

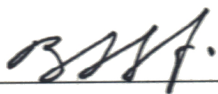
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

PEDRO ALVES DA SILVA AUTRETO

**DO METAL AO CARBONO: PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E DE TRANSPORTE DE
NOVAS NANOESTRUTURAS**

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO, E ORIENTADA PELO PROF. DR.



PROF. DR. DOUGLAS SOARES GALVAO

Campinas, 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
SANDRA MARIA CARLOS CARTAXO – CRB8/7088 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

Au83d

Autreto, Pedro Alves da Silva, 1983-
Do metal ao carbono: propriedades estruturais e de
transporte de novas nanoestruturas / Pedro Alves da
Silva Autreto. -- Campinas, SP : [s.n.], 2011.

Orientador: Douglas Soares Galvão.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Nanofios. 2. Nanotubos. 3. Estrutura eletrônica.
4. Ab-initio. 5. Grafeno. I. Galvão, Douglas Soares. 1961-
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
“Gleb Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: From metal to carbon: structural properties and transport of new nanostructures.

Palavras-chave em inglês:

nanowires

nanotubes

electronic structure

Ab-initio

Graphene

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Titulação: Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Douglas Soares Galvão [Orientador]

José Pedro Rino

Ricardo Wagner Nunes

Varlei Rodrigues

Kleber Roberto Pirola

Data da Defesa: 25-10-2011

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **PEDRO ALVES DA SILVA AUTRETO** – R.A. 040835 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 25/10/2011.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão - Orientador do Candidato
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. José Pedro Rino – DF/UFScar

Prof. Dr. Ricardo Wagner Nunes – DF/UFMG

Prof. Dr. Varlei Rodrigues – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota – DFMC/IFGW/UNICAMP

Em memória de José Autreto, meu pai (05/10/1944 - 20/05/2011.)

Dedico esta dissertação de doutorado a todos que de um jeito ou de outro contribuíram para o que eu sou e o que realizei hoje. Em particular à minha família, Autreto, especialmente à minha mãe, Marilene e ao meu orientador, Prof. Dr. Douglas Galvão.

“Sou um jovem que sacrificou muito de sua existência para as corridas. Penso nesta profissão desde que eu era criança, dei tudo de mim e acho que a amo mais que qualquer outro. Por isso até quando estiver correndo o farei isto para vencer. Só pararei no dia em que perceber ter andado um décimo mais lento do que eu poderia”

Ayrton Senna

Agradecimentos

Uma tese de doutorado não pode ser considerada fruto de apenas 4 anos de estudo, por mais árduos que estes tenham sido.

Uma tese de doutorado é consequência de uma jornada mais longa, que começou há 28 anos. Assim não haveria como agradecer a cada uma das pessoas que me ajudaram a ser o que sou hoje. Tenho certeza, contudo, que em cada etapa anterior agradei a cada uma delas.

Deste modo me atentarei a mencionar apenas as pessoas intimamente ligadas a esta etapa e relacionadas a este projeto de doutorado. Assim agradeço:

- sobretudo, a orientação sempre dedicada, amiga, respeitosa do Prof. Douglas, que vai muito além da simples figura de orientador profissional para ser um orientador da vida. Professor muito obrigado pela confiança no meu trabalho, pela acolhida e por sempre me estimular a buscar por novos horizontes;
- a minha família, Autreto. Saibam que cada um de vocês faz parte do que sou hoje. Em especial agradeço á minha mãe, Marilene, que sempre acreditou em mim. Agradeço ao meu pai, que apesar de não estar entre nós sempre acreditou que tudo terminaria bem. Agradeço às minhas irmãs Jaqueline e Kéroline pela conversa e pela diversão. Agradeço também ao meu irmão Fernando, à minha cunhada, Renata, aos meus sobrinhos José e Fernando, além do meu afilhado Pedro pela alegria dada;
- ao meu grande amigo Neemias pela amizade, por tantas e tantas jornadas;
- ao Lucas Zeoly pelo grande companheirismo e incentivo na escrita desta dissertação;
- ao grupo do Professor Daniel Ugarte, especialmente ao doutorando Maureen Lagos, e a ele pelas valiosas discussões, sem as quais essa tese não seria possível;

- ao Professor Varlei Rodrigues pelas discussões e ponderações com referência aos textos e apresentações;
- ao meu supervisor na Inglaterra, Professor Emílio Artacho pela acolhida e excelentes discussões;
- aos meus grandes amigos de Cambridge: Nick Bristowe, Prashant, Katie e Zhying. Pessoas que me ensinaram muito sobre a palavra “viver”.
- a Soraya Bonfim pela grande acolhida em Cambridge;
- a Barbara Stevens pela orientação no Programa Erasmus Mundus e momentos de importantes conselhos;
- ao Grupo de Sólidos Orgânicos e Novos Materiais (GSONM) pela excelente receptividade e pela colaboração no desenvolvimento da Dissertação. Nominadamente agradeço ao Fernando Sato pela grande acolhida, pelas discussões e pela grande amizade que construímos. Gustavo, Marcelo e Leonardo pela divisão de idéias e companheirismo. Agradeço também ao Ricardo, que apesar do pouco tempo no grupo, colaborou imensamente para essa tese;
- ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” e à Unicamp pela excelente infra-estrutura e pelo apoio em tantas atividades desenvolvidas por mim neste período de 4 anos. Em especial agradeço às secretárias do DFA: Márcia, Helô e Flávia pelo sempre pronto e útil atendimento. Aos secretários da pós: Maria Ignez e Armando pela atenção e pela competência que atendem sempre prontamente aos alunos;
- aos editores da Revista do IFGW, Physicae, a qual tenho o privilégio de liderar há mais de quatro anos;
- aos membros das comissões organizadoras do Encontro de Jovens Pesquisadores (EJP);

- à diretoria da Associação de pós-graduandos em Física (APGF), a qual tive o prazer de presidir;
- ao Roberto, meu grande amigo de graduação, pelas conversas e por ser um excelente parceiro em diversos projetos, dentre eles a APGF, EJP e Physicae;
- aos professores das disciplinas cursadas no doutorado pelo ensino de qualidade, pelo apoio e pela preparação de bons físicos;
- ao meu médico Anderson, que sempre confiou na minha rápida recuperação;
- aos meus colegas de moradia em Campinas: Junior, Braulio e Eder pela diversão, pela atenção dada e por serem pessoas que me acolheram como uma grande família;
- ao meu parceiro, grande amigo Tiago por fortalecer ainda mais nossa amizade, propor novos projetos e me auxiliar naqueles que acredito. Obrigado mesmo meu grande irmão;
- aos meus amigos de Ourinhos: Ana Carla e Junior que constituem parte avançada de minha família;
- aos meus amigos de graduação: Renata e Cleber pela ajuda e diversão;
- especialmente a FAPESP por todo o apoio financeiro (Projeto 06/59740-0);
- ao ao Erasmus Mundus pelo apoio em Cambridge;
- ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e CAPES pelos apoios financeiros dados em equipamentos e participação em congressos;
- à banca que aceitaste ler e contribuir com este projeto.

Por fim gostaria de agradecer a você pelo interesse em ler esta dissertação, feita com muita dedicação.

Resumo

A nanotecnologia teve seu início simbólico na apresentação de 1959 do Prêmio Nobel Richard Feynman: “Há muito espaço lá embaixo”. Nesta palestra Feynman destaca as possibilidades de criação de novos materiais, desenhados para possuírem determinadas propriedades eletrônicas e estruturais. Desde então, grandes avanços têm sido feitos e estruturas antes nunca imaginadas têm sido observadas e produzidas. Estas são compostas dos mais diferentes materiais, desde os metais até carbono. Como exemplo de compostos de metais temos os nanofios, as cadeias atômicas lineares e mais atualmente o menor nanotubo de prata. Compostos por carbono também têm recebido grande atenção, como o grafeno. Assim a busca por novas estruturas com propriedades únicas tem se tornado incessante nas últimas décadas. Isso tem tornado cada vez mais importantes as ferramentas teóricas, uma vez que elas podem tanto ajudar na caracterização de novas estruturas, como também as prever, como poderiam ser formadas, qual seria a sua geometria, quais condições seriam necessárias para a sua formação ou demais características eletrônicas. Neste contexto, apresentamos nesta tese, o estudo destas novas nanoestruturas iniciando pelos fatores que influenciam na formação de cadeias atômicas lineares em nanofios de platina e como a temperatura pode ser essencial para a presença de distâncias anômalas em nanofios de ouro. Cálculos de transporte também foram efetuados para nanofios de ouro e prata, com o fim de correlacionar possíveis geometrias encontradas em experimentos de HRTEM com os perfis de condutância obtidos em experimentos MCBJ. Estudos da evolução do estiramento de nanofios de prata prosseguem com a análise da formação e transporte do menor nanotubo de seção quadrada formada por prata. Formação e estrutura eletrônica de estrutura de carbono topologicamente idêntica a este tubo de prata, foi também proposta. Por fim, estudamos as formações do grafano e do fluorografano, a partir da hidrogenação e fluoração de membranas de grafeno, respectivamente.

Abstract

Nanotechnology had its symbolical beginning at the 1959's Nobel Prize awardee Richard Feynman's lecture: "There is Plenty of Room at the Bottom". In this lecture, Feynman highlights the possibilities of creating new materials, designed to have specific electronic and structural properties. Ever since, great advances have been made and structures never dreamed before have been detected and synthesized. These are composed of very many different materials, from metals to carbon. As an example of metal made compounds, we have the nanowires, the linear atomic chains and more recently the smallest silver nanotube. Carbon made compounds have also received great attention, a great example is the graphene. This made the theoretical tools become increasingly important, since they can help both in the characterization of the new structures and in forecasting new ones, how could they be produced, what would its geometry be, which conditions would be necessary for its formation and the other electronic properties. In this context, we present in this thesis the study of new nanostructures, beginning with the factors that influence in the atomic linear chains formation in platinum nanowires stretching and how the temperature can be essential to explain the presence of anomalous distances in gold nanowires. Transport calculations have also been made to gold and silver nanowires, in order to correlate possible geometries found in HRTEM experiments with the conductance profiles obtained in MCBJ experiments. Studies in the stretch evolution of silver nanowires proceed with the analysis of formation and electronic transport in the smallest square section nanotube made of silver. Formation and electronic structure of a carbon topologically identical to this silver nanotube was also suggested. Lastly, we studied the formation of graphane and fluorographane respectively by the hydrogenation and fluorination of graphene membranes.

