas de energía (relación de dispersión) utilizando el supuesto de que los orbitales de los electrones se encuentran superpuestos de tal manera que se puede aproximar al Hamiltoniano del sistema (ϵ_s) como el de átomos aislados más una pequeña corrección. El valor esperado de la energía para la superposición de los átomos es 0 cuando están muy separados y para átomos cercanos como primeros vecinos es:

$$E[k] = \epsilon_s + \sum_{m,n} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{n})} \gamma[n] \langle m|n \rangle \quad (1.1)$$

donde ϵ_s es el valor esperado de la energía para átomos aislados, n denota que la sumatoria debe realizarse sobre los primeros vecinos, m denota los átomos por sitio (A y B de la Figura 0.1) y $\gamma[n]$ se lo define como un parámetro empírico que muestra qué tan fácil es para un electrón saltar hacia el átomo vecino en cada dirección cristalina.

En el modelo para el grafeno a primeros vecinos se toma a $\gamma[n] = \gamma$, es decir, el parámetro es constante. Utilizando la Figura 0.1 para definir todas las direcciones en que un electrón de un átomo A puede saltar a uno vecino B: \vec{n}_A y de un átomo B a su vecino A: \vec{n}_B . Cada átomo B tiene tres vecinos, el primero se encuentra realizando la transacción $\vec{n}_{B1} = \vec{\delta}_1$. El segundo vecino se encuentra al trasladar $\vec{n}_{B2} = -\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{\delta}_1$. El tercer vecino se encuentra al trasladar $\vec{n}_{B3} = -\vec{a}_1 + \vec{\delta}_1$. En el caso de los vecinos para el átomo A son: $\vec{n}_{A1} = -\vec{\delta}_1$, $\vec{n}_{A2} = -\vec{\delta}_1 + \vec{a}_1 -$ y $\vec{n}_{A2} = -\vec{\delta}_1 + \vec{a}_1 - \vec{a}_2$. Entonces la relación de dispersión es:

$$E[k] = \epsilon_s + \gamma \left(1 + e^{i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_1 + \vec{a}_2)} + e^{i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_1)} \right) \langle A|B \rangle + \gamma \left(1 + e^{-i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_1 + \vec{a}_2)} + e^{-i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_1)} \right) \langle B|A \rangle \quad (1.2)$$

Si se llama $U = \left(1 + e^{i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_1 + \vec{a}_2)} + e^{i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_1)} \right)$ y se escribe en forma matricial a la energía debido a la superposición es claro entonces que $E_{TB}[k] = \pm |U|$:

$$E_{TB}[k] = \pm\gamma\sqrt{U^* \cdot U} = \pm\gamma\sqrt{3 + 2\cos\left[\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)\right] + 2\cos\left[\vec{k} \cdot \vec{a}_1\right] + 2\cos\left[\vec{k} \cdot \vec{a}_2\right]} \quad (1.3)$$

finalmente se reemplaza el valor de los vectores primitivos y se obtiene la relación de dispersión en el modelo de Tight Binding:

$$E_{TB}[k] = \pm\gamma\sqrt{3 + 2\cos\left[\sqrt{3}a \cdot k_y\right] + 2\cos\left[\frac{3}{2}a \cdot k_x + \frac{\sqrt{3}}{2}a \cdot k_y\right] + 2\cos\left[\frac{3}{2}a \cdot k_x - \frac{\sqrt{3}}{2}a \cdot k_y\right]} \quad (1.4)$$

Utilizando la ecuación (1.4) se puede graficar la primera banda de energía del grafeno y se puede observar en el punto K el característico cono de Dirac (no hay brecha de energía) en la Figura 1.1.

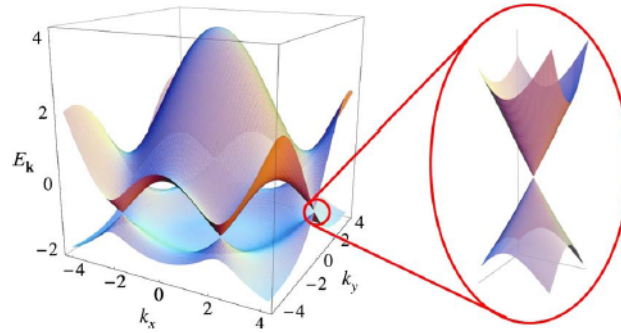


Figura 1.1: Relación de dispersión bidimensional obtenida a través del modelo Tigh-Binding para mostrar en los puntos de Dirac k su forma cónica. [9].

El cono de Dirace hace que los electrones cercanos a K sean pseudo-partículas fermiónicas sin masa que viajan a una velocidad de Fermi constante de 10^6 m/s [9]. Esto genera que el grafeno tenga propiedades muy interesantes: excelente conductor eléctrico y térmico, gran capacidad de adsorción de luz.

2. Hibridación sp^2

La estructura cristalina del grafeno presenta una hibridación de sus orbitales. Este tipo de hibridación sucede cuando un electrón en el orbital tipo s salta al orbital tipo p , por lo que tendría $\frac{1}{3}$ de probabilidad de estar en el orbital tipo s y $\frac{2}{3}$ de probabilidad de estar en el orbital tipo p . A esta hibridación también se la conoce como triangular porque los tres electrones sp^2 se encuentran en el mismo plano del grafeno formando un ángulo de 120° entre sí. Como estos electrones del carbono se encuentran en el mismo plano, se forma un enlace σ entre los orbitales de átomos vecinos. Además, debido a que el carbono tiene 4 electrones de valencia, el cuarto

electrón se encuentran en un orbital tipo p perpendicular al plano, con lo cual se lo suele denotar como orbital p_z , formando un enlace π entre átomos vecinos.

La hibridación sp^2 de orbitales está dada por la combinación de la función de onda de $2s$ con la función de onda de $2p_x$ y $2p_y$ con su respectiva normalización:

$$\Psi_{sp^2_1} = \sqrt{\frac{1}{3}} \left(\Psi_{2s} + \sqrt{2}\Psi_{2p_y} \right) \quad (2.1)$$

$$\Psi_{sp^2_2} = \sqrt{\frac{1}{3}} \left(\Psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{2}}\Psi_{2p_y} + \sqrt{\frac{3}{2}}\Psi_{2p_x} \right) \quad (2.2)$$

$$\Psi_{sp^2_3} = \sqrt{\frac{1}{3}} \left(\Psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{2}}\Psi_{2p_y} - \sqrt{\frac{3}{2}}\Psi_{2p_x} \right) \quad (2.3)$$

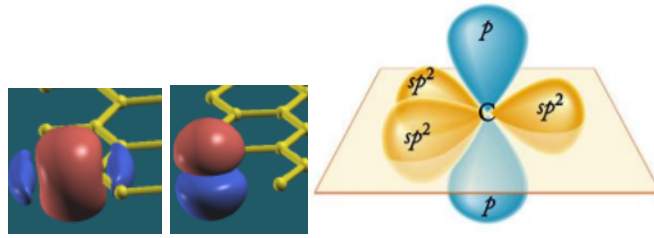


Figura 2.1: Representación de la hibridación sp^2 del grafeno. A la izquierda se observa el enlace σ formado entre dos átomos correspondiente a una hibridación tipo sp^2 . Este orbital brinda flexibilidad y dureza al material. En el centro se observan los enlaces π^+ (rojo) y π^- (azul) debido al orbital p_z . Este orbital brinda características de conductividad al material. Ambos fueron realizados con el programa Quantum Espresso. A la derecha se observa la hibridación para un solo átomo obtenidas con las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.2).

Los enlaces π , combinado con los enlaces σ hace que el grafeno sea extremadamente flexible y duro para ser una estructura tan delgada.

3. Raman

El grafeno se puede estudiar a partir de la espectroscopia Raman, que se utiliza para conocer los modos de vibración del sólido. A la muestra se le irradia con láser para que interactúe con fonones (vibraciones) de baja energía, es decir con momento pequeño $q \approx 0$. Estos pueden absorber o liberar energía a través de fotones. La energía de los fotones liberados depende entonces de la energía de los fonones, es decir de los modos de vibración del sólido. El corrimiento Raman $\Delta\varpi$ es calculado como:

$$\Delta\varpi = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_R} \quad (3.1)$$

donde λ_0 es la longitud de onda del láser y λ_R es la longitud de onda de los fotones. [3]

El resultado experimental del espectro Raman, realizado por Malard et al. [7], en el borde de grafeno se lo puede observar en la Figura 3.1 y en la Figura 13.3 se puede observar el espectro Raman para Grafeno sin defectos.

La banda característica del espectro Raman para grafeno es la banda G . En este caso se encuentra en 1582 cm^{-1} . Esta se forma debido a la doble degeneración de los modos fonónicos en iTO (modo óptico transversal en el plano) y iLO (modo óptico longitudinal en el plano) en Γ , y es la única que es activa para Raman a primer orden[7]. Esta banda depende de la hibridación sp^2 entre átomos de carbono por lo que la traslación de esta representaría alguna deformación en la muestra[3].

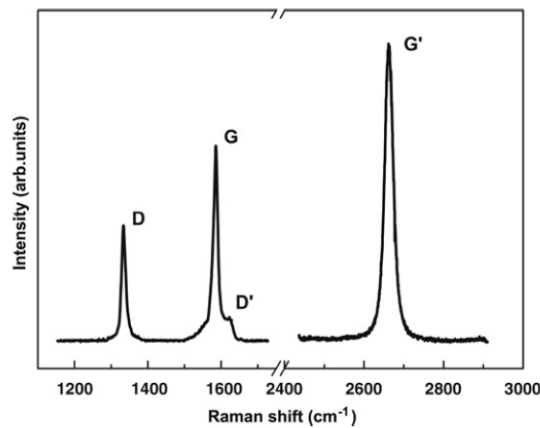


Figura 3.1: Espectro Raman en borde de grafeno para mostrar las características de las bandas D , G , D' y G' en el grafeno. La banda G es la característica del grafeno que se encuentra en 1582 cm^{-1} . Las bandas D y D' aparecen por defectos en el grafeno. [7]

La banda D es debida a una muestra desordenada, como sucede en el borde del Grafeno. Las bandas D' y G' vienen dadas por dobles resonancias. Ambas bandas tienen un comportamiento dispersivo, su espectro Raman cambia a medida que cambia la energía del láser que incide sobre la muestra. Primero, el electrón en el punto K absorbe un electrón generando un hueco, luego se genera una dispersión inelástica causada por un fonón o un defecto hacia un punto del cono en K' , y finalmente el electrón es dispersado por un fonón y regresa a su estado original emitiendo un fotón. La banda D involucra un defecto en la dispersión elástica y un fonón iTO en la dispersión inelástica, mientras que en la banda G ambas dispersiones son elásticas debido a fonones iTO . Este proceso se lo conoce como *intervalley*, debido a que suceden en diferentes puntos del espacio recíproco, representado con un gráfico esquemático con conos de Dirac para el grafeno, Figura 3.2. Por otro lado existe el proceso conocido como *intravalley*, debido a que suceden en el mismo cono del espacio recíproco, el cual es responsable de la doble resonancia para la banda D' . La banda G' ocurre por doble y triple resonancia con respecto a fonones iTO principalmente. La triple resonancia sucede debido a que la banda de conducción y de valencia en el caso del grafeno

son casi idénticas. En este caso el electrón en el cono K' no es dispersado hacia el cono K sino que el hueco es dispersado hacia el cono K' . Entonces en K' se tiene un proceso resonante con el par electrón-hueco, lo que podría explicar por qué la banda G' es más intensa que la banda G [7].