Sumário

1	Introdução	1
2	Nanofios metálicos: Platina	5
2.1	Nanofios: Aspectos experimentais	8
2.2	Metodologia: Tight-binding baseado na Aproximação de Segundos Momentos (TB-SMA)	10
2.3	Procedimentos computacionais e Resultados	12
3	Contaminantes em nanofios de ouro	19
3.1	Cálculo por Dinâmica Molecular da distância de ruptura de LACs de ouro com contaminantes	22
3.1.1	Contaminante: Carbono	25
3.1.2	Contaminante: Carbono-Carbono	26
3.1.3	Contaminante: água	28

3.2	Influência da temperatura na formação de LACs	30
3.3	Influência da atmosfera no processo de estiramento de nanofios	34
3.3.1	ReaxFF: o Potencial reativo	35
3.3.1.1	Forma geral do campo de forças	38
3.3.2	Perspectivas: Estiramento de nanofios com atmosfera	39
4	Aspectos Estruturais e Eletrônicos em nanofios de ouro	43
4.1	Introdução ao transporte em nanoestruturas	48
4.2	Dados experimentais sobre a influência da temperatura na estrutura e no transporte de nanofios de ouro	51
4.3	Cálculo de condutância baseada Huckel Estendido	55
4.4	Resultados e discussão	58
4.4.1	Defeitos estruturais em nanofios de ouro a 150K	58
4.4.2	Correlação entre estrutura e condutância em nanofios estirados a 150K	60
5	Estabilidade de nanofios formados por espécies atômicas diferentes	67
5.1	Introdução: Quando uma liga não é mais uma liga	68
5.2	Metodologia: Uma extensão da string tension para ligas	70
5.3	Resultados: Enriquecimento de ouro no estiramento de liga ouro-prata	72
6	Nanotubo de prata com seção transversal quadrada	75
6.1	Impurezas e estabilidade	78

6.2	Condutância	80
6.3	Perspectivas	82
7	Correlação entre arranjo atômico e condutância para nanofios de prata	85
7.1	Medidas de condutância em nanofios de prata	87
7.2	Correlação entre estrutura e condutância	88
8	Nanotubo com seção transversal quadrada composto por carbono	97
8.1	Estudo da estabilidade energética de tubo de carbono de seção transversal quadrada	101
8.2	Nanotubo (2,2) como precursor para o nanotubo de carbono com seção transversal quadrada	103
9	Grafeno e estruturas correlacionadas	109
9.1	Grafeno para grafano: Um estudo teórico	111
9.2	Grafeno para Fluorografeno e Fluorografano	115
9.2.1	Grafeno para fluorografeno	116
9.3	Fluorografeno para Fluorografano: Flúor como um catalisador da incorporação de hidrogênio	118
9.4	Grafeno Poroso como um precursor para semicondutor bidimensional.	121
10	Conclusões	123
11	Atividades acadêmicas	129

11.1	Artigos	129
11.2	Proceedings arbitrados e ArXiv	131
11.3	Trabalhos apresentados em Eventos Nacionais e Internacionais	132
11.4	Atividades Extra-curriculares associadas ao Instituto de Física Gleb Wataghin	135
12	Anexos - Artigos e Proceedings arbitrados	149
	Capítulo 2	153
	Structural Study of the Formation of Suspended Linear Atomic Chains from Platinum Nanowires Stretching - Proceedings MRS 2009.	153
	Structural Study of the Formation of Suspended Linear Atomic Chains from Platinum Nanowires Stretching - artigo submetido	159
	Capítulo 3	165
	Temperature Effects on the occurrence of long interatomic distances in atomic chains formed from stretched gold nanowires - Nanotechnology 2011	165
	Capítulo 4	173
	On the Lifetime of Suspended Atomic Chains Formed from Stretched Metallic Gold Nanowires - Physicae 2009	173
	Temperature Effects on the atomic arrangement and conductance of atomic-size gold nanowires generated by mechanical stretching - Nanotechnology 2010	177
	Capítulo 5	185
	Stability consideration for alloys nanowires - artigo submetido	185

Capítulo 6	189
Intrinsic Stability of the Smallest Possible Silver Nanotube - Physical Review Letters 2011	189
Capítulo 7	193
Correlation between Quantum Conductance and Atomic Arrangement of Silver Atomic- Size Nanowires - submetido 2011	193
Capítulo 8	201
Carbon Nanotube with square cross-section: An ab initio Investigation - The Journal of Chemical Physics 2010	201
Capítulo 9	205
Graphene to graphane: a theoretical study - Nanotechnology 2009	205
A Fully Atomistic Reactive Molecular Dynamics Study on the Formation of Graphane from Graphene Hydrogenated Membranes - Proceedings MRS 2011	213
Graphene to Fluorographene and Fluorographane: A Theoretical Study - Artigo Submetido	219
The Dynamics of Formation of Graphane-like Fluorinated raphene Membranes (Fluo- rographene): A Reactive Molecular Dynamics Study - Proceeding MRS aceito 2011	239
A nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene - artigo sub- metido	247

Lista de Figuras

2.1	Experimento virtual proposto por Landman para nanofios.	5
2.2	Imagens HRTEM apresentando a formação de nanofio de platina.	6
2.3	Imagens HRTEM apresentando a formação de nanofio de platina.	7
2.4	Esquema para formação de nanofio por HRTEM	8
2.5	Imagens de HRTEM.	9
2.6	Esquema do experimento de MCBJ (Retirado de (1)).	10
2.7	Passos no processo de simulação por dinâmica molecular: (a) Termalização do sistema (b) Deslocamento do plano superior do cluster (c) Formação da Cadeia Atômica Linear (CAL)	13
2.8	Típico cluster utilizado nas simulações de nanofios metálicos. Empilhamento em <i>vecz</i> ao longo das direções cristalográficas (a) [100], (b) [110] e (c) [111]. As letras A, B e C indicam o plano atômico (Retirado de (1)).	16
2.9	Configuração dos clusters para a simulação dos nanofios. Cada grão está representado por um cubo. (a) O grão superior está sobre o grão inferior sem apresentar deslocamento (b) o grão superior está deslocado em relação ao grão inferior nas direções <i>xz</i>	16

2.10	Estrutura em tripla hélice. Note a quebra o começo da quebra desta estrutura para a formação de uma cadeia atômica linear	18
3.1	Espectro de massa de análise de gás residual obtido em uma câmara de alto vácuo (temperatura próximas a $300K$ e $150K$	21
3.2	Histograma das distâncias entre átomos de ouro no momento de ruptura da LAC.	23
3.3	LAC de ouro contendo (a) um átomo de carbono (b) dois átomos de carbono (c) uma molécula de água.	24
3.4	Distância entre os átomos ao longo da simulação a $150K$ para LAC composta por ouro e carbono.	25
3.5	Distância entre os átomos ao longo da simulação a $300K$ para LAC composta por ouro e carbono.	26
3.6	Distância entre os átomos da cadeia linear, com contaminante carbono-carbono, a $150K$ em função do tempo de simulação.	27
3.7	Distância entre os átomos da cadeia linear, com contaminante carbono-carbono, a $300K$ em função do tempo de simulação.	28
3.8	Distância entre os átomos ao longo da simulação para LAC com contaminante água a $150K$	29
3.9	Distância entre os átomos ao longo da simulação para LAC com contaminante água a $300K$	29
3.10	Dados experimentais sobre o tempo de vida das cadeias atômicas lineares formadas a $150K$ e $300K$, respectivamente. Um significativo aumento do tempo de vida das LACs formadas a $150K$ é observado na região destacadas por um círculo.	32
3.11	Tempo de vida em função da distância interatômica para $150K$ e $300K$	33
3.12	Contagem das distâncias interatômicas ao longo da simulação	34
3.13	Posição do ReaxFF na hierarquia de métodos químicos computacionais.	36

3.14	(a) Efeito da correção, na ordem de ligação, da Equação 3.2 nas ordens de ligação C-C e C-H na molécula etano (b) Efeitos do encurtamento do tamanho de ligação C-C no etano para 1.0\AA , na ligação C-H como calculado pelo DFT e ReaxFF. Tamanhos das ligações C-C e C-H estão em itálico e entre parênteses.	40
3.15	Passos do estiramento de nanotubo de platina (em cinza) com moléculas de oxigênio (em vermelho).	41
4.1	Condutância em uma constricção bidimensional de gás de elétrons (Retirado de cite (32))	45
4.2	(a) Histograma global obtido a partir de 1000 curvas de condutância medidas a 300 e 150K (as curvas foram normalizadas usando o pico de $1G_0$ como referencia) (b) Visão ampliada dos picos do histograma global ao redor de 2 e $3G_0$	47
4.3	Condutância em função da redução da seção transversal do nanofio. Com a diminuição da seção transversal do nanofio, o espaçamento entre os canais aumenta e o número que canais ocupados (abaixo do nível de Fermi) diminui. Desta forma, o valor da condutância é reduzido em saltos abruptos de $1 G_0$ (Retirado de (44))	50
4.4	(a) Curvas de condutância (b) Histogramas de condutância das curvas mostradas em (a); (Retirado de (44))	51
4.5	Esquema operacional do UHV-MCBI operado a aproximadamente 150K (Cedido por Maureen Lagos).	52
4.6	Histogramas globais. Note o deslocamento para valores menores de condutância do histograma a 150 K, e uma subestrutura mais evidente no segundo pico. (Retirado de (44))	53

4.7	Sequência temporal da deformação de um NF sob tensão mecânica. As linhas e pontos pretos representam as projeções de colunas e planos atômicos. Note que, inicialmente, o NF está submetido á uma força lateral que está modificando o seu formato. Durante a evolução se formam falhas de empilhamento e maclas. Note que as falhas de empilhamento são observadas pela descontinuidade das linhas pretas que representam a projeção de uma família de planos [111]. As maclas observadas apresentam um plano tipo espelho, que reflete a estrutura inferior na parte superior. Observe também que a ponta piramidal formada durante o afinamento é re-orientada na direção [111] (Retirado de (44)).	53
4.8	Sequência temporal da deformação de um NF sob tensão mecânica em (a) 300K (b) 150K sem e com a formação de LAC, respectivamente.	54
4.9	Modelo de estrutura para cálculo de condutância. <i>Leads</i> em vermelho e <i>NC</i> em amarelo.	56
4.10	Sequência de imagens da dinâmica molecular correspondente a evolução estrutural de nanofio de ouro na direção cristalográfica [110] a 150K, onde o contato assume a morfologia tipo <i>rod</i> e evolui para uma LAC. A seta indica a formação de um defeito identificado pelo deslizamento de planos [111].	59
4.11	Estrutura tridimensional (a) sem defeito (b) com deslocamento de planos (em verde).	61
4.12	Esquema para nanofio [111] livre de defeito. Configuração para o mesmo nanofio com um defeito planar localizado em uma ponta (b) e dois defeitos (uma em cada ponta) (c) Planos atômicos [111] são representados por linhas verticais e defeitos planares são indicados por setas. (d) Condutância teórica para os três arranjos atômicos em (a)-(c). A condutância deve ser estimada olhando para linha vertical que indica o nível de Fermi.	62
4.13	Condutância para a estrutura 7322371 sem defeitos e com 1 e 2 defeitos	63
4.14	Todas as estruturas consideradas para a correlação entre condutância e estrutura.	64

4.15	(a) e (b) Estruturas de nanofios na direção [110] que apresentam condutância em torno de $2G_0$. A condutância deve ser observada ao redor do nível de Fermi indicada pela linha vertical.	65
5.1	Estruturas estudadas. Esferas amarelas indicam átomos de ouro e as cinzas, prata.	70
5.2	Potencial químico para ligas formadas por ouro e prata. A porcentagem é relacionada ao número de átomos de prata.	73
5.3	Omega versus tamanho da LAC para diferentes composições do cluster. A Energia Total do cluster de ouro foi tida como referência. LAC I está em amarelo, II em laranja, III em azul, IV em verde, V em vermelho e VI em preto.	74
6.1	Estiramento de um nanofio de prata ao longo do eixo [001]. Formação do nanotubo de prata durante os 5.6s. O nanofio forma então uma cadeia atômica 10.3s antes da quebra. Posições atômicas aparecem em preto. (Retirado de (44))	76
6.2	(a) Visão do nanofio de prata sendo estirado revelando a oscilação entre os padrões do tipo ‘bamboo’ e hexagonal. (b) Seção transversal do nanofio tubular, de acordo com as imagens HRTEM (o feixe de elétrons do microscópio é considerado na direção vertical). A flutuação estrutural é atribuída ao movimento radial dos átomos de prata no nanofio tubular (um plano contrai, enquanto o outro expande), e é visível nas imagens de HRTEM como uma rotação do nanofio (Retirado de (63)). . .	77
6.3	Simulação para formação do nanotubo de prata (a) Estágios de deformação de um nanofio do tipo FCC sob baixa tensão. (b) Nanofio tipo FCC formado por dois planos contendo 8 átomos cada e; alongamento que geram nanofios de prata com estrutura tubular. Planos contendo 4 átomos estão representados por discos pretos. (Retirado de (63))	78
6.4	Configurações para os contaminantes estudadas para o tubo de prata na direção [100] (a) ocupando todas as vacâncias (b) uma única vacância e em (c) fora do tubo. (Retirado de (44))	79