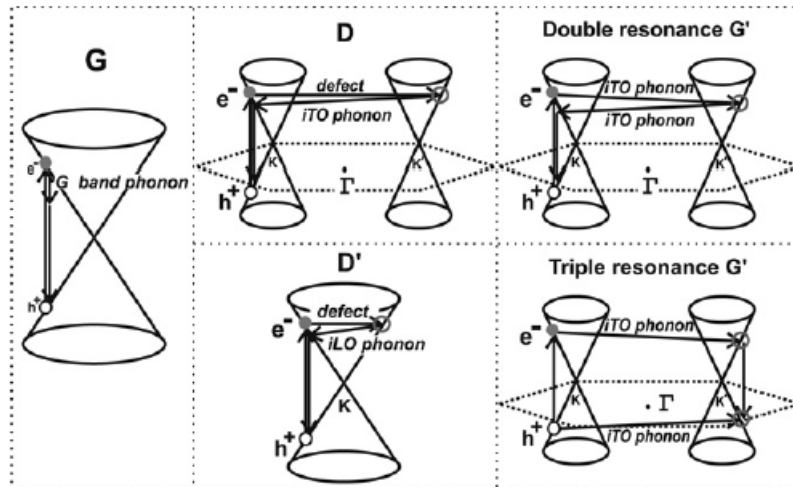


Figura 3.2: Diferentes procesos activos Raman. G es un proceso a primer orden mediado con un fonón, D es proceso a segundo orden mediado con un defecto y un fonón entre dos conos de Dirac (intervalley), D' es un proceso a segundo orden mediado con un defecto y un fonón en el mismo cono de Dirac (intravalley), G' (arriba) se da por resonancia con dos fonones, G' (abajo) se da por triple resonancia donde el electrón y el hueco son dispersados por fonones. [7]

Parte II

DFT

4. Modelo de Thomas Fermi

Muchas propiedades electrónicas del grafeno se pueden estudiar a través de cálculos a primeros principios utilizando la Teoría Funcional de Densidad (DFT). Esta teoría nace por la necesidad de modelar estructuras cristalinas a través de métodos numéricos, debido a la imposibilidad analítica de resolver su ecuación de Schrödinger correspondiente o un Tight Binding para mayor número de vecinos. Considerando un modelo simple para, por ejemplo Benceno C_6H_6 que tiene $N = 46$ electrones de valencia, se requiere de $3N = 126$ funciones de onda para resolver a la ecuación de Schrödinger. Además, se toma $M = 50$ puntos para interpolar a cada función de onda en cada dirección espacial. Entonces, sin utilizar funcionales se requeriría de 50^{126} operaciones para obtener cualquier elemento de la matriz del Hamiltoniano (la cual después debe ser minimizada) [4]. Tal cantidad de operaciones es demasiado costoso incluso para computadoras modernas. Un modelo que reduce tal tiempo de computo fue propuesto por Thomas-Fermi pero no puede mostrar la estructura de cascarón de los átomos ni la existencia de moléculas, aún así este modelo es importante para introducir los cálculos por DFT. Este modelo utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer, que consiste en separar los grados de libertad relacionados con el movimiento de los electrones. Debido a que la masa del núcleo es mucho mayor que la masa de los electrones se aproxima a que el núcleo se mueve mucho menos que los electrones. Además, existe un potencial efectivo que está determinado por la carga del núcleo y por la distribución de electrones [11]. Se puede demostrar, tomando en cuenta la distribución de Fermi-Dirac (electrones en cada celda son independientes) y su densidad de estados (a $T = 0K$), que la energía cinética de los electrones en una celda esférica está dada por la funcional:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.1)$$

donde $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$ y $\rho(\vec{r}) = \frac{\Delta N}{\Delta V} = \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right| \Psi \right\rangle$ es la densidad de electrones para cada celda en el espacio, con una función de onda para N electrones $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. Sin realizar aproximaciones de este estilo la ecuación para la energía cinética de los electrones es la conocida:

$$T[\rho] = -\frac{\hbar}{2m_e} \int \nabla^2(\rho) d\vec{r} \quad (4.2)$$

la cual es mucho más complicada de resolver que la ecuación (4.1). Está aquí entonces la importancia de este modelo: aproximación de densidad local (LDA) para simplificar enormemente la cantidad de cálculos. Esta aproximación se basa en que las propiedades electrónicas pueden ser

determinadas como una funcional de la densidad electrónica; y que tal funcional toma el modelo de un gas homogéneo de electrones. Si se toma en cuenta la interacción electrostática clásica entre electrones-núcleo, y entre electrones-electrones se obtiene la funcional de la energía del átomo en función de la densidad electrónica:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r}) e^2}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_1 r_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (4.3)$$

En esta ecuación el primer término es la funcional calculada anteriormente $T_{TF}[\rho]$, el segundo término es debido a un potencial atractivo externo (núcleo de protones) y el tercer término es debido a la interacción repulsiva de Coulomb entre electrones.

Para calcular la funcional de energía en el modelo de Thomas-Fermi (4.3) se asume que para el estado base del átomo, la densidad de electrones minimiza la funcional de energía, bajo la restricción en el número total de electrones en el átomo $N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$. Entonces, utilizando el método de multiplicadores de Lagrange μ_{TF} y el principio variacional:

$$\delta \left(E_{TF}[\rho(\vec{r})] - \mu_{TF} \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right) \right) = 0 \quad (4.4)$$

con esta ecuación se llega a la siguiente ecuación de Euler-Lagrange:

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E_{TF}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (4.5)$$

donde $V_{ext}(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}-\vec{r}_2|} d\vec{r}_2$ es el potencial electrostático debido a la interacción entre el núcleo y la distribución de electrones. A μ_{TF} se lo puede considerar como el potencial químico y en $0K$ como la energía de Fermi. Con el potencial electrostático $V_{ext}(\vec{r})$, la restricción sobre N y la ecuación (4.5) se puede resolver la energía total para el átomo (4.3). Este modelo resulta ser muy simplificado debido a que no puede justificar unión molecular y comparado con otros métodos es menos exacto. Aún así se puede observar que con tales ecuaciones es posible obtener la funcional de energía dependiente de la densidad.

Muchas propiedades para el estado base pueden ser calculadas a partir de la funcional de energía $E[\rho]$. Una funcional de energía puede ser utilizada para calcular presión de la celda unitaria (derivada de la energía total de la celda con respecto al volumen), también para calcular la fuerza entre átomos (derivada de la energía con respecto al desplazamiento atómico) la cual sirve para obtener la estructura óptima del sólido. Es aquí entonces donde se necesita una buena funcional, diferente a la dada por la ecuación (4.3). Tal funcional nace de los Teoremas de Hohenberg-Kohn y de las ecuaciones de Kohn-Sham.

5. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los dos teoremas de Hohenberg-Kohn son la base de la Teoría Funcional de Densidad (DFT). El primero es útil debido a que si se tiene la densidad electrónica entonces esta determina un único potencial externo que a su vez determina la funcional de energía para el estado base. La segunda es útil debido a que propone, a través del método variacional una forma de encontrar tal funcional de energía, tal y como se hizo en el modelo de Thomas Fermi.

Teorema 1. *Para cualquier sistema de partículas interactuando en un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, el potencial $V_{ext}(\vec{r})$ está determinado unívocamente, excepto por una constante aditiva, por la densidad de partículas del estado fundamental del sistema $\rho(\vec{r})$. [6]*

Demostración. [1]

Sea el Hamiltoniano del sistema $\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_{ext}$, donde \hat{T} es el operador de energía cinética, \hat{W} es el potencial dado por las interacciones entre electrones y \hat{V}_{ext} es el potencial debido interacciones núcleo-electrón y cualquier otra interacción que no se tome en cuenta.

Se denota Ψ a la función de onda en el estado base dado por \hat{V}_{ext} y Ψ' dado por \hat{V}'_{ext} . Para diferentes \hat{V} los potenciales \hat{T} y \hat{W} no cambian, por lo que se tiene los siguientes ecuaciones:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = (\hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_{ext})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (5.1)$$

$$\hat{H}'|\Psi'\rangle = (\hat{T} + \hat{W} + \hat{V}'_{ext})|\Psi'\rangle = E'|\Psi'\rangle \quad (5.2)$$

Si restamos ambas ecuaciones y asumimos que $|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle$:

$$(\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext})|\Psi\rangle = (E - E')|\Psi\rangle \quad (5.3)$$

la cual es una contradicción de que los potenciales no deben diferir más allá de una constante. Por lo tanto, diferentes estados deben ser determinados por diferentes potenciales.

La siguiente parte debe mostrar que una misma densidad no puede determinar dos potenciales distintos. Utilizando el principio de Ritz[11]:

$$E = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle < \langle\Psi'|\hat{H}|\Psi'\rangle = \langle\Psi'|\hat{H}'|\Psi'\rangle + \langle\Psi'|\left(\hat{H} - \hat{H}'\right)|\Psi'\rangle = E' + \int \rho'(\vec{r}') \left(V_{ext} - V_{ext}'\right) d\vec{r}' \quad (5.4)$$

$$E' = \langle\Psi'|\hat{H}'|\Psi'\rangle < \langle\Psi|\hat{H}'|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\left(\hat{H}' - \hat{H}\right)|\Psi\rangle = E + \int \rho(\vec{r}) \left(V_{ext}' - V_{ext}\right) d\vec{r} \quad (5.5)$$

asumiendo que $\rho(\vec{r}) = \rho'(\vec{r})$ y sumando ambas ecuaciones:

$$E + E' < E + E' \quad (5.6)$$

la cual es una contradicción. Por lo tanto, diferentes densidades deben determinar diferentes potenciales. Con esto se demuestra que existe un mapeo uno-a-uno entre la densidad $\rho(\vec{r})$ y el potencial externo \hat{V}_{ext} . Esto quiere decir que si uno conoce la densidad de electrones entonces puede determinar la función de onda del sistema de muchos cuerpos y por lo tanto conocer todas las propiedades del sistema: $\rho(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi$. \square

Teorema 2. *Puede definirse una funcional universal de la energía $E[\rho]$ en términos de la densidad $\rho(\vec{r})$, la cual es válida para cualquier potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. La energía exacta del estado fundamental del sistema es el valor del mínimo global de esta funcional y la densidad $\rho(\vec{r})$ que minimiza la funcional es el valor exacto de la densidad del estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$.*

La funcional universal de energía que se define en este esquema de DFT es:

$$E[\tilde{\rho}(\vec{r})] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = F_{HK}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (5.7)$$

donde $F_{HK}[\tilde{\rho}(\vec{r})] = T[\tilde{\rho}(\vec{r})] + W[\tilde{\rho}(\vec{r})]$ se lo conoce como funcional de Hohenberg-Kohn y representa una funcional universal.

Este teorema es análogo al principio variacional para funciones de onda[11].

Demostración. Debido al primer teorema, dos densidades corresponden a dos funciones de onda diferentes:

$$E[\tilde{\rho}(\vec{r})] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = F_{HK}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \quad (5.8)$$

\square

Entonces, implementando este teorema al utilizar la ecuación (5.7) y a partir del principio variacional:

$$\delta \left(E[\rho(\vec{r})] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right) = 0 \quad (5.9)$$

con esta ecuación se obtiene el potencial químico μ de la misma manera que se hizo en el Modelo de Thomas-Fermi:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (5.10)$$

Esto quiere decir que la funcional de energía $E[\rho]$ es suficiente para poder hallar la energía del estado fundamental y su densidad, conociendo analíticamente la forma de la funcional $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$,

pero este es rara vez el caso. Se han implementado varios modelos parecidos al de Thomas-Fermi con potenciales extras para que sean modelos más precisos pero falta una rigurosidad teórica en dichos potenciales. Además, tales teoremas aún tienen el gran problema de que en el sistema sigue existiendo electrones que interactúan entre sí. Debido a todo ello es necesario un nuevo esquema, donde aparecen las ecuaciones de Kohn-Sham.

6. Ecuaciones de Kohn-Sham

En 1965 Kohn y Sham presentaron una forma novedosa para poder resolver la funcional de la energía para un sistema de muchos cuerpos. Esta idea fue replantear la funcional de energía utilizando algunas aproximaciones. En esta formulación se ha utilizado el teorema de Kohn-Sham clave para sus ecuaciones: un sistema A de N electrones que interactúan entre sí puede ser descrito por un sistema virtual S de N electrones que no interactúan entre sí más un potencial adecuado V_s , entonces $\hat{H} = \hat{T}_s + \hat{V}_s$. El sistema A interactuante y el S no-interactuante tienen la misma densidad electrónica $\rho_A = \rho_s = \rho$ [1].

A la ecuación (5.7) se la puede reescribir como[4]:

$$E[\rho] = T[\rho] + W[\rho] + V_{ext}[\rho] = T_s[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (6.1)$$

donde entonces se define la energía de intercambio y correlación:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + W[\rho] - E_H[\rho] \quad (6.2)$$

esta ecuación (6.2) por lo tanto toma en cuenta: los efectos de intercambio debido al Principio de Exclusión de Pauli, la corrección debido al término de E_H y otras correcciones debido a la interacción entre electrones[4].

Con la reformulación de la funcional de la energía se conoce todos los términos del sistema que no interactúa: $T_s[\rho] = -\frac{\hbar}{2m_e} \int \nabla^2(\rho)d\vec{r}$, $E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$, $V_{ext}(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|}d\vec{r}_2$ excepto por la funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$, esta última se la estudiará posteriormente.

El siguiente paso[4] a realizar es la minimización de la energía (6.1):

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (6.3)$$

Si se realiza la minimización para un sistema no interactuante el potencial químico (5.10):

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_s(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (6.4)$$

Retomando la idea del teorema, en este caso el potencial auxiliar al comparar las ecuaciones (6.3) y (6.4)

$$V_s[\vec{r}] = V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\vec{r}; \rho] \quad (6.5)$$

donde $V_H[\rho] = \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = e^2 \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ y $V_{xc}[\vec{r}; \rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$ se lo define como potencial de intercambio y correlación.

Con el potencial auxiliar y debido a que la densidad no cambia, la solución del hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T}_s + \hat{V}_s$ corresponde a resolver el problema inicial con un sistema virtual de N partículas que no interactúan:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right) \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (6.6)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}[\vec{r}; \rho] \right) \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (6.7)$$

donde además se define la densidad con el factor ocupacional $0 \leq f_j \leq 2$ que toma en cuenta el espín de los electrones:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j f_j |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (6.8)$$

Las ecuaciones (6.7) y (6.8) se las conoce como las ecuaciones de Kohn-Sham[4]. Estas ecuaciones tienen la forma de un sistema de partículas independientes.

Los términos de la ecuación (6.7) dependen de la densidad dada por (6.8), la cual a su vez depende de los orbitales de K-S que dependen nuevamente de (6.7), por lo tanto es necesario un proceso iterativo con un potencial $V_0(\vec{r})$ de prueba hasta que se obtenga la precisión deseada (proceso de autoconsistencia). Es importante señalar que los autovalores ε_j no corresponden necesariamente a autoenergías del sistema. Una vez que se obtiene la densidad electrónica del sistema, y debido al primer teorema de H-K, esta densidad del estado fundamental determina todas las propiedades del sistema de muchos cuerpos.

7. Aproximaciones para Resolver las Ecuaciones de K-S

La energía de intercambio y correlación es lo único que no se conoce de manera analítica en la actualidad, por lo tanto han surgido diferentes métodos para aproximar tal funcional. Esta debe tomar en cuenta el régimen cuántico: correlación e intercambio, y no debe depender de auto-interacciones entre electrones, ni tampoco de potenciales externos; por todo ello esta funcional debe ser igual para todos los materiales. Se suele definir $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$ como la suma de funcionales dependientes de contribuciones de intercambio x y correlación c . La energía de intercambio es siempre negativa por lo que toma en cuenta la cohesión de electrones[4]. La energía de correlación toma en cuenta la dinámica de los electrones. Tales efectos se los estudian basados en funciones de Green y técnicas diagramáticas[4]. Algunas aproximaciones analíticas conocidas

para la formulación de la funcional son: Aproximación de Densidad Local (LDA), Aproximación con Spin de Densidad Local (LSDA) y Aproximación de Gradiente Generalizada (GGA).

Al resolver las ecuaciones de K-S (6.3) y (6.4) es necesario definir un set de bases $\{f_\alpha\}$ para representar a los orbitales de K-S: $\phi_j(\vec{r}) = \sum_\alpha C_{j,\alpha} f_\alpha$. Este set debe ser finito por razones computacionales y debe entonces poder representar a los orbitales de tal manera que las ecuaciones se puedan resolver de la manera más eficiente y correcta posible. Para tal propósito lo que se suele hacer es optar por ondas planas en pseudopotenciales[4]. La idea de los pseudopotenciales es reemplazar el potencial de Coulomb complicado en el núcleo con un potencial efectivo que actúe sobre los electrones de valencia[6]. En los pseudopotenciales existen electrones que son activos y pasivos, siendo los pasivos lo más cercanos al núcleo y los activos los correspondientes a los electrones de valencia. Los electrones pasivos tienen energía mucho más baja y por lo tanto se los aproxima como electrones que no cambian su estado orbital. A estos electrones del núcleo se los relaciona con pseudopotenciales mientras que los electrones de valencia se los relaciona con ondas planas. Con esta aproximación se reduce el número de cálculos autoconsistentes que resolver con las ecuaciones de K-S. Un pseudopotencial «suave» necesita menos ondas planas que un pseudopotencial «fuerte». Existe además pseudopotenciales que conservan la norma, pseudopotenciales separables, ultrasuaves, etc. [6, 4]

En cuanto a las ondas planas, es importantes definir una energía de corte para truncar su serie. Las ondas planas además deben tomar en cuenta el Teorema de Bloch para la periodicidad de las funciones y la condición de borde de Born-Von Karman para las Zona de Brillouin. Con ello entonces, se suele realizar los cálculos en el espacio recíproco a través de Transformaciones de Fourier Rápidas (FFT) para bajar enormemente el número de operaciones. [4] Existe gran cantidad de pseudopotenciales con diferentes características, el elegir uno u otro depende del modelo que se quiera resolver.

Parte III

CVD

8. Descripción del proceso CVD

Desde el descubrimiento del grafeno en el 2004 por K. Novoselov & A.K. Geim[10], varias formas de sintetización han sido estudiadas e implementadas. Entre las más importantes se encuentran: exfoliación química y mecánica, crecimiento epitaxial en *SiC* (epitaxial growth) y deposición de vapor químico (chemical vapor deposition, CVD). Con el proceso por exfoliación química se puede obtener grafeno a gran escala pero la calidad y control del mismo es limitado[12]. Con el proceso por exfoliación mecánica, por otro lado se puede obtener grafeno de alta calidad pero de todas formas no existe parámetros de control. El crecimiento epitaxial en *SiC* en principio es una buena alternativa porque se obtiene grafeno de alta calidad y un crecimiento a gran escala, pero el problema de esta técnica de crecimiento es que el costo-beneficio es demasiado alto como para ser práctico[12]. Debido a estas complicaciones la mejor alternativa por el momento es utilizar el proceso CVD, con el cual se puede obtener grafeno de alta calidad, a gran escala y además contiene parámetros ajustables como: presión, temperatura, cantidad y tipo de gases, tiempo de cada fase y material del sustrato.