6.5	Visões (a) Frontal ([100]) e (b) rotacionado 90° ([010]) da estrutura alongada do nanotubo de prata. As seções transversais esperadas para o arranjo atômico tubular estão apresentados em (c) e (d). (Retirado de (64))	79
6.6	Condutância teórica para nanotubo de prata com seção transversal quadrada. Geometria do tubo obtida por cálculos <i>ab initio</i> e com o mesmo lead da referência (64)	81
6.7	Condutância teórica para nanotubo de prata com seção transversal quadrada. Geometria do tubo obtida por cálculos <i>ab initio</i> e com o mesmo 'lead' construída utilizando modelo de Wulf.	82
7.1	Nanofios na direção [100] a) Célula unitária FCC, seguida de célula FCC sem os átomos do centro da face [001]. (b) e (d) Esquemas 3D destas duas estruturas. (c) Da esquerda para a direita: padrões de contraste das imagens esperado quando um nanofio FCC de largura a é projetado ao longo das direções [110] e [100], respectivamente. Na sequência, o padrão esperado para o tubo de largura a é projetado ao longo da direção [100]. (e) Imagem simulada de intensidade experimental para duas diferentes posições, indicadas pelas setas. (f) Comparação entre os perfis de intensidade da imagem simulada e experimental para as duas diferentes posições indicadas por setas. (Retirado de (44))	86
7.2	Imagens de HRTEM para (a) nanofios de prata sendo alongados as três direções cristalográficas observadas em $300K$. (b) nanotubo de prata ($0s$) e sua quebra ($0.5s$).	87
7.3	Condutância em função do tempo para nanofios de prata em $300K$ e $150K$, apresentando caráter discreto com patamares de condutância separados por saltos abruptos (Retirado de (44))	88
7.4	Histogramas globais de condutância obtidos a partir de 500 curvas medidas a $300K$ (a) e $150K$ (b). Ambos os histogramas foram normalizados em relação ao pico de $1G_0$; linhas pontilhadas indicam condutâncias que são múltiplos de G_0 e a linha tracejada indicada um valor de condutância de $2.5G_0$. Note que um pico proeminente aparece em $\approx 2.4G_0$ em (a), sendo deslocado para $\approx 2.7G_0$ em (b).	89

7.5	Arranjos atômicos associados à evolução estrutural do nanotubo de prata (a) Vista lateral e seção transversal do esquema referente ao tubo. (b) Nanotubo cisalhado. Nota-se que a seção transversal é significativamente reduzida. (c) Formação do contato atômico gerado a partir do nanotubo.	90
7.6	Curvas de condutância obtidas teoricamente para (a) Tubo de prata (b) Tubo cisalhado e (c) Contato. O valor da energia de Fermi e condutância estão indicados entre parêntesis.	91
7.7	(a) Modelo de Wulf (b) Esquema 3D para ponta utilizada nos cálculos de condutância.	92
7.8	Curvas de condutância de nanofios de prata. Nota-se o aparecimento de patamares consecutivos muito próximo ao da sequência atribuída ao tubo de prata.	92
7.9	Sequência proposta para evolução de nanofios [100] (a) 9/4/9 (b) 3/3/3/ e (c) 9/4/1/4/9	93
7.10	Curvas de condutância obtidas teoricamente para (a) 9/4/9 (b) 3/3/3 e (c) 9/4/1/4/9. O valor da energia de Fermi e condutância estão indicados entre parêntesis.	94
7.11	Curvas de condutância de nanofios de prata. Nota-se o aparecimento de patamares consecutivos muito próximo ao da sequência atribuída na Figura 7.9.	95
8.1	Elongação de nanofio de ouro ao longo do eixo [001]. O fio inicialmente apresenta uma morfologia do tipo ‘rod’, que então gradualmente afina formando uma LAC em 10.3s, antes de quebrar. Experimento realizado em aproximadamente 150K. Posições atômicas aparecem em preto na imagem (Retirado de (54))	98
8.2	Ilustração do menor tubo metálico com seção transversal reta (a) visão longitudinal (b) visão transversal	98
8.3	Menor nanotubo de carbono observado (a) visão longitudinal (b) visão transversal	99
8.4	Estrutura da molécula de cubano	100

8.5	Estrutura hipotética de tubo de seção transversal quadrada (tubo-cubano) (a) visão longitudinal (b) visão transversal.	101
8.6	Oligômeros de cubano estudados.	102
8.7	Energia por átomo dos oligômeros de cubano.	103
8.8	Distâncias para os oligômeros de cubano.	103
8.9	Energia de ligação em função do parâmetro de rede para o nanotubo (2,2) (círculos) e com seção quadrada (CNTSC em quadrados). A curva de interconversão está apresentado em triângulos. . .	104
8.10	Etapas do processo de compressão radial que leva o (a) nanotubo (2,2) ao (d) nanotubo com seção transversal quadrada.	105
8.11	Densidade de Estados para (a) nanotubo de carbono (2,2) (SWNT (2,2)) e (b) tubo de seção quadrada composta por carbono (cube-like)	106
9.1	Membranas de grafeno consideradas para estudo em $DMol^3$. (a) Grafeno, (b) grafano do tipo <i>boat</i> e (c) grafano do tipo <i>chair</i>	112
9.2	Exemplos de frustrações estudadas (a) Frust-1, onde o hidrogênio está na mesma configuração (<i>para cima</i> ou <i>para baixo</i> que o seu vizinho imediato. (b) Frust-0 onde a frustração ao ocorre pela falta do vizinho imediato de um hidrogênio.	113
9.3	(a) Grafano e Distorções provocadas pelas frustrações (b) Frust-1 e (c) Frust-0 (conforme definido na Figura 9.2).	113
9.4	Processo de fluoração e hidrogenação a partir de uma atmosfera mista de hidrogênio (em branco na atmosfera e amarelo quando ligado a membrana de grafeno) e flúor (em verde na atmosfera e vermelho quando ligado a membrana de grafeno).	115

9.5	Processo de fluoração e hidrogenação para atmosfera pura de flúor e mista (80% de flúor e 20% de hidrogênio). $B_{F(H)}/B_C$ é a razão entre os átomos de flúor (ou hidrogênio) ligados sobre o número de átomos de carbono da membrana.	116
9.6	Distribuição distâncias entre segundos-vizinhos carbono-carbono nas membranas de grafeno a 300K.	117
9.7	Processo de incorporação de hidrogênio (em amarelo) logo após a do flúor (em vermelho).	118
9.8	Configurações estruturais do Fluorografano (a) Chair (b) Zigzag (c) Boat. Átomos de Flúor estão em vermelho e hidrogênio em amarelo.	119
9.9	Etapas do processo de dinâmica molecular quântica partindo da (a) forma de-hidrogenada do grafeno poroso para (d) BC a partir da rotação de anéis.	121
9.10	Exemplo experimental de procedimento efetuado com sucesso de de-hidrogenação.	122
10.1	Incorporação de hidrogênio (amarelo) e flúor (verde) em membranas de grafeno. Proposta enviada para concurso <i>Ciência e Arte</i> do MRS.	126

Lista de Tabelas

2.1	Exemplo de arquivo com dados de entrada do potencial para programa de dinâmica molecular. Os parâmetros utilizados foram obtidos na referência (11)	14
2.2	Exemplo de arquivo de entrada do programa de Dinâmica Molecular dos parâmetros para a simulação.	15
2.3	Estatística da formação de Cadeias Atômicas Lineares	17
3.1	Distância dos átomos no instante da ruptura (angstroms) para LAC com contaminante carbono, em 150K e 300K. Distância em negrito destaca a ligação onde ocorre a ruptura da LAC	26
3.2	Distância dos átomos no instante da ruptura (angstroms) para LAC com contaminante carbono-carbono. Distância em negrito destaca a ligação onde ocorre a ruptura da LAC	27
3.3	Distância dos átomos no instante da ruptura (angstroms) para LAC com contaminante água. Distância em negrito destaca a ligação onde ocorre a ruptura da LAC .	30

-
- 4.1 Número Y/X de LACs obtidas em uma série de simulações para [100], [110] e [111]
a 150 e 300K. Y refere-se ao número de LACs observadas em X simulações realizadas. 59
- 8.1 Energia total e por átomo de estruturas compostas por carbono 101

Introdução

“Tudo que nós vemos ao nosso redor é feito de átomos, os minúsculos blocos elementares construtores da matéria. Da pedra, ao cobre, ao bronze, ao aço, e agora ao silício, as importantes eras tecnológicas da humanidade têm sido definidas pelo o que esses átomos podem fazer em grandes agregados, trilhões e trilhões de átomos ao mesmo tempo, modelados, formatados e refinados como objetos macroscópicos. Mesmo em nossa incrível microeletrônica de 1999, em nossos altamente tecnológicos processadores de computador, a sua menor peça, ainda são uma montanha comparado ao tamanho de um simples átomo. A tecnologia resultante do nosso século XX é fantástica, mas ela empalidece quando comparado ao que será possível quando nós aprendermos como construir coisas no nível mais básico de controle, átomo por átomo (Richard E. Smalley)”

Essas palavras, ditas décadas depois, ainda remontam a expectativa criada com o surgimento da Nanotecnologia, que teve seu começo simbólico em uma palestra proferida em 1959 pelo físico Richard Feynman (Prêmio Nobel em 1965). Em sua sua palestra, *“Há muito espaço lá embaixo”*,

Feynman destaca as possibilidades de criação de novos materiais, desenhados especialmente com determinadas propriedades eletrônicas e estruturais. Desde então, grandes avanços têm sido feitos e estruturas antes nunca imaginadas ou tidas como platônicas começam a ser observadas e produzidas. Utilizando-se essas, uma grande gama de aplicações tem surgido de modo a utilizar as fantásticas propriedades advindas dessas estruturas nanoscópicas, como a condutância quantizada. Com isso, estes compostos, aos poucos, começam a fazer parte de nossas vidas e a se tornar termo comum em algumas comunidades não científicas.

Avanços em instrumentos como *Scanning Tunneling Microscope (STM)*, *High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)* e *Atomic Force Microscope (AFM)* foram primordiais no amadurecimento da nanotecnologia ao abrir novas possibilidades para o descobrimento de interessantes sistemas compostos pelos mais variados elementos químicos, desde os metais até o carbono.

Compostos por metais, temos como exemplos os nanofios de ouro, prata, platina, as quais têm sido produzidas em experimentos de HRTEM em diferentes temperaturas pelo grupo do Prof. Daniel Ugarte; e a surpreendente observação de uma estrutura nunca antes predita, o nanotubo de prata com seção transversal reta. Já no que diz respeito a carbono, o grafeno e suas estruturas correlatas como o grafano têm sido as mais estudadas, culminando no Prêmio Nobel de Física dado aos pesquisadores Geim e Novoselov em 2010.

Assim, a busca por novas estruturas com propriedades únicas e desejadas tem se tornado incessante nas últimas décadas. Isso tem tornado cada vez mais importante as ferramentas teóricas, uma vez que elas podem tanto ajudar na caracterização de novas estruturas, como também as prever, como estas poderiam ser formadas, qual seria sua geometria, quais condições seriam necessárias para a sua formação, qual seria a sua condutância ou demais características eletrônicas.

Neste contexto, as simulações computacionais ganham destaque no estudo teórico das nanoestruturas, devido sobretudo ao avanço da tecnologia que possibilita o poder cada vez maior dos

computadores e ao fato de que, em geral, o sistema a ser estudado é composto por poucos átomos¹.

De fato, simulação computacional é hoje uma ferramenta frequentemente utilizada, visto fornecer resultados “exatos” para modelos, a menos de um erro estatístico e permitir correlações ou previsões de tendências de eventos em escala nanométrica. Os resultados podem ser obtidos de maneira limpa, controlada, sem risco de contaminações e cujos processos podem ser repetidos sem custo.