El crecimiento a partir de CVD puede ocurrir en dos tipos de reacciones: reacción en gas homogéneo y reacción cerca del sustrato con gas heterogéneo. Debido a que el grafeno es una capa de un átomo de espesor, la reacción debe ser muy cerca del sustrato con gas heterogéneo, y por lo tanto se estudiará este tipo de reacción[8]. En este proceso se mezcla un gas precursor, comúnmente metano CH_4 , también se utiliza un gas portador de hidrógeno, comúnmente H_2 para atrapar a iones de hidrógeno y partículas de C que podrían nuclear de forma no controlada en el sustrato. Finalmente se utilizan gases inertes conjuntamente con la formación de vacío, como Argón Ar para eliminar átomos de oxígeno residuales que podrían contaminar el sustrato y cambiar su morfología. El proceso empieza con la des-hidrogenación de la molécula de metano cuando esta es sometida a altas temperaturas ($> 1000^\circ C$). El tipo de sustrato donde las partículas de C se depositan toma en cuenta la solubilidad y afinidad con el carbono. Debido a diferentes mecanismos (dados por el sustrato), las partículas de C pueden depositar el sustrato y posteriormente se obtiene la formación de grafeno.

En CVD para grafeno, se utiliza comúnmente dos tipos de sustratos: Pt y Cu . También se ha estudiado otros tipos de sustratos como el níquel. Para un sustrato de Ni constante de red es de 3.52\AA y la distancia con el primer vecino es de 2.49\AA , la cual es casi idéntica a la constante de red del grafeno 2.46\AA . Además, la solubilidad del carbono en Ni es alta, 0.6% de masa a $1326^\circ C$. En el momento en que el C se separa de la molécula de metano el proceso predominante es de difusión masiva, y debido a la alta solubilidad de C en Ni , se segrega carbono en el sustrato y finalmente se nuclea el C y más átomos se van adhiriendo para el crecimiento de grafeno,

ver Figura 8.1. Para que esto suceda el níquel debe estar prácticamente saturado, lo cual es un desperdicio de carbono. Otra gran desventaja de este sustrato es que no se tiene control sobre la cantidad de núcleos causados debido nuevamente a la alta solubilidad, lo que genera que el grafeno sea policristalino [5]. En el sustrato de cobre la capa atómica $3d$ del cobre está llena, lo que ocasiona que tenga baja solubilidad de carbono, esta es de 0.008 % de masa a 1084°C . El carbono entonces precipita en este sustrato y tiende a pegarse a otros átomos de carbono cercanos y no generar nuevos núcleos. De igual manera que en el Ni , el cobre tiene una constante de red similar a la del grafeno, 2.56\AA y de hecho la forma hexagonal de $\text{Cu}(111)$ favorece a la formación de grafeno, debido a que la geometría cristalográfica similar de ambos reduce la barrera de energía de aleación y el costo de energía es mayor si la geometría cristalográfica sería diferente[5].

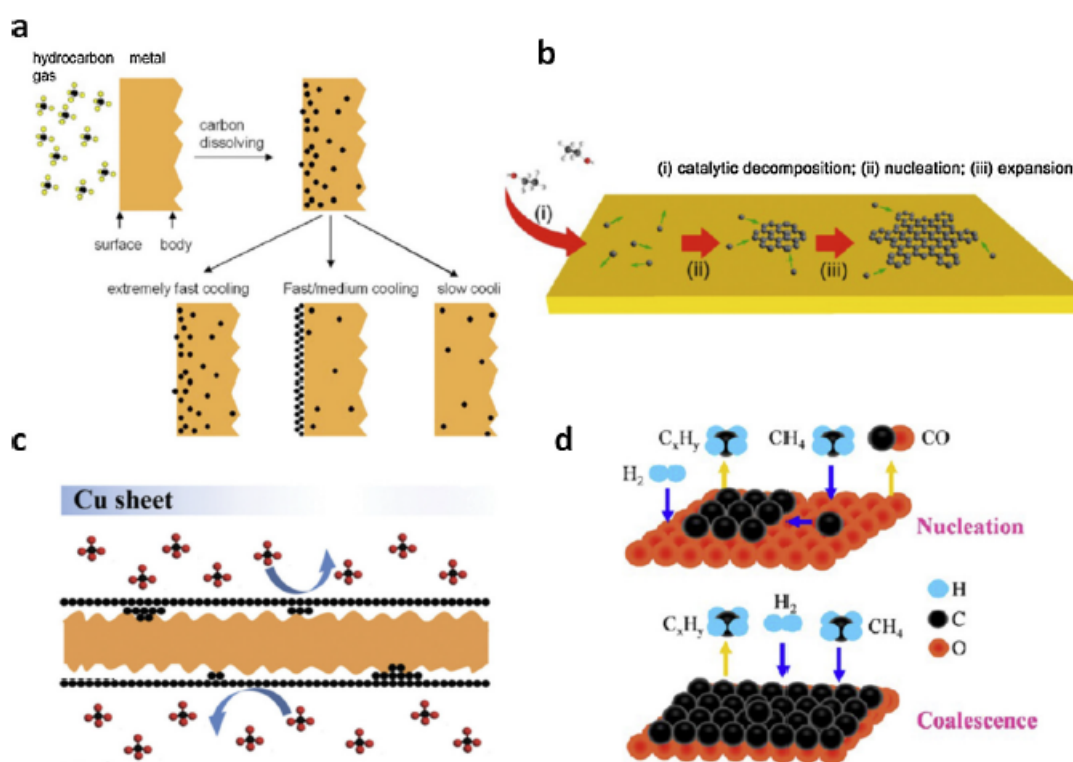


Figura 8.1: Representación esquemática del crecimiento por CVD a) metales con alta solubilidad b) en hoja de Cu c) en encapsulamiento de Cu d) Zafiro. [2].

Las limitaciones de este proceso son el costo para producir a gran escala, la dificultad para obtener una sola capa de grafeno debido a defectos en el sustrato; a pesar de la baja solubilidad del carbono en el cobre algunas partículas de carbono pueden penetrar al sustrato y generar más capas. [2]

9. Pasos dentro de CVD

Para obtener grafeno de alta calidad distribuido en la mayor área posible, se sigue un procedimiento general, con pequeñas variaciones para aumentar la efectividad y control del crecimiento. [8] Se crece grafeno en un horno tubular, en el cual se mezclan y se calientan los gases (Ar , CH_4 y H_2) en un tubo de cuarzo.

1. Calentamiento:

En este paso se calienta el sustrato de Cu en el horno mientras se baja la presión.

2. Recocido/Annealing:

Se mantiene una temperatura constante y se suministra del gas inerte Ar para controlar así la presión en la que se realizará el crecimiento. Además se suministra hidrógeno H_2 para eliminar impurezas del sustrato. Debido a la alta temperatura en el horno, el Cu tiende a bajar su rugosidad, pero se debe evitar su evaporación ($1084^\circ C$ a presión atmosférica). Es posible también cambiar la morfología y orientación del sustrato para obtener mejores resultados.

3. Crecimiento:

En esta etapa es donde se utiliza el gas que contiene carbono CH_4 . Dependiendo del sustrato se obtiene diferentes mecanismos de reacción para el crecimiento del grafeno. Se pueden cambiar parámetros de presión, temperatura y flujo de los gases.

4. Enfriamiento:

Se debe evitar la partición y la rugosidad en la capa de grafeno para que sea de buena calidad por lo que el control en el enfriamiento es clave. Además, se debe evitar la oxidación causada por la solubilidad dependiente de la temperatura. Existen dos tipos de enfriamientos dependiendo de su velocidad: rápido y lento, los cuales serán analizados posteriormente.

5. Evacuación:

Finalmente se expulsan todos los gases, la presión se estabiliza a la atmosférica y se retira la muestra.

9.1. Etapa de Crecimiento

Sobre el sustrato de cobre se presenta la reacción de quimisorción disociativa de H_2 en la cual se separan los átomos del hidrógeno. Estos átomos de hidrógeno sueltos compiten en la adsorción física de C obtenidos por la des-hidrogenación de CH_4 en el catalizador cobre. Con los parámetros termodinámicos correctos la superficie con carbono tiene un potencial químico más bajo que los carbonos sueltos en estado gaseoso, lo cual promueve a que se formen los anillos de carbono. Una vez formado el anillo, átomos de carbono se adhieren a sus esquinas lo cual genera que el

anillo crezca y se forme grafeno. En Cu (111), la formación de un dímero es energeticamente más favorable que la de un monómero. Esto en general hace que el borde del grafeno tenga preferencia a ser «armchair» o de dímeros.[8]

En esta etapa a menor presión, menor es la cantidad de impurezas en el tubo y menor es la cantidad de oxígeno (que puede producir oxidación del sustrato) y por lo tanto, mejor es la calidad de crecimiento de grafeno. Generalmente se trabaja con una presión de pocos $mTorr$ «Low Pressure» (LP). También es posible trabajar en «High Vacuum» (HV, 10^{-4} - $10^{-5}Torr$) o a presión atmosférica (AP). El cambio en presión afecta al tamaño del dominio y a la morfología del grafeno. En LP se creció una mono-capa de grafeno del 95 % de cobertura mientras que en AP los resultados varían[8].

Debido al efecto catalizador del cobre sobre el metano, se utiliza un rango de temperatura entre $900^{\circ}C$ a $1050^{\circ}C$ para que se de la disociación de carbono. Cuando el crecimiento se da en altas temperaturas ($> 1035^{\circ}C$) se obtiene menor aleación y por lo tanto se obtendría una cobertura mayor, pero el problema es que el sustrato se evapora lo cual genera más rugosidad en el grafeno[8].

En cuanto a flujo del gas que precursor se obtuvo que si el flujo decrecía, así como la presión parcial del mismo, la aleación era menor y se cubría un mayor dominio. Esto se debe a que si hay menor cantidad de carbono, entonces habría menor competencia entre átomos por ocupar espacio en el sustrato, con lo que energeticamente es más favorable acoplarse a un núcleo que generar otro. La dificultad en este procedimiento es que con menor flujo de metano el tiempo de crecimiento aumenta.[8]

9.2. Etapa de Enfriamiento

Una vez que el grafeno esta uniformemente distribuido en el sustrato se procede la etapa de enfriamiento de la muestra. Existe dos tipos de enfriamiento: lento y rápido. El enfriamiento lento se da cuando la muestra queda adentro de la cámara del horno apagado y se lo abre unos centímetros, el enfriamiento rápido se da cuando el horno se lo aleja de la muestra y esta se enfría hacia la temperatura ambiente (ver Figura 9.1). Se denota con con $S900$ al enfriamiento lento desde la temperatura del horno hasta, por ejemplo, $900^{\circ}C$, seguido del enfriamiento rápido hasta llegar a temperatura ambiente.

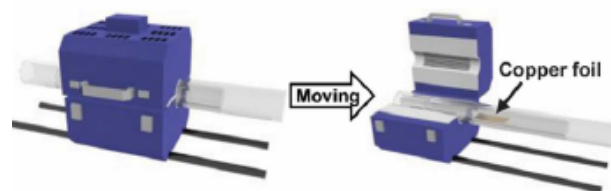


Figura 9.1: Se controla el enfriamiento en CVD al manipular el horno. El enfriamiento lento se obtiene al abrirlo unos centímetros y el enfriamiento rápido se obtiene al alejarlo de la muestra. [12].

En [12] se mostró a través de imágenes OM y SEM que con el proceso *S1000* (enfriamiento rápido desde 1000°C) el grafeno tuvo poca segmentación debido a que el enfriamiento rápido ocasionó que los átomos de carbono no puedan escapar del sustrato. En el proceso *S900* se observó un ligero aumento en la segmentación, esto es debido a que el enfriamiento lento se realiza hasta 900°C , entonces se sigue descomponiendo el metano y hay mayor número de átomos de *C*. Estos átomos prefieren nuclear, lo que aumenta la densidad de núcleos y genera más segmentaciones. En el proceso *S800* ocurre lo contrario, los átomos de carbono en los bordes de las segmentaciones reaccionan con el H_2 haciendo que se disminuya el grabado, ver Figura 9.2.

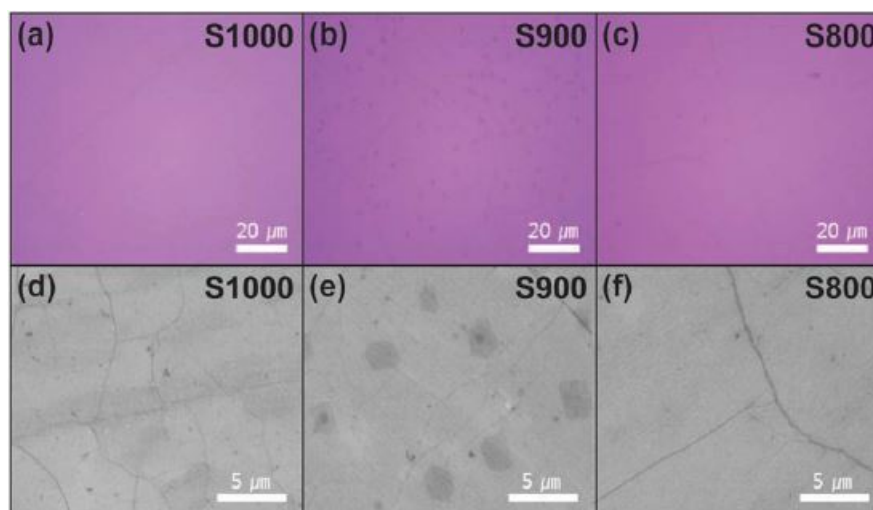


Figura 9.2: Imágenes OM (a-b) y SEM (d-f) para diferentes velocidades de enfriamiento del grafeno. El proceso *S1000* significa que la muestra es enfriada de forma lenta hasta llegar a 1000°C y luego es enfriada de forma rápida hasta temperatura ambiente, los procesos *S900* y *S800* son equivalentes con 900°C y 800°C respectivamente. El proceso con mayor segmentación fue el *S900* debido a que mayor cantidad de carbonos quedan sueltos y posteriormente nuclean. El proceso con menor segmentación fue el *S800* debido a que los electrones sueltos se pueden combinare con el hidrógeno porque el enfriamiento lento dura más. [12].

Además, con imágenes AFM, se estudió la rugosidad [12]. Debido a que el coeficiente de expansión térmica del sustrato es mayor que el del grafeno, cuando se enfría muy rápido el

sustrato se contrae más rápido que el grafeno. Esto entonces ocasiona que la rugosidad en $S1000$ sea mayor que en $S900$, y a su vez $S900$ mayor que $S800$; ver Figura 9.3.

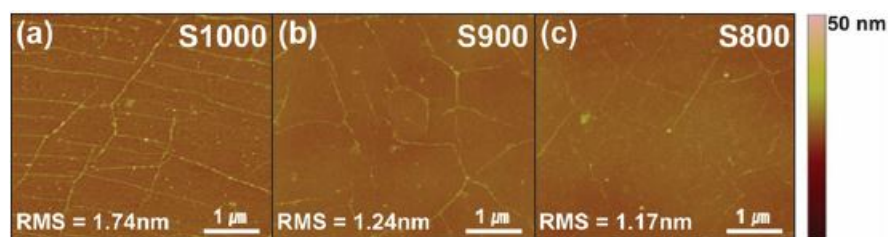


Figura 9.3: Imágenes AFM para diferentes procesos de enfriamiento del grafeno donde se observa que disminuye la rugosidad cuanto más dure el proceso de enfriamiento lento $S800$. [12].

10. Transferencia por Electrólisis

Una vez obtenido el grafeno el siguiente paso es separar la capa de una dimensión de grafeno del sustrato de cobre. Para ello normalmente se utiliza el método de Transferencia por Electrólisis o Transferencia de Burbuja. Este proceso consiste en suministrar corriente directa (DC) a un cátodo conectado al Cobre/Grafeno/PMMA (poly(methylmethacrylate)) y un ánodo conectado a un metal (ver Figura 10.1). Ambos electrodos se sumergen en solución acuosa de electrolitos ($K_2S_2O_8$) y burbujas aparecen en la interfaz entre grafeno y cobre debido al proceso $2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$. Estas burbujas $H_2(g)$ separan al grafeno del cobre lo suficientemente fuerte como para no romper al grafeno. La capa de PMMA es útil debido a que previene que el grafeno no se rompa durante este proceso. Una vez que está separado el Cobre del Grafeno/PMMA se utiliza acetona para remover la capa de PMMA.[3, 14]

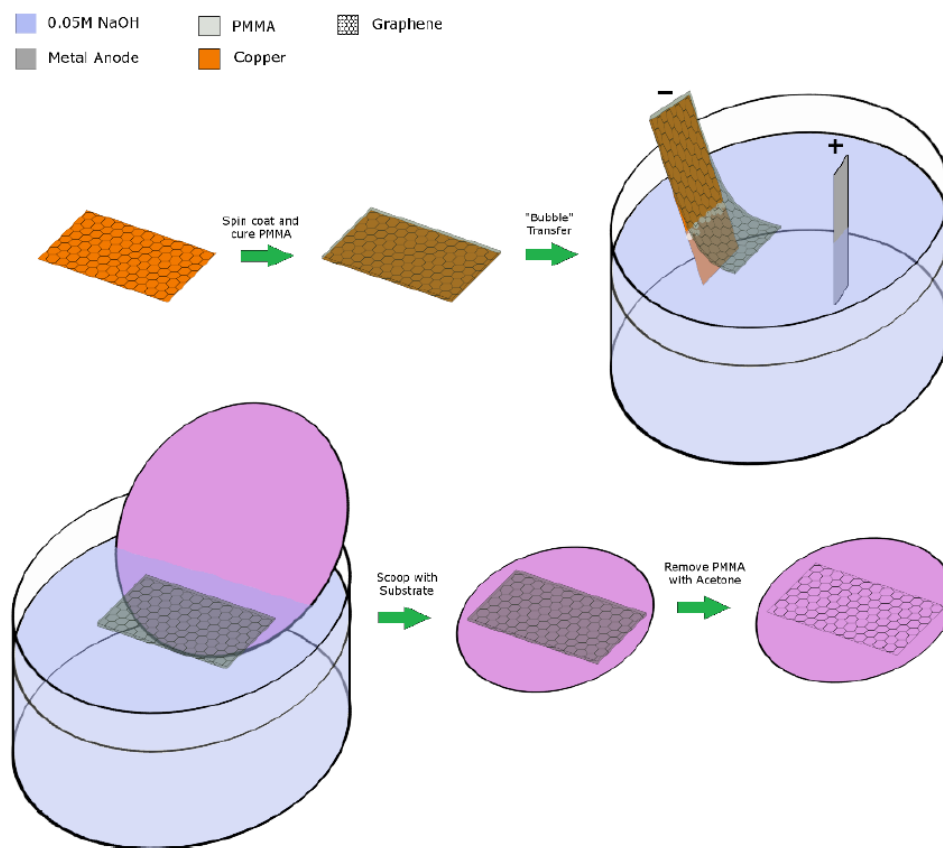


Figura 10.1: Representación esquemática de la transferencia por electrólisis donde el ánodo es conectado a la muestra y el cátodo es conectado a un conductor. Este par es sumergido en una solución de $NaOH$ para generar un burbujeo y separar al Grafeno/PMMA del Cobre (arriba). Se utiliza acetona para obtener la capa de grafeno puro (abajo). [3]

Parte IV

Cálculos de Primeros Principios

Existen algunos programas para la simulación de sólidos, los dos utilizados en este estudio son: *Quantum Espresso 5.0.2* y *XCrySDen 1.5.60*. El primero se lo utiliza para realizar cálculos con DFT. El segundo se utiliza para observar la estructura del sólido que será estudiado. Este sirve para tener una idea inicial sobre las distancias y sobre la forma «correcta» de la estructura periódica del sólido. Además, luego de cálculos con el programa QE, XCrySDen permite observar fuerzas entre los átomos y modos de vibración. Con ambos programas se puede estudiar en sólidos: cálculos autoconsistentes (SCF), pruebas de convergencia, fitting con ecuación de estado, estructuras de bandas, densidad de carga, postprocesamiento básico (DOS y PDOS), sistemas magnéticos, superceldas, fuerzas (optimizaciones estructurales) y defectos, para distintos sólidos.

11. Estructura del Grafeno

Para poder modelar grafeno el primer paso es realizar su optimización estructural.