Assim, essa tese de doutoramento, está focada no estudo e sugestão de novas estruturas nanométricas compostas desde metal até as de carbono. Iniciamos, então, pelo estudo da estrutura de nanofios de platina, produzidas pelo grupo do Prof. Daniel Ugarte, buscando verificar a influência de alguns fatores, dentre eles a orientação cristalográfica dos grãos, na formação do mais fino nanofio, as cadeias atômicas lineares.

Avanços recentes em experimentos de HRTEM, realizados em diferentes temperaturas, permitem o estudo de quais seriam os contaminantes responsáveis por distâncias anômalas tradicionalmente vistas entre átomos de ouro nas cadeias lineares. Esse estudo foi realizado e está apresentado no Capítulo 3.

Uma outra função das simulações foi auxiliar na correlação entre estruturas, especialmente as novas obtidas em $150K$, e suas condutâncias. Desta maneira, a correlação entre estrutura e condutância de nanofios de ouro e prata estão presentes nos capítulos quarto e sétimo respectivamente desta tese. No quinto capítulo apresentamos o estudo da formação de cadeias lineares para ligas compostas de ouro e prata.

Dedicamos o sexto capítulo a uma das novas estruturas descobertas de maior destaque na atualidade, o menor nanotubo composto por prata e que apresenta uma seção transversal quadrada. Avanços no entendimento deste tubo foram publicados na *Physical Review Letters*.

¹Ao menos, menos átomos que estruturas comumente estudadas em matéria condensada.

Baseado nesse tubos quadrados de prata, propomos uma nova estrutura similar composta por carbono (capítulo 8) e com caráter metálico. Estudos com nanoestruturas de carbono também foram realizadas para o grafeno e estruturas correlacionadas (Capítulo 9) como grafano, fluorografeno e, uma nova proposta, o fluorografano.

Por se basear profundamente nos artigos produzidos, e entendendo que as metodologias podem ter pequenas variações, optamos por escrever uma tese em que cada capítulo representa um avanço no estudo de novas estruturas e está baseado ao menos em um artigo publicado ou a publicar. Desta maneira, os capítulos contém separadamente uma pequena introdução a respeito daquela nova estrutura, uma breve descrição da metodologia e os resultados associados. Os anexos contém os artigos relacionados a cada um destes capítulos.

Nanofios metálicos: Platina

Nanofios Metálicos têm sido muito estudados recentemente. Isto se deve, notadamente, às possíveis aplicações tecnológicas como a eletrônica molecular e novos fenômenos físicos associados principalmente com as dimensões nanométricas deste sistema (1). Trabalhos teóricos e experimentais têm apresentado que estas estruturas apresentam condutância quantizada e efeitos de magnetismo.

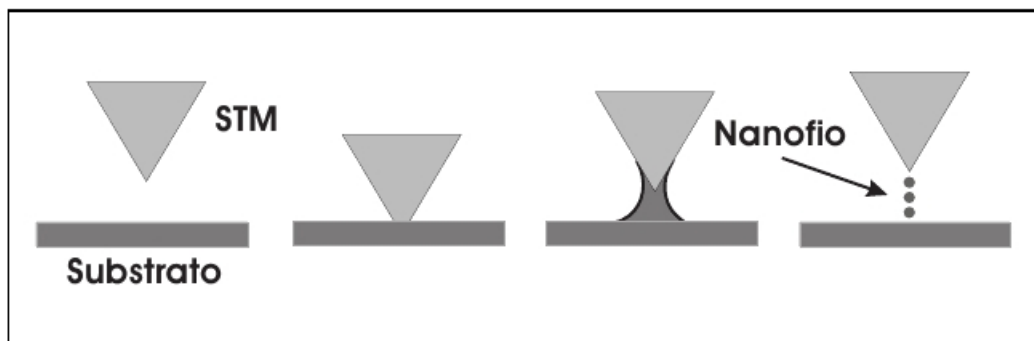


Figura 2.1: Experimento virtual proposto por Landman para nanofios.

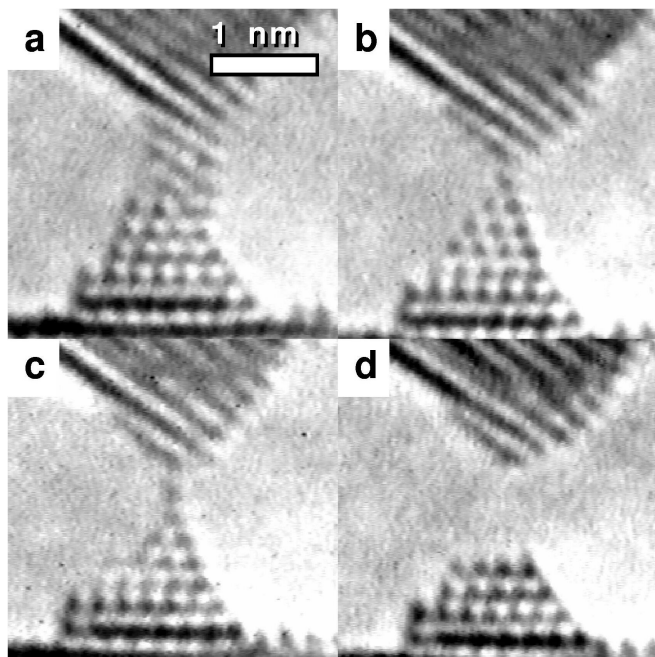


Figura 2.2: Imagens HRTEM apresentando a formação de nanofio de platina.

Os estudos iniciais destas nanoestruturas foram inspirados em um trabalho de U. Landman (2) que apresentou um “experimento computacional” no qual simulava uma ponta de ouro tocando uma amostra constituída do mesmo material. Mais tarde, Takayanagi (3) utilizou um feixe de elétrons e visualizou NWs de ouro com dimensões aproximadas de 0,9 – 3,0 nm de largura e 5,0 – 10,0 nm de comprimento. Nanofios compostos somente por cadeias suspensas¹, contudo, foram observados apenas no ano seguinte, em 1998, pelo mesmo grupo de Takayanagi (4). Desde então muitos estudos têm sido feitos sob os mais variados aspectos, destacando-se os relacionados a novas formas estruturais, transporte (4, 5) e efeitos de magnetismo (6).

Este capítulo da tese é dedicado ao estudo de nanofios de platina. O interesse na simulação destes nanofios tem sua motivação a partir de experimentos de HRTEM que demonstram a existência

¹Convencionaremos aqui a sigla NW (do inglês nanowire e cujo plural denotamos NWs) para o nanofio no que se referir aos nanofios de maneira geral, para cadeias compostas por apenas uma fileira de átomos utilizaremos o termo Cadeia Atômica Linear (CAL ou LAC).

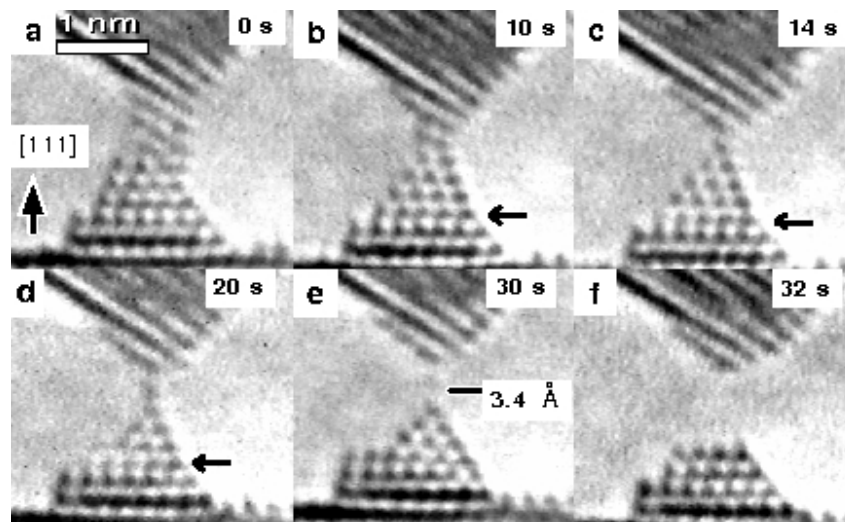


Figura 2.3: Imagens HRTEM apresentando a formação de nanofio de platina.

destas nanoestruturas (ver Figura 2.2 a-d). Outro aspecto peculiar destas estruturas é a observação de nanofios formados a partir de grãos com diferentes orientações cristalográficas. Isto pode ser visualizado pelas Figuras 2.3(a-d), que foram cordialmente cedidas pelos Profs. D. Ugarte e V. Rodrigues, nas quais estão apresentadas as etapas da formação do NW de platina. Mais especificamente, nas Figuras 2.3 a e b é observado os estágios que antecedem a formação da cadeia atômica linear (LAC) e o estreitamento da estrutura, que possui apenas algumas poucas camadas atômicas. Na sequência do processo de estiramento, observamos a evolução desta estrutura, a qual culmina em apenas um átomo unindo suas partes superiores e inferiores, formando assim uma LAC com apenas um átomo suspenso (Figura 2.3 d e e). Esta cadeia então se rompe, como apresentado na Figura 2.3f.

Como apresentado nos experimentos, o estudo de pequenos defeitos como deslocamento dos grãos e a formação de estruturas a partir do estiramento de cluster formados por grãos com orientações cristalográficas diferentes é primordial para uma boa descrição do processo de formação das LACs em nanofios de platina.

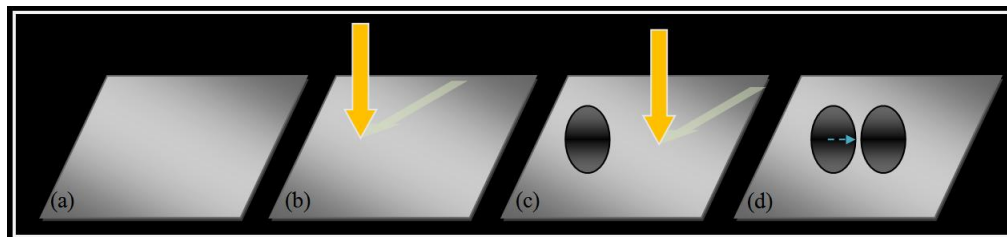


Figura 2.4: Esquema para formação de nanofio por HRTEM

Para isto, desenvolvemos um código de dinâmica molecular (DM) que permite, além da simulação da formação de nanofios de *Pt*, a possibilidade de verificarmos como seria a formação dos NWs e LACs em caso de empilhamento de grãos de orientações cristalográficas diferentes. Nossa metodologia tem como base o potencial tight-binding com aproximação de segundos momentos (ver seção 2.2) e possui ainda várias vantagens sobre outras técnicas convencionais como poder ser facilmente utilizada para milhares de átomos e, por ser completamente geral, poder ser utilizada para diversas estruturas *fcc* metálicas. Soma-se a isso, visto o grande número de experimentos computacionais a serem realizados, ainda o fato desta metodologia ter a grande vantagem de ser barata do ponto de vista do custo computacional.

Assim dispomos este capítulo, apresentando na Seção 2.1 os principais aspectos qualitativos dos processos experimentais para se obter nanofios metálicos. Na Seção seguinte, 2.2, está o desenvolvimento da parametrização de segundos momentos, os procedimentos e resultados obtidos, por dinâmica molecular utilizando esta parametrização, estão apresentados na Seção 2.3.

2.1 Nanofios: Aspectos experimentais

Os trabalhos teóricos e experimentais de nanofios metálicos são relativamente novos e foram produzidos nos últimos 20 anos.

Do ponto de vista experimental duas técnicas têm sido muito utilizadas: MCBJ (*Mechanically*

Controllable Break Junctions) e *in situ* HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*). Dentre essas, o HRTEM foi o primeiro a ser utilizado, ainda por Kondo e Takayanagi em 1997 (3). Nesta técnica, com a intenção de se criar orifícios, focaliza-se um feixe de elétrons em um parte de um filme metálico (Figura 2.4b), por exemplo *Pt*. Repete-se, então, este processo focalizando agora o feixe em outras posições do filme para que um novo orifício seja criado (Figura 2.4c). Como resultado deste procedimento, obtêm-se uma região estreita (Figura 2.4d), pescoço, que não permanece estática no tempo e que, devido a sua mobilidade, evolui para, ou não, formação de nanofios e até mesmo de LACs (Figura 2.5).

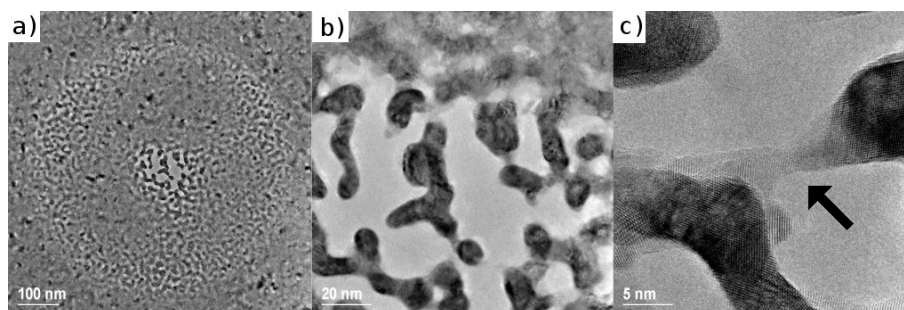


Figura 2.5: Imagens de HRTEM.

A evolução deste processo pode ser visualizada na Figura 2.5 (a), (b) e (c). As partes mais escuras indicam um número maior de camadas atômicas. Na Figura 2.5 (a) são observados diversos grãos, ampliados em (b) cinco vezes. Entre os grãos há os “pescoços”, mais claramente observados em uma ampliação de vinte vezes na Figura 2.5 (c).

Já na técnica de MCBJ o fio metálico é fixado em um substrato flexível de caráter isolante elétrico. É então realizado um corte, como na Figura 2.6 (a), para fragilizá-lo e, aplicando-se uma força externa, o substrato deixa o estado planar e separa o fio metálico em duas partes, como pode visto na Figura 2.6(b). Com isto é possível controlar a separação dos contatos durante a medição da condutância.

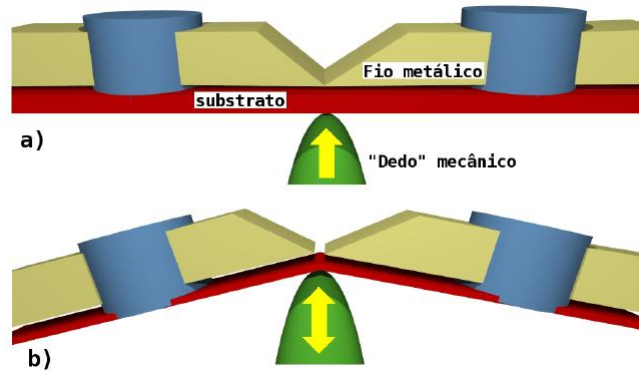


Figura 2.6: Esquema do experimento de MCBJ (Retirado de (1)).

De um modo geral, MCBJ é mais apropriada para experimentos de medição de condutância enquanto que *in situ* HRTEM, por permitir visualização em tempo real, possibilita uma melhor investigação dos aspectos dinâmicos da formação das nanoestruturas. Essas técnicas costumam ser usadas de modo complementar e combinadas com métodos teóricos de dinâmica molecular e transporte, como será apresentado no Capítulo 4.

2.2 Metodologia: Tight-binding baseado na Aproximação de Segundos Momentos (TB-SMA)

O potencial TB-SMA é baseado na teoria dos momentos (7), a qual relaciona a topologia do arranjo atômico com a expansão da densidade de estados local em momentos, por meio de uma aproximação *Tight-binding*.

Esta aproximação tem sido aplicada com sucesso para sistemas desordenados, na obtenção da temperatura de fusão e energia de coesão dos metais de transição. A referência (8) apresenta uma análise detalhada da teoria dos momentos, da densidade de estados para a banda d e uma investigação do efeito do campo cristalino na distribuição da carga eletrônica. A referência (9) estendeu

este trabalho analisando a energia de coesão e energia de falhas de empilhamento para vários metais de transição da tabela periódica nas redes cristalinas hcp (hexagonal closed packed), fcc (face-centered cubic)² e bcc (body-centered cubic)³ (1). A possibilidade de expansão da densidade de estados local em seus momentos é feita desde que os elementos de matriz de um Hamiltoniano eletrônico sejam calculados no caminho determinado pela zona de Brillouin e sendo assim estes momentos podem ser interpretados como contribuições para a densidade de estado eletrônico, a partir de todos os caminhos fechados de alta simetria na zona de Brillouin. Exemplificando, o primeiro momento descreve o centro da banda de energia e o segundo momento é proporcional a largura média da densidade de estados. Os demais momentos podem ser obtidos utilizando técnicas recursivas e não analíticas como para o primeiro e segundo momentos.

A energia de coesão total baseada em TB-SMA é dada pela Equação 2.1, em que o primeiro termo é uma interação repulsiva tipo Born-Mayer que assegura a estabilidade entre ligações e o segundo termo é a interação atrativa.

$$E_c = \sum_i \left[\sum_j \left(A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta-1}} \right)} \right) - \left(\chi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta-1}} \right)} \right) \right] \quad (2.1)$$

Aqui:

- $r_0^{\alpha\beta}$ representa a distância de primeiros vizinhos na rede cristalina perfeita $\alpha\beta$ ($\alpha = \beta$ para metais puros e $\alpha \neq \beta$ para ligas metálicas);
- $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ é a distância entre os átomos i e j ;
- $A_{\alpha\beta}$ representa a repulsão átomo-átomo;

²Cúbica de face centrada.

³Cúbica de corpo centrado.

- $p_{\alpha\beta}$ descreve a dependência repulsiva na distância interatômica relativa e está relacionado com a compressibilidade do sistema;
- $\chi_{\alpha\beta}$ é a integral de *hopping* efetiva;
- $q_{\alpha\beta}$ descreve a dependência da integral de *hopping* efetiva na distância interatômica relativa.

2.3 Procedimentos computacionais e Resultados

Iniciou-se a simulação de nanofios de platina utilizando dinâmica molecular *tight-binding* com aproximação de segundos momentos (TB-SMA) . Essa aproximação é baseada no fato bem conhecido que as propriedades coesivas de metais de transição e suas ligas originam-se principalmente da alta densidade de estados das bandas dos elétrons d . Essa abordagem TB-SMA de dinâmica molecular tem demonstrado ser bastante efetiva no estudo de estruturas cristalinas e ligas fcc e bcc, como também na análise da difusão de clusters e partículas em superfícies metálicas (1).

A metodologia desenvolvida permite incorporar aspectos estatísticos das condições experimentais, possuindo diversas vantagens sobre outras técnicas convencionais, como *ab initio*, e podendo ser usada para milhares de átomos. Atentaremos aqui em apresentar os procedimentos computacionais e os principais resultados.

Para realizar estas simulações utilizamos um código computacional próprio, escrito anteriormente e desenvolvido recentemente em colaboração com os Professores Pablo Z. Coura e Sócrates O. Dantas do Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais. Foram necessários alguns ajustes visto este estar escrito em Fortran 77. A compilação deste programa foi de fácil execução e o código foi otimizado utilizando recurso do próprio compilador.

O processo de simulação dos nanofios metálicos inicia-se *aquecendo-se*⁴ um cluster (Figura 2.7

⁴Processo de distribuição de velocidades iniciais descrito em detalhes na referência (10), a qual também é um dos

(a)), de 5 °C a 300 °C até que o sistema atinja o equilíbrio (média de 40000 passos). Após isto, as coordenadas dos dois primeiros planos inferiores e dois últimos superiores do cluster são fixadas e se inicia o deslocamento, com velocidade constante, dos planos superiores. A direção do puxamento é sempre perpendicular ao plano da direção cristalográfica de referência. Convencionamos esta direção como sendo y .

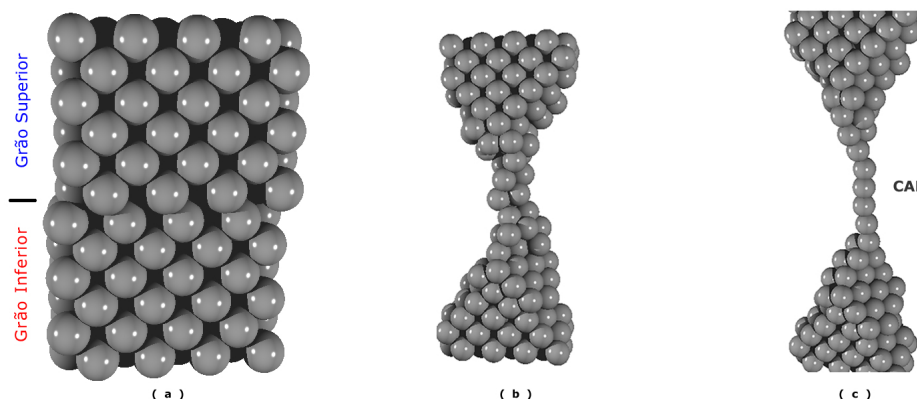


Figura 2.7: Passos no processo de simulação por dinâmica molecular: (a) Termalização do sistema (b) Deslocamento do plano superior do cluster (c) Formação da Cadeia Atômica Linear (CAL)

Para se efetuar isto, na execução do programa de dinâmica molecular, utilizam-se dois arquivos de entrada, um contendo informações sobre as espécies de átomos do nanofio e outro arquivo contendo informações sobre o sistema, como temperatura, tempo de simulação, entre outros. Estes dois arquivos são necessários para o controle da simulação e cada um de seus itens estão apresentados na Tabela 2.1 e na Tabela 2.2, a seguir.

Efetuamos a simulação com clusters de platina com grãos superiores e inferiores nas orientações cristalográficas [100], [110] e [111] (Figura 2.8). Diversos parâmetros como temperatura, tamanho do cluster e velocidade de puxamento foram alterados buscando verificar a influência de cada um destes na formação da LAC.

Tabela 2.1: Exemplo de arquivo com dados de entrada do potencial para programa de dinâmica molecular. Os parâmetros utilizados foram obtidos na referência (11)

Símbolo	Valor	Descrição
a_0^α	4,079 Å	Parâmetro de rede do átomo α
$a_0^{\alpha\beta}$	3,736 Å	Parâmetro de rede do átomo $\alpha\beta$
a_0^β	3,615 Å	Parâmetro de rede do átomo β
A_α	0,2061 (eV)	A entre átomos α
$A_{\alpha\beta}$	0,1539 (eV)	A entre átomos $\alpha\beta$
A_β	0,0855 (eV)	A entre átomos β
p_α	10,229	p entre átomos α
$p_{\alpha\beta}$	11,050	p entre átomos $\alpha\beta$
p_β	10,960	p entre átomos β
q_α	4,026	q entre átomos α
$q_{\alpha\beta}$	3,048	q entre átomos $\alpha\beta$
q_β	2,278	q entre átomos β
χ_α	1,790 (eV)	χ entre átomos α
$\chi_{\alpha\beta}$	1,561 (eV)	χ entre átomos $\alpha\beta$
χ_β	1,224(eV)	χ entre átomos β
$massa_\alpha$	$3,270 \times 10^{-25}$	Massa do átomo α
$massa_\beta$	$1,055 \times 10^{-25}$	Massa do átomo β

Após estas análises, utilizamos um cluster contendo $96(4 \times 6 \times 4)$ átomos e uma velocidade de puxamento de 0.6 m/s para fazer a estatística de formação das LACs. Para uma melhor compreensão e confronto com os dados experimentais, foram efetuadas simulações com os planos superior e

Tabela 2.2: Exemplo de arquivo de entrada do programa de Dinâmica Molecular dos parâmetros para a simulação.