El grafeno tiene una estructura bidimensional (2D), pero el programa QE trabaja con periodicidad en las tres direcciones. Por lo tanto se adecuan las constantes de la red para que exista una separación de entre 10 \AA a 20 \AA entre capas de grafeno. De esta forma se minimiza la interacción entre las capas y se simula una estructura de dos dimensiones (Ver Figura 11.1).

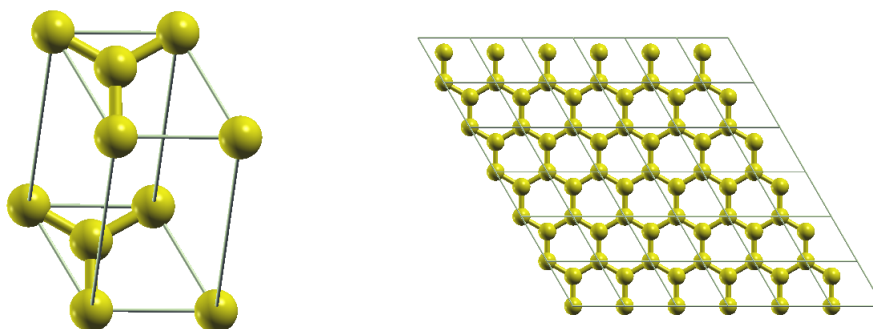


Figura 11.1: Estructura cristalina del grafeno. En el panel de la izquierda se muestra la celda unidad con dos átomos no equivalentes. A la derecha se muestra la repetición de la celda unidad para generar la estructura cristalina del grafeno.

A continuación se realizaron pruebas para optimizar el sólido. En general, los diferentes parámetros que utiliza el programa QE necesitan converger, para lo cual se debe estudiar cómo

varía la energía al variar los parámetros. De igual manera, en general, se quiere que la energía converja a un cierto valor, con un cierto rango de precisión. Los parámetros estudiados fueron: el número de puntos k correspondientes al número cuántico vector de onda \vec{k} en la primera zona de Brillouin debido a que la función de onda se la puede expandir en una serie dicho espacio, el corte de energía cinética para funciones de onda ($E_{C\Psi}$), energía de corte para densidad de carga y potencial ($E_{C\rho}$), y constante de red (distancia entre átomos de C). El corte de energía cinética es necesario porque al construir las funciones de onda en el espacio recíproco, en general, se requiere una función de onda suave por lo que tomar muchos términos (en \vec{G}) en la transformación de Fourier (espacio recíproco) no mejora la precisión de los cálculos pero aumenta el tiempo de computo. Por lo tanto se toma el corte como $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}| > E_{C\Psi}$, donde \vec{G} son los vectores recíprocos de red. El corte de energía en el potencial se debe a que el potencial de Coulomb debe dejar de actuar con electrones muy alejados.

Debido a que en la dirección z no se tiene interacción entre átomos (capa), la periodicidad y el número de puntos k en este eje no afectan la física del sólido. Por ello se realizaron cálculos de optimización variando nk_x y nk_y únicamente, colocando $nk_z = 1$. Además se toma $nk_x = nk_y$.

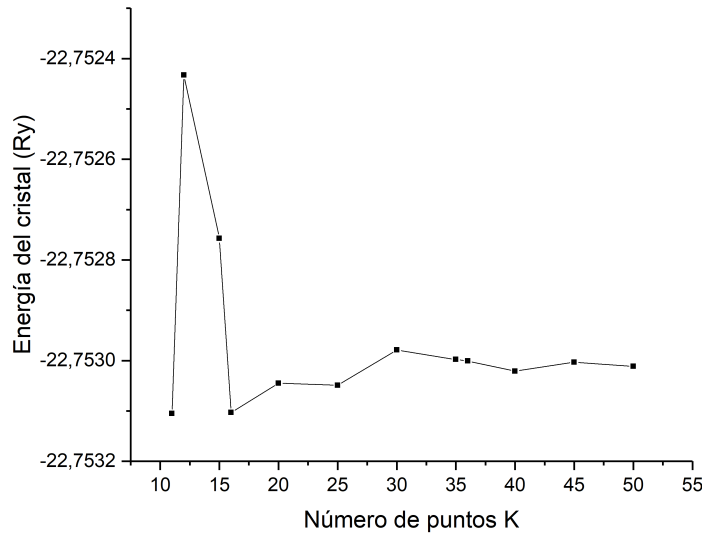


Figura 11.2: Estudio de la convergencia de la energía del cristal con respecto al número de puntos k . Debido a que las funciones de onda se las puede expandir en una serie en el espacio recíproco. Tal serie computacionalmente no puede ser infinita.

Se puede observar que cuando hay más puntos k la energía converge, pero el tiempo de cómputo es mucho mayor. Debido a ello se decide como parámetro de convergencia la 10^{-4} de energía en (Ry). Entonces es razonable tomar los puntos como $nk_x = nk_y = 40$.

Se establece una energía de corte debido a que el sistema de cálculo necesita truncar la energía que tienen las ondas planas así como en su densidad electrónica (aproximación DFT). De igual

manera se toma el mismo criterio de convergencia.

La optimización del parámetro de la constante de red d_1 , es decir, la distancia entre un carbono y su segundo vecino, requiere que en energía se tenga un valor cercano al mínimo. Esto es porque se quiere que los átomos se encuentren a las distancias que minimicen la energía del sistema. Por último se realizó la optimización del segundo parámetro de la constante de red $d_3 = z/d_1$, el cual está relacionado a la distancia entre capas de grafeno. Las cuatro optimizaciones se las observa en la Figura 11.3.

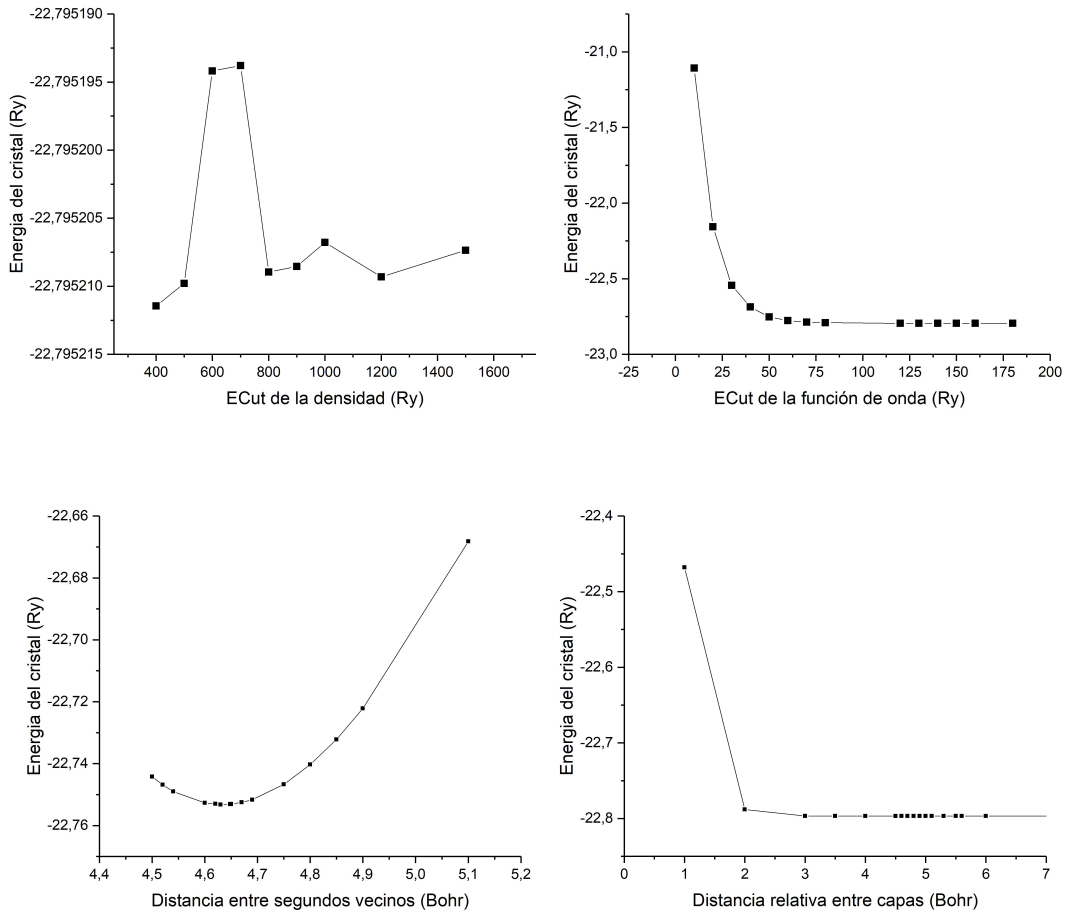


Figura 11.3: Optimización de diferentes parámetros energéticos (arriba) y estructurales (abajo) del grafeno donde se busca un criterios de convergencia y mínimos de energía.

Los valores de la energía de corte para las funciones de onda, la densidad electrónica, la distancia a segundos vecinos y la relación de distancia entre capas fueron: $E_{C\Psi} = 150 Ry$, $E_{C\rho} = 900 Ry$, $d_1 = 4.6487 Bohr$ y $d_3 = 4 Bohr$ respectivamente. Con d_1 a través del programa XCrySDen se obtuvo que la distancia entre carbonos a primeros vecinos en la optimización es de $a = 1.42\text{\AA}$ lo cual concuerda con su valor conocido. Con d_3 se obtuvo que la distancia entre capas

de carbono es de $z = 9.84\text{\AA}$ lo cual es suficiente para que no exista interacción.

12. Energía de Cohesión

Una vez obtenida la estructura optimizada del grafeno, se realizó el cálculo para la energía de formación del grafeno a partir de moléculas de Carbono. Para ello se sigue el siguiente algoritmo. Primero se calcula la energía del grafeno realizando un SCF con la optimización estructural realizada anteriormente. Después es necesario calcular la energía del átomo de Carbono aislado, tomando en cuenta que no debería existir interacción entre los vecinos que aparecen debido al uso de condiciones periódicas. Como se mencionó anteriormente, el programa Quantum Espresso utiliza periodicidad para sus cálculos, entonces es importante tener suficiente distancia (35 Bohrs) para que se los pueda considerar como átomos aislados de carbono. En este caso, se utilizó una red cúbica simple, con un átomo por celda unidad. De igual manera que con el Grafeno, se hicieron cálculos para la optimización de los cálculos. El resultado fue: $E_{\text{carbono}} = 10.729\text{Ry} = 146.83\text{eV}$ y $E_{\text{grafeno}} = 22.797\text{Ry} = 310.169\text{eV}$, por lo que la energía de formación es $E_c = \frac{E_{\text{grafeno}} - 2E_{\text{carbono}}}{2} = 9.097\text{eV}$.