Valor	Descrição
111	Orientação Cristalográfica do grão inferior
100	Orientação Cristalográfica do grão superior
0,10(m/s)	Velocidade de puxamento
$2,00^{-15}$ (s)	Intervalo de tempo para a integração das equações de movimento
40000(passos)	Número total de passos após a rampa de aquecimento e equilíbrio
80000(passos)	Número total de passos para o equilíbrio após a rampa de aquecimento
20 (passos)	Número de passos para a tabela de Verlet
2,25 (unidades de a_0)	Raio de corte para quintos vizinhos
2,60 (unidades de a_0)	Raio de corte para a tabela de Verlet
200 (K)	Temperatura Inicial
650 (K)	Temperatura Final
10K	Acréscimo na temperatura até o sistema atingir a temperatura final
200 (passos)	Número de passos entre as temperaturas enquanto ocorrer aquecimento
0	0 para sistema puro e 1 para a liga
25(%)	Concentração do segundo átomo na liga
100 (passos)	Intervalo para salvar a trajetória na dinâmica molecular
23	Semente aleatória para gerar as velocidades iniciais
47	Semente aleatória para distribuição do segundo átomo na liga
$1,000^{-10}$ (m)	Deslocamento na coordenada x do grão superior
$0,000^{-10}$ (m)	Deslocamento na coordenada z do grão superior

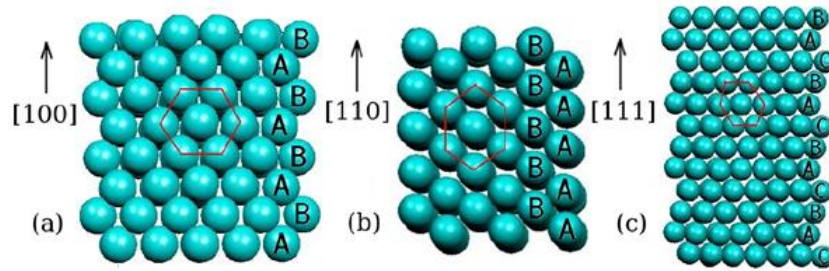


Figura 2.8: Típico cluster utilizado nas simulações de nanofios metálicos. Empilhamento em *vecz* ao longo das direções cristalográficas (a) [100], (b) [110] e (c) [111]. As letras A, B e C indicam o plano atômico (Retirado de (1)).

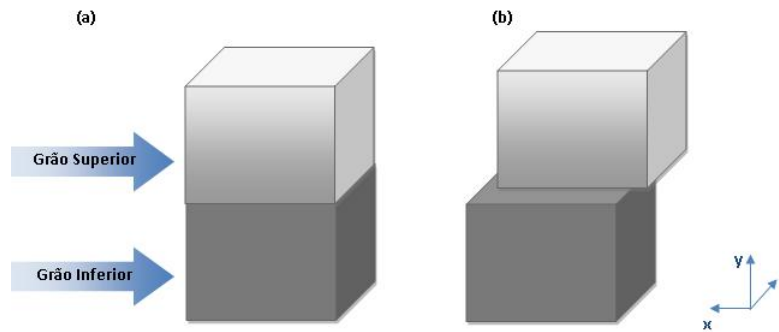


Figura 2.9: Configuração dos clusters para a simulação dos nanofios. Cada grão está representado por um cubo. (a) O grão superior está sobre o grão inferior sem apresentar deslocamento (b) o grão superior está deslocado em relação ao grão inferior nas direções xz .

inferior deslocados no plano xz , conforme Figura 2.9. No total, para cada cluster, foram realizadas 30 simulações com os grãos não deslocados e mais 60 simulações (30 + 30) com deslocamentos aleatórios dos grãos (deslocamentos que não excederam 1 angstrom), totalizando assim 90 simulações para cada conjunto de orientações cristalográficas⁵.

Com isso, o número total de casos estudados foi de 540. Cada um destes tem relacionado um arquivo de trajetória de dinâmica molecular que possuem em torno de 5400 instantâneos. Um a

⁵As simulações possuíram clusters então formados de grãos superiores e inferiores com direções cristalográficas da seguinte forma: [111][111], [111][110], [111][100], [110][100], [100][100].

um estes filmes foram analisados, buscando-se por padrões de estrutura e a formação de CALs.

Nossas simulações mostram que os clusters compostos por Pt foram em sua grande maioria propícios à formação LACs quando estirados. Como pode ser visto na Tabela 2.3 foi possível verificar a formação das LACs de platina para todas as diferentes orientações cristalográficas dos grãos. Em geral para grãos puros⁶ há maior probabilidade de ocorrência de LACs para [100], [110] e por último [111], destacando a direção [110] em relação ao tamanho das LACs formadas. Para essa última direção foram observadas LACs com até 6 átomos.

Tabela 2.3: Estatística da formação de Cadeias Atômicas Lineares

Orientações	[100]	[110]	[111]
[100]	71,6%	37,7%	67,8%
[110]	37,7%	58,7%	56,2%
[111]	67,8%	56,2%	31,6%

Observamos também que o defeito, gerado pelo deslocamento de um grão em relação ao outro, de um modo geral contribui para a formação da cadeia atômica, resultado em acordo com os experimentos de HRTEM relatados.

Outro resultado muito interessante mostrou que clusters formados por grãos com diferentes orientações cristalográficas (clusters compostos) apresentam, em média, a mesma tendência percentual de formação das LACs que os clusters puros. Isto demonstra ser possível, como nas imagens de HRTEM apresentadas (Figura 2.3), que haja a formação de LACs para este tipo de cluster e que, para a platina, isto não representa fator adverso a esta formação. Ao contrário, verificamos que esta condição, ou seja, termos clusters formados por grãos diferentes, favorece a formação da LAC

⁶Denotaremos a partir de agora como cluster puro os compostos por grãos com as mesmas orientações cristalográficas e cluster composto quando houver grãos com orientações cristalográficas diferentes

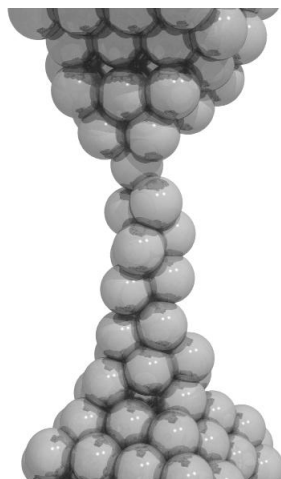


Figura 2.10: Estrutura em tripla hélice. Note a quebra o começo da quebra desta estrutura para a formação de uma cadeia atômica linear

quando comparamos com cluster puro de $[111]$.

Nota-se também uma clara diferença no processo de formação dos NW e LACs quando tratamos clusters compostos. Por exemplo para clusters $[110][111]$ ⁷ o estreitamento da região entre os dois cluster, quando o fio está sendo estirado, é bem menor que para os clusters $[100][111]$. Assim, para clusters $[110][111]$, a maioria das LACs são formadas por 1 e no máximo por 3 átomos, fato diferente do cluster $[100][111]$ em que notamos cadeias atômicas com até 5 átomos.

Uma estrutura sempre presente que em geral antecede a formação da LAC, para todos os clusters simulados, é a da **tripla hélice** que apresentamos na Figura 2.10.

O avanço no estudo de nanofios de platina, resultado deste trabalho, foi apresentado em diversas comunicações. Destacamos a apresentação oral em um dos maiores encontros de materiais do mundo, o Material Research Society, ocorrido em 2009, em Boston, Massachusetts, Estados Unidos. Como resultado, este trabalho, arbitrado, foi publicado nos proceedings desta conferência (ver Anexos). Um trabalho mais completo foi também escrito (anexo) e foi submetido para publicação.

⁷Entenda-se grão superior com direção cristalográfica $[110]$ e inferior com direção cristalográfica $[111]$.

Contaminantes em nanofios de ouro

O interesse nas simulações do estiramento de nanofios (NWs) de ouro é antigo e é realizado desde a sua obtenção em experimentos de HRTEM. Desde então, a observação de distâncias , entre primeiros vizinhos, em cadeias atômicas lineares (LACs), de 3.6 angstroms a 300K , têm gerado grande discussão na literatura (12–14). Distâncias ainda maiores entre átomos de ouro, como de 4.7 angstroms, são também observadas. Estudos teóricos mostram, que, mesmo sob grande tensão, estas observações são incompatíveis com a distância de ligação entre átomos de ouro (15), comumente de 2.8 angstroms, e devem estar ligadas a outros fatores. A hipótese mais aceita atualmente (13–16) versa sobre a presença de impurezas entre os átomos de ouro como carbono, hidrogênio e oxigênio remanescentes nas câmaras de HRTEM.

Nesse sentido, para ajudar a elucidar qual provável impureza poderia ser referente a esta distância anômala, experimentos de HRTEM têm sido feitos pelo grupo do Prof. Dr. Ugarte a baixas temperaturas (150K). Os resultados apontam que a ocorrência das distâncias de 3.6 angstroms diminui drasticamente nesta temperatura. Distâncias superiores, contudo, de 4.5 (Figura 3.2)

ainda são observadas. Devido às limitações conhecidas nestes microscópios, as quais impedem a identificação de átomos com massa atômica pequena¹, o estudo teórico se mostra imprescindível para a elucidação de quais seriam as possíveis impurezas responsáveis por estas distâncias anômalas.

Apesar de estudos teóricos anteriores de otimização geométrica apontarem que, tanto hidrogênio quanto carbono, podem estar relacionados a esta distância de 3.6 angstroms, Legoas et al. (15) mostram que a inclusão de efeitos dinâmicos e temperatura, por meio de simulações de dinâmica molecular quântica, permite descartar a presença do hidrogênio nas LACs a 300K, visto que essa impureza pode evaporar, ou se desprender, da LAC durante o processo de estiramento. Desta maneira, a diminuição da ocorrência dessas distâncias, a baixas temperaturas, poderia comprovar que este pico está efetivamente relacionado à presença do carbono, visto que não há grandes alterações na atmosfera durante os experimentos de HRTEM (Figura 3.1).

Para estas simulações, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), um método computacionalmente mais caro que *tight-binding*, mas com acuracidade necessária para determinar as distâncias interatômicas. A teoria relacionada a esse método foi amplamente estudada pelo doutorando em diversos livros, artigos e, sobretudo, no mini-curso promovido pelo Comitê do SeedMol, evento ocorrido em Brasília/DF em 2008. Visando, contudo, a produção de uma tese mais sucinta, e entendendo que se trata de material amplamente reproduzido e conhecido, a discussão dessa teoria não será destacada aqui.

Foi desenvolvido também na etapa deste estudo, um novo código computacional de dinâmica molecular utilizando Segundos Momentos, mais flexível, para a simulação do estiramento das LACs e NWs na direção cristalográfica [110]. Dados experimentais recentes reportam que o sistema evolui para LACs em temperatura de 150K. Fato surpreende pois é bem sabido que, em temperatura ambiente (300K), o sistema se rompe antes da formação de LACs (17).

¹Entende-se pequena como sendo massa atômica da ordem de 10 u.a.

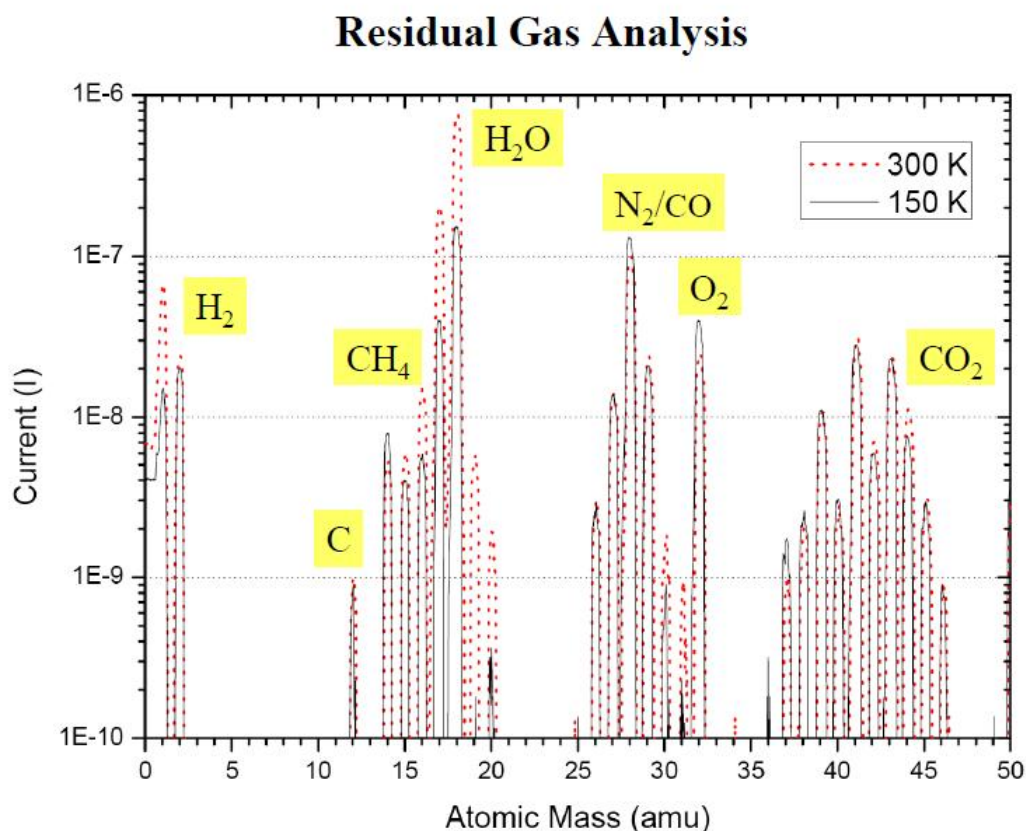


Figura 3.1: Espectro de massa de análise de gás residual obtido em uma câmara de alto vácuo (temperatura próximas a 300K e 150K).

A presença de contaminantes durante o processo de estiramento de nanofios foi ainda alvo de estudos utilizando um campo reativo. Esta metodologia é baseada em dinâmica molecular e contém um potencial cuja principal característica é permitir a quebra e construção de ligações químicas. Esta metodologia está presente no código computacional ReaxFF (18). Este código e a teoria envolvida em seu desenvolvimento foi alvo de estudo por parte do aluno em livros, manual e em uma visita, em 2009, ao seu desenvolvedor Prof. Dr. A. van Duin em State College na Pensilvânia, Estados Unidos, e será apresentada com detalhes no seção 3.3.1. Devido aos potenciais para o ouro estarem ainda em desenvolvimento, estudaremos com esta nova metodologia, o estiramento de nanofios de platina, incluindo uma atmosfera de água e oxigênio, observando como cada um desses

contaminantes interagem com a platina e interferem na formação das LACs.

Assim dispomos este capítulo apresentando na Seção 3.1 os cálculos por DFT para as LACs de ouro contendo diversas impurezas. Na seção seguinte apresentamos dados obtidos com o novo código computacional sobre tempo de vida das LACs de ouro nas temperaturas dos experimentos de HRTEM, $150K$ e $300K$. Na seção seguinte, 3.3, apresentamos resultados preliminares para o estiramento de nanofio de platina com atmosfera de oxigênio, buscando neste momento apenas aspectos qualitativos para comparação com dados experimentais.

3.1 Cálculo por Dinâmica Molecular da distância de ruptura de LACs de ouro com contaminantes

O roteiro deste trabalho segue o relacionado no artigo de Sérgio Legoas (15). Utilizamos dinâmica molecular para calcular as distâncias de ruptura de LACs de ouro com os seguintes contaminantes: carbono, carbono-carbono e água, a $150K$ e $300K$.

Este trabalho é motivado pelas observações do grupo do Prof. Ugarte que, ao comparar histogramas de distâncias entre átomos de ouro nas LACs (Figura 3.2)² para experimentos de HRTEM realizados em $150K$ e em $300K$, notou uma drástica diminuição do pico relacionado a distância anômala de 3.6 \AA em $150K$ quando comparado com o mesmo experimento realizado a temperatura ambiente.

Todos os cálculos apresentados a seguir foram realizados utilizando *DMol*³ (19), um módulo do programa Cerius2, na aproximação de densidade local com uma função de “exchange-correlation” Wang-Perdew. Um conjunto de base com precisão dupla foi considerada. A aproximação de *cluster naked*, em que não há hidrogênio ou qualquer outro átomo nas terminações do ouro, foi também

²Este histograma apresenta o número de experimentos para cada distância medida entre átomos de ouro.

aqui considerada. Este tem sido o procedimento padrão para tratamento deste tipo de sistema (15).

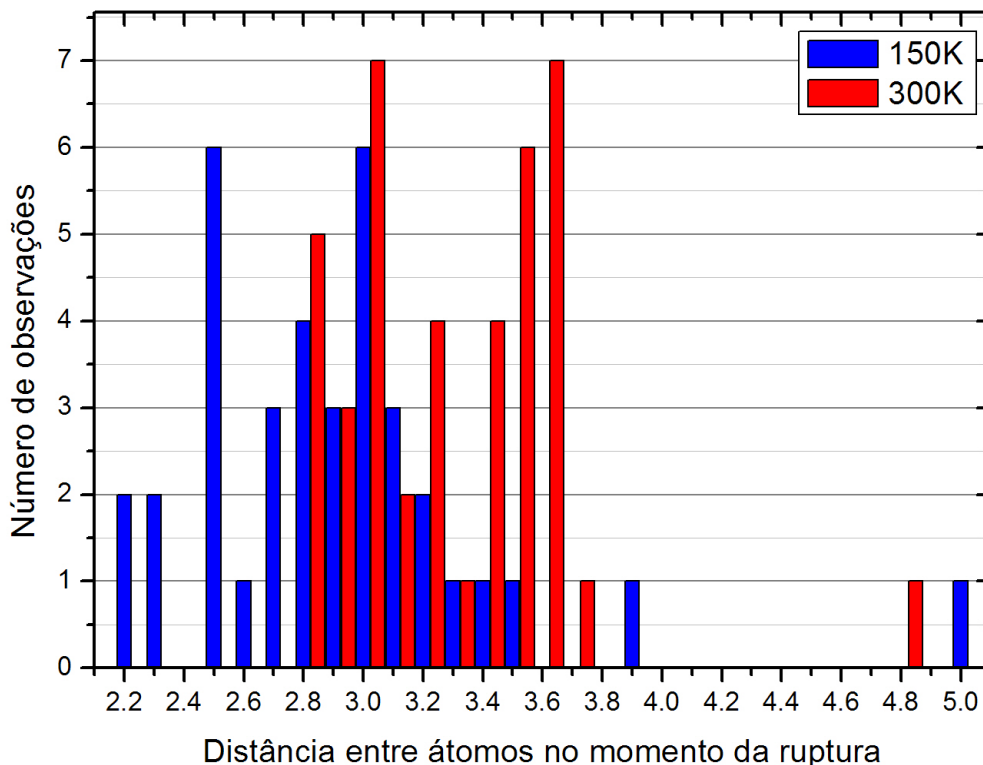


Figura 3.2: Histograma das distâncias entre átomos de ouro no momento de ruptura da LAC.

A simulação inicia-se com uma cadeia com quatro ou cinco átomos de ouro³ com um contaminante no centro da cadeia. Todas as estruturas tiveram suas geometrias iniciais otimizadas, mantendo-se as pontas fixas nas direções perpendiculares ao comprimento da cadeia linear, sendo a direção do comprimento da LAC, a única livre para variar. Desta maneira obteve-se o tamanho ótimo do comprimento da LAC para, então, considerar a temperatura por meio da dinâmica mole-

³Buscamos aqui sistemas de camada fechada para menor custo computacional. Desta maneira, o número de átomos de ouro é escolhido de tal forma que, após a inclusão do contaminante, a camada eletrônica do sistema seja completa.

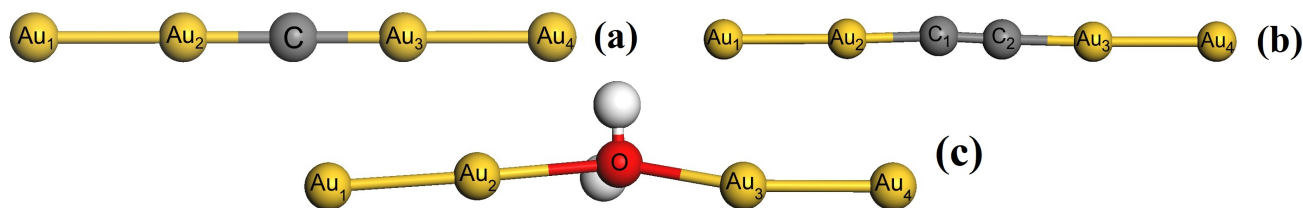


Figura 3.3: LAC de ouro contendo (a) um átomo de carbono (b) dois átomos de carbono (c) uma molécula de água.

cular. Assim, mantendo as extremidades fixas (em todas as direções), realizou-se uma simulação de dinâmica molecular, deixando que todos os átomos assumissem suas posições de equilíbrio. Após isto, então, deslocou-se cada átomo da extremidade em 0.05 \AA , aumentando, desta maneira, o comprimento total da cadeia em 0.1 \AA e uma nova simulação de dinâmica molecular, mantendo novamente as extremidades fixas, foi realizada. Estes cálculos são extremamente custosos computacionalmente, com tempo estimado em 10 horas, para cada novo tamanho de LAC, em um computador com processador *quad-core* de 2Ghz.

As simulações mostram que, independente do tamanho da cadeia e impureza, os comprimentos de ligação entre os átomos da cadeia linear apresentam comportamento semelhante entre eles, no processo de alongamento. Nota-se pelas Figuras das simulações apresentadas a seguir que, em um primeiro momento, todos os comprimentos de ligação aumentam e se mostram simétricos. Em um segundo momento, alguns destes comprimentos de ligação saturam, ou seja, apenas alguns comprimentos de ligação continuam a aumentar, enquanto os outros permanecem constantes. Em todos os casos estudados é no comprimento de ligação que estiver aumentando, neste segundo momento, o local da ruptura da cadeia atômica linear.

Para as simulações de dinâmica molecular utilizamos um passo de integração das equações de movimento de 2.0 fs (exceto para o contaminante hidrogênio em que se utilizou 1.6 fs), 500 passos para cada deslocamento de 0.1 angstroms , o que perfaz uma velocidade de alongamento de 10 m/s .

O ensemble microcanônico (NVE) foi utilizado com base nas temperaturas $300K$ e $150K$.

3.1.1 Contaminante: Carbono

As distâncias entre os átomos a cada passo da dinâmica molecular está apresentada na Figura 3.4.