Al comparar con valores de la literatura que oscilan alrededor de 7.9eV (ver Referencia [13]) se obtuvo un error porcentual del 15.15 %. Esta diferencia posiblemente puede reducirse aumentando la precisión de los cálculos.

13. Raman

En esta sección se expondrá los resultados obtenidos para el cálculo de las propiedades vibracionales del grafeno. Para aquello se realizó el siguiente algoritmo. Primero, se realiza un SCF del grafeno para obtener su densidad electrónica y el potencial de intercambio y correlación. Segundo, se realizan cálculos para obtener la matriz dinámica de los fonones de grafeno en el punto Γ (centro de la primera zona de Brillouin). Con este último además se puede obtener la frecuencia de los fonones, los tensores dieléctricos, coeficientes no resonantes Raman, etc. Por último, se calcula la sección transversal de Raman en Γ , diagonalizando la matriz dinámica obtenida anteriormente.

#modo	Frecuencia [cm^{-1}]	Intensidad Raman
1	0.00	0.0000
2	0.00	0.0000
3	0.00	0.0000
4	895.67	0.0000
5	1612.39	3473773.7476
6	1612.39	3473773.7476

Cuadro 1: Resultados de la frecuencia y la intensidad Raman de los modos vibracionales del grafeno obtenido con cálculos a primeros principios en Γ . Los tres primeros modos corresponden a modos acústicos mientras que los 3 últimos corresponden a modos ópticos.

La celda unidad tiene 2 átomos, por lo que existen 6 modos de vibración. En el Cuadro 1 se puede observar que los 3 primeros modos corresponden a los modos acústicos (ver Figura 13.1) debido a que sus frecuencias son 0 en Γ , y los otros 3 (ver Figura 13.2) son modos ópticos. Cada modo de vibración corresponde a una intensidad de Raman. También con este procesamiento se pudo visualizar los modos de vibración de grafeno.

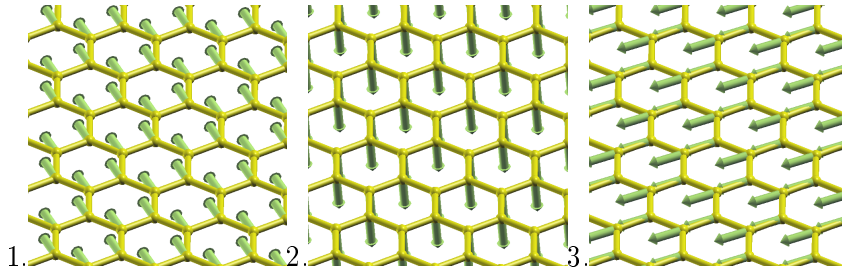


Figura 13.1: Representación gráfica de los 3 modos de vibración acústicos del grafeno. 1.*iTA* 2.*oTA* 3.*iLA*, donde *i* significa *in the plane*, *o* : *out of the plane*, *A* : *acústico*, *T* : *transversal* y *L* : *longitudinal*.

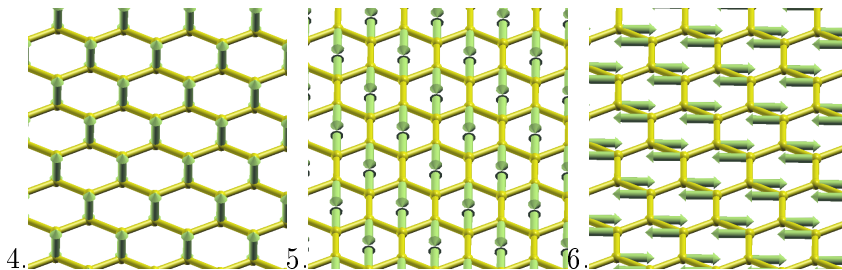


Figura 13.2: Representación gráfica de los 3 modos de vibración ópticos del grafeno. 4.*oTO* 5.*iLO* 6.*iTO*, donde *i* significa *in the plane*, *o* : *out of the plane*, *O* : *óptico*, *T* : *transversal* y *L* : *longitudinal*.

Para poder comparar los resultados obtenidos utilizando los cálculos de primeros principios con los resultados experimentales de Malard et al. [7], se realiza una convolución con una función gaussiana de ancho 10 cm^{-1} . El resultado se muestra en la Figura 13.3.

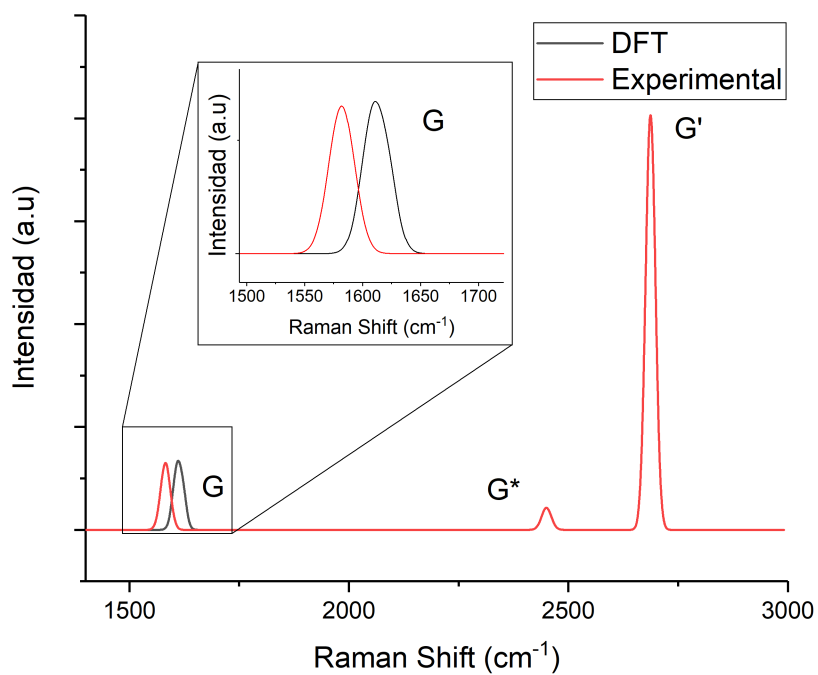


Figura 13.3: Raman en grafeno sin defectos para mostrar las bandas G , G^* y G' . [7]

Se observa en la Figura 13.3 que el pico G calculado está alrededor de los 1612.39cm^{-1} y esto concuerda con los valores experimentales de 1582cm^{-1} obtenidos por Malard et al. [7].

Con un procedimiento parecido y utilizando un clúster de 10 procesadores, se pudo calcular la relación de dispersión del grafeno en alrededor de 6 horas.

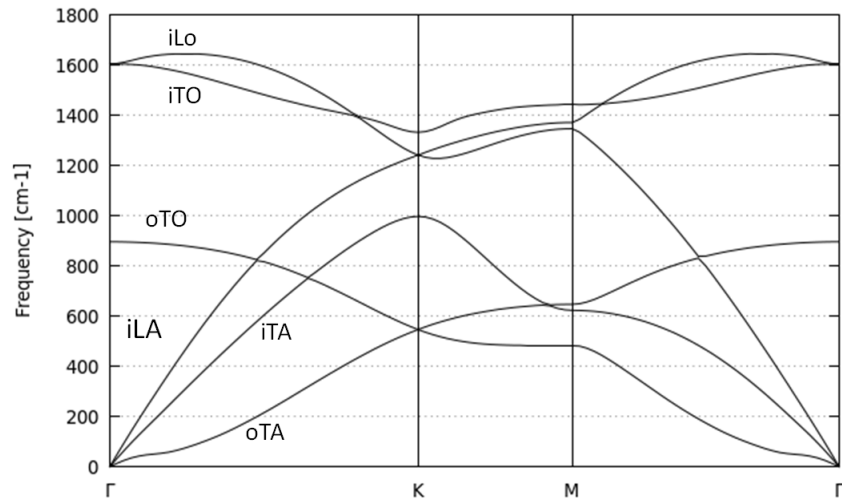


Figura 13.4: Frecuencia de los fonones en del grafeno a lo largo de un camino elegido en la primera zona de Brillouin donde se etiquetan los modos de vibración.

Este resultado concuerda con el espectro Raman debido a que en el punto Γ las bandas iTO y iLO ($\sim 1600\text{cm}^{-1}$) son degeneradas. Ambas tienen la misma frecuencia a la cual aparece el máximo en el espectro Raman. El otro pico alrededor de 900cm^{-1} no es activo en la espectroscopia Raman, esto se puede demostrar con teoría de grupos, ver Referencia Malard et al. 7.

14. Bandas de Energía

Quantum Espresso también permite calcular las bandas de energía del grafeno. Para el cálculo de las bandas se utilizó el siguiente algoritmo. Primero se realizó el cálculo SCF, luego se realizó un cálculo *bands*. Este último se lo realiza para que el programa sepa que se realizará un cálculo de bandas. De igual manera (que en SCF), el cálculo '*bands*' utiliza la aproximación de ondas planas pero es necesario especificar el número de bandas que se quiere calcular, en nuestro caso fueron 5. Después se realiza el cálculo de bandas, en el cual se debe especificar el archivo donde se guardará el resultado. Las bandas de energía para el grafeno[1] se las pueden observar en la Figura 14.1.

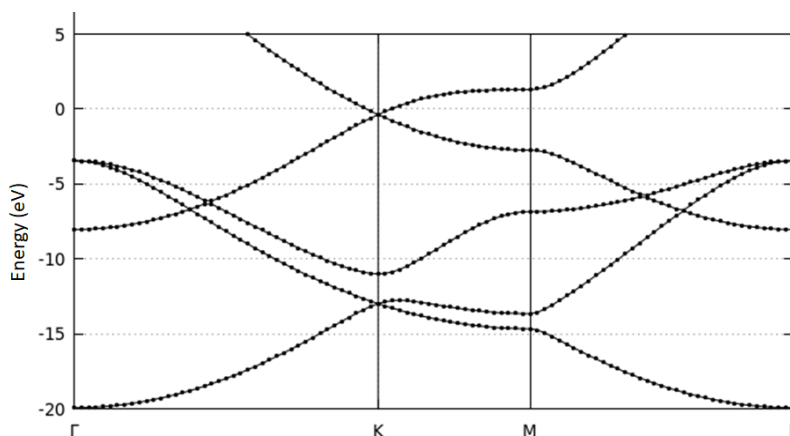


Figura 14.1: Resultados de la simulación en DFT para las 5 primeras bandas de energía del grafeno a lo largo de un camino elegido en la primera zona de Brillouin.