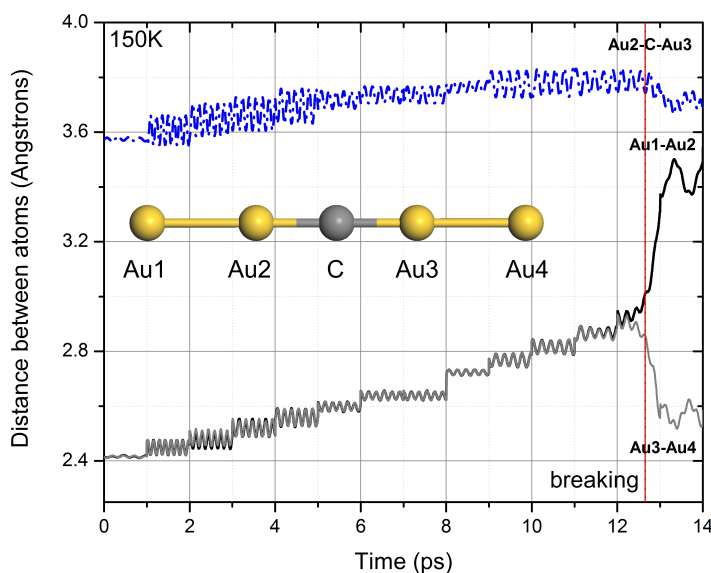


Figura 3.4: Distância entre os átomos ao longo da simulação a $150K$ para LAC composta por ouro e carbono.

A distância de quebra foi obtida de maneira visual, observando a ligação em que os átomos distanciavam-se abruptamente, não aproximando-se novamente. Esse momento está destacado nas figuras a seguir por uma linha vertical.

As distâncias, para a simulação a temperatura de $300K$, entre os átomos que formam a cadeia atômica linear, a cada passo da simulação, está apresentado na Figura 3.7.

Deste modo podemos comparar as distâncias de quebra para cada uma das temperaturas estudadas, como apresentadas na Tabela 3.1, em que a ligação onde há a ruptura está indicada em

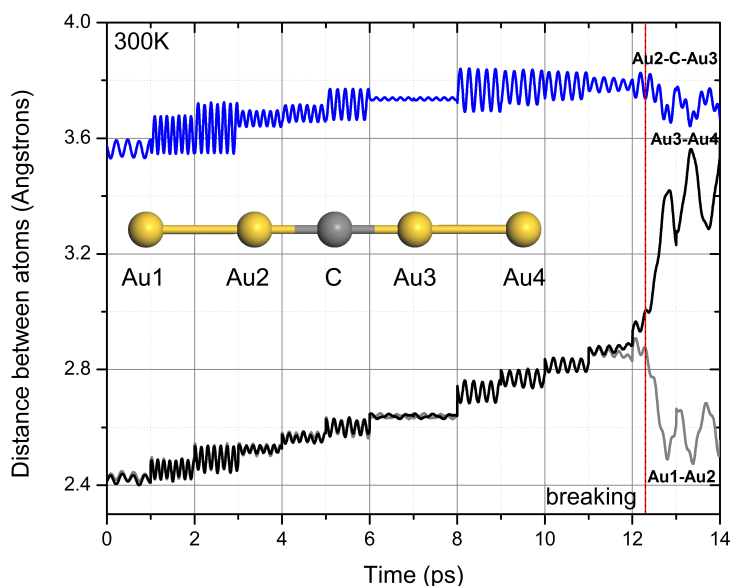


Figura 3.5: Distância entre os átomos ao longo da simulação a 300K para LAC composta por ouro e carbono.

negrito.

Tabela 3.1: Distância dos átomos no instante da ruptura (angstroms) para LAC com contaminante carbono, em 150K e 300K. Distância em negrito destaca a ligação onde ocorre a ruptura da LAC

Temperatura	Distância de quebra		
	Au1-Au2	Au3-Au4	Au2-C-Au3
150K	3.01	2.85	3.74
300K	2.88	1.88	3.74

3.1.2 Contaminante: Carbono-Carbono

Procedemos de maneira análoga para o carbono-carbono como contaminante. Apresentamos, a seguir, as distâncias entre os átomos em cada passo de dinâmica a 150K e 300K.

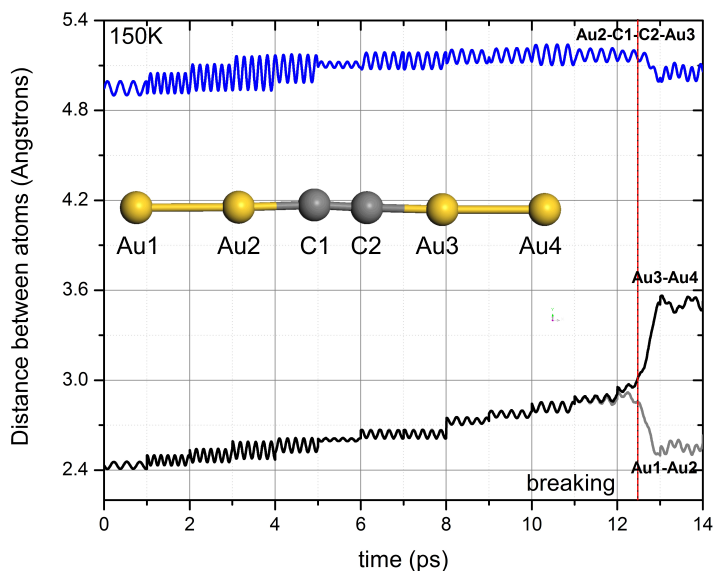


Figura 3.6: Distância entre os átomos da cadeia linear, com contaminante carbono-carbono, a 150K em função do tempo de simulação.

Da mesma maneira como para o carbono, como contaminante, obtemos a distância de quebra, a qual está apresentada na Tabela 3.2

Tabela 3.2: Distância dos átomos no instante da ruptura (angstroms) para LAC com contaminante carbono-carbono. Distância em negrito destaca a ligação onde ocorre a ruptura da LAC

	Distância de quebra					
Temperatura	Au1-Au2	Au2-C1	C1-C2	Au2-Au3	C2-Au3	Au3-Au4
150K	2.86	1.92	1.30	5.15	1.93	3.00
300K	2.71	1.94	1.34	5.29	2.01	3.02

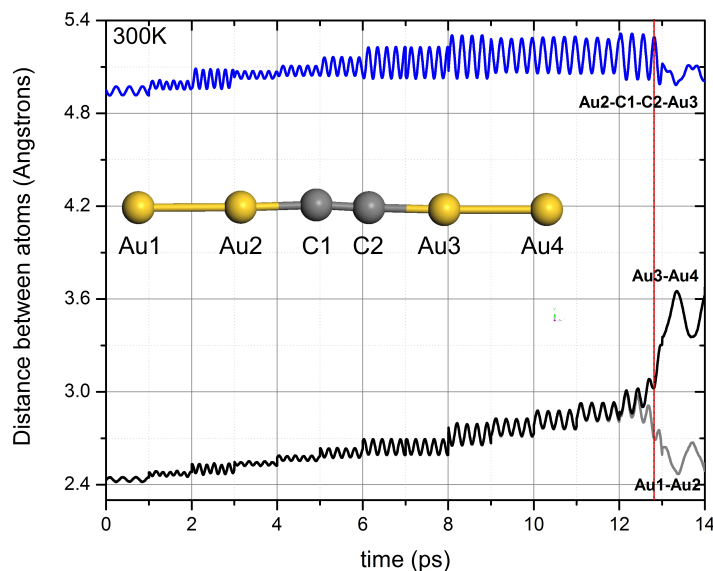


Figura 3.7: Distância entre os átomos da cadeia linear, com contaminante carbono-carbono, a 300K em função do tempo de simulação.

3.1.3 Contaminante: água

Por fim, investigamos como seria o comportamento da inclusão da água como contaminante na cadeia atômica linear a 150K e 300K. Os resultados das simulações de dinâmica molecular estão apresentados nas Figuras 3.8 e 3.9, a seguir.

De maneira resumida apresentamos na Tabela 3.3 as distância de quebra para cada uma das temperaturas estudadas. A ligação rompida durante o processo está destacada em negrito>.

Notamos por estes resultados que não há grande variação na distância de quebra das LACs contendo o carbono como contaminante. Desta maneira, por esses resultados teóricos, podemos concluir que o aumento na estabilidade temporal das LACs, observado experimentalmente em baixas temperaturas, não pode ser associado com a presença de contaminantes. Assim, as diferenças

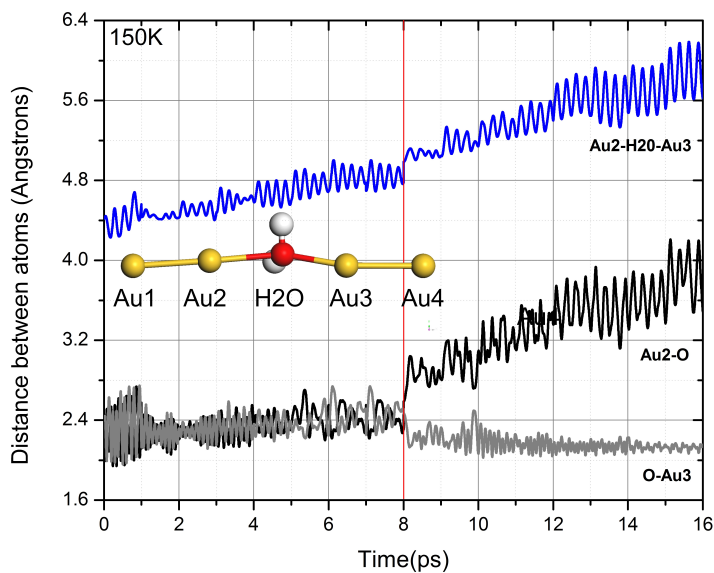


Figura 3.8: Distância entre os átomos ao longo da simulação para LAC com contaminante água a 150K.

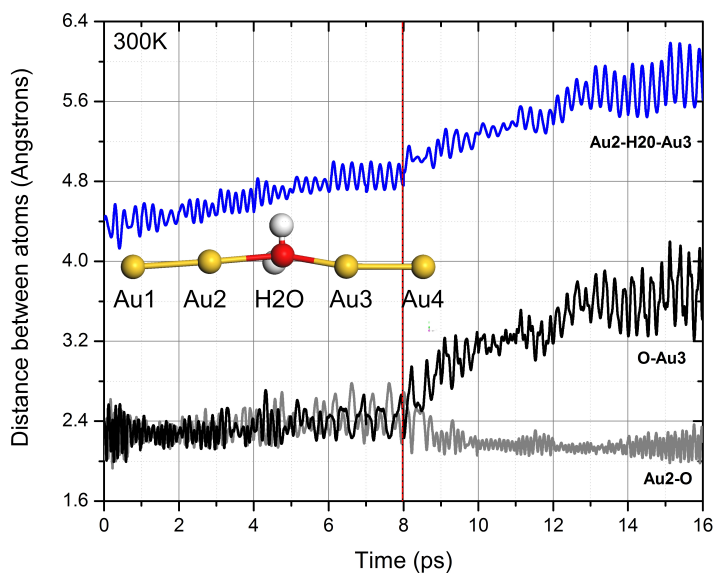


Figura 3.9: Distância entre os átomos ao longo da simulação para LAC com contaminante água a 300K.

Tabela 3.3: Distância dos átomos no instante da ruptura (angstroms) para LAC com contaminante água. Distância em negrito destaca a ligação onde ocorre a ruptura da LAC

Temperatura	Distância de quebra				
	Au1-Au2	Au2-O	O-Au3	Au2-Au3	Au3-Au4
150K	2.51	2.29	2.49	4.78	2.51
300K	2.53	2.45	2.35	4.80	2.51

observadas nos histogramas da Figura 3.2 a 150K e 300K, é principalmente devido à mudança relativa no número de ligações $Au - Au$ contaminadas, uma vez que os valores de ruptura não mudam no intervalo de temperaturas investigadas.

Outro resultado muito interessante destas simulações mostra que, dos contaminantes estudados, a cadeia atômica linear contendo água é a única que se quebra na ligação ouro-contaminante e apresenta uma distância, entre primeiros vizinhos, de 4.7 angstroms aproximadamente. Estas simulações estão em excelente acordo com o que é visto experimentalmente, já que, além de se observar grande presença de água no experimento, há evidências que poderiam indicar⁴ que, nos experimentos em que esta distância é observada, a LAC quebra exatamente entre átomos de ouro que estão nesta distância. Maiores detalhes