El nivel de Fermi se encuentra muy cercano a 0 eV y se tienen 4 bandas por debajo del mismo, entonces, como el carbono tiene 4 electrones de valencia, estas corresponden a bandas de valencia y la 5ta banda corresponde a la banda de conducción. En K entre 4ta y 5ta banda no existe ninguna brecha de energía por lo que el grafeno se comporta como un semi-metal, Es en este punto donde se forma el cono de Dirac graficado en 1.1.

Las 3 primeras bandas de valencia graficadas en la Figura 14.1 corresponden a los electrones en sp^2 del grafeno (en K), mientras que la cuarta y quinta banda corresponden al electrón en p_z .

15. Densidad de Estados (DOS)

El cálculo para la densidad de estados (DOS) relacionado a las bandas de energía del grafeno consiste en una serie de pasos. Primero, al igual que en los otros procedimientos, se calcula SCF. En este caso se realiza un cálculo *nfs* para especificar que se realizará un *cálculo no – autoconsistente*. Para ello se especifica el ensanchamiento gaussiano, el máximo y mínimo de energía, y los pasos de energía para que el programa realice el cálculo. La densidad de estados del grafeno (ver referencia [1]) se lo puede observar en la Figura 15.1.

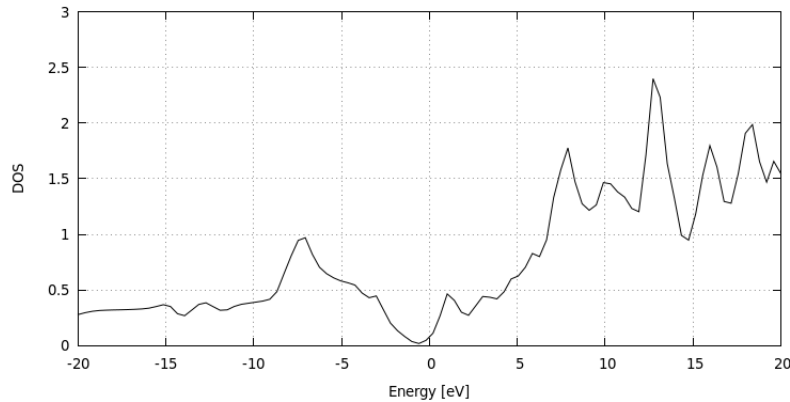


Figura 15.1: Densidad de estado del grafeno calculadas para sus 20 primeras bandas de energía. Cerca de la energía de Fermi la densidad de estados es muy cercana a 0.

La densidad de estados del grafeno presenta un valor de 0 estados muy cercano a la energía 0 eV, esto hace que el sólido se comporte como un semi-metal. Esta densidad calculada con DFT se puede comparar con una calculada con el modelo de Tight-Binding (ver Figura 15.2). Dado que DFT es un cálculo de primeros principios, es decir sin necesidad de ningún parámetro externo a la teoría, se obtienen resultados muy precisos. Cuan mayor sea t' (término de hopping para segundos vecinos) en el modelo TB, se obtienen mejores resultados. Esto se puede observar ya que se pierde la simetría (electrón-hueco) en la densidad de estados cuando $t' \neq 0$, algo que el DFT si muestra debido a que simula para interacciones consideradas hasta infinito.

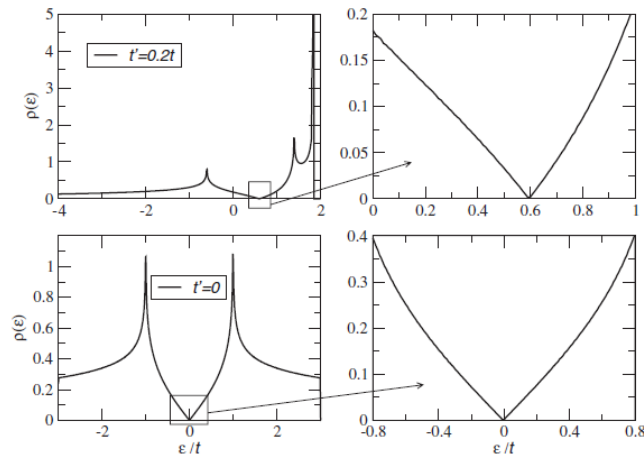


Figura 15.2: Densidad de estados del grafeno calculado con Tigh-Binding. Se grafica para $t' = 0.2t$ (arriba) y para $t' = 0$. Con ello se observa que en tal modelo si se considera el salto entre segundos vecinos se pierde la simetría. [9].

16. Conclusiones

Se estudió al grafeno desde diferentes perspectivas: teórico, experimental y computacional. Primero se calculó las bandas de energía utilizando el modelo de Tight-Binding. Después se estudió los diferentes procesos responsables de las bandas en la espectroscopia Raman. Posteriormente se presentó el proceso de deposición de vapor químico para el crecimiento del grafeno. Finalmente, utilizando DFT se modeló al grafeno con los programas *Quantum Espresso 5.0.2* y *XCrySDen 1.5.60*. Se calculó la estructura óptima del grafeno con diferentes parámetros que minimice su energía y que se encuentre dentro de un parámetro de convergencia de $10^{-4} Ry$. Con ello se calculó la energía de cohesión $9.097 eV$ y comparando con $7.9 eV$ de la literatura[13] se obtuvo un error porcentual de 15.15 %. Tal error podría reducirse aumentando la precisión de los parámetros optimizados anteriormente.

Después se calculó los 6 modos de vibración con su respectiva frecuencia e intensidad de Raman en Γ . Los 3 modos acústicos y los 3 modos ópticos fueron graficados. Los modos ópticos iLO y iTO son los responsables de la banda G del espectro Raman en $1612.39 cm^{-1}$, mientras que experimentalmente se encuentra en $1582 cm^{-1}$. Esto muestra que el cálculo a primeros principios es una buena aproximación. El último modo óptico no es activo en la espectroscopia Raman. Las vibraciones (fonones) del cristal también fueron calculadas y graficadas a lo largo de $\Gamma - K - M - \Gamma$ y se observa a las diferentes ramas acústicas y ópticas en la primera zona de Brillouin.

Posteriormente, se calculó las 5 primeras bandas de energía a lo largo de $\Gamma - K - M - \Gamma$. Hay 4 bandas debajo del nivel de Fermi las cuales corresponden a bandas de valencia, mientras que la quinta banda corresponde a la banda de conducción. En K no hay brecha entre bandas por lo que se conoce al grafeno como un semi-metal. Además, las 3 primeras bandas corresponden a una hibridación sp^2 formando enlaces σ , mientras que las otras dos corresponden al orbital p_z formando enlaces π . Alrededor de K existe el cono de Dirac, el cual es responsable de las pseudo-partículas fermiónicas sin masa. Por todo aquello, el grafeno es extremadamente flexible, es un excelente conductor eléctrico y térmico, tiene gran capacidad de adsorción de luz.

Finalmente, se calculó la densidad de estados del grafeno para sus 20 primeras bandas de energía. Con ello se observó que cercano al nivel de Fermi la densidad de estados es nula, lo cual concuerda con la teoría. Además se observó que se pierde la simetría cuando se toma en cuenta a mayor número de vecinos cercanos, mostrado con el modelo de Tight-Binding.

Referencias

- [1] Branski, Daniel. 2014. “Density Functional Theory Calculations for the Monolayer-Bilayer Graphene Heterojunctions.” *Masterarbeit aus der Physik* pp. 31–32.
- [2] Chen, Xiangping, Lili Zhang and Shanshan Chen. 2015. “Large area CVD growth of graphene.” *Synthetic Metals* 210:95–108.
- [3] Ducos, Pedro. 2017. Nano/Biosensors Based on Large-Area Graphene PhD thesis University of Pennsylvania.
- [4] Finocchi, Fabio. 2011. *Density Functional Theory for Beginners: Basic Principles and Practical Approaches*. Institut des NanoSciences de Paris (INSP) CNRS and University Pierre et Marie Curie.
- [5] Kalita, Golap and Masaki Tanemura. 2017. “Fundamentals of Chemical Vapor Deposited Graphene and Emerging Applications.” *Graphene Materials - Advanced Applications* .
- [6] M., Martin Richard. 2004. *Electronic Structure: basic theory and practical methods*. Cambridge.
- [7] Malard, L.m., M.a. Pimenta, G. Dresselhaus and M.s. Dresselhaus. 2009. “Raman spectroscopy in graphene.” *Physics Reports* 473(5-6):51–87.
- [8] Muñoz, Roberto and Cristina Gómez-Aleixandre. 2013. “Review of CVD Synthesis of Graphene.” *Chemical Vapor Deposition* pp. 297–322.
- [9] Neto, A. H. Castro, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim. 2009. “The electronic properties of graphene.” *Reviews of Modern Physics* 81(1):109–162.
- [10] Novoselov, K. S. 2004. “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.” *Science* 306(5696):666–669.
- [11] Parr, Robert G. and Weitao Yang. 1994. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford Univ. Press.
- [12] Seo, Jihyung, Junghyun Lee, A-Rang Jang, Yunseong Choi, Ungsoo Kim, Hyeon Suk Shin and Hyesung Park. 2017. “Study of Cooling Rate on the Growth of Graphene via Chemical Vapor Deposition.” *Chemistry of Materials* 29(10):4202–4208.
- [13] Shin, Hyeondeok, Sinabro Kang, Jahyun Koo, Hoonkyung Lee, Jeongnim Kim and Yongkyung Kwon. 2014. “Cohesion energetics of carbon allotropes: Quantum Monte Carlo study.” *The Journal of Chemical Physics* 140(11):114702.

- [14] Wang, Yu, Yi Zheng, Xiangfan Xu, Emilie Dubuisson, Qiaoliang Bao, Jiong Lu and Kian Ping Loh. 2011. “Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst.” *ACS Nano* 5(12):9927–9933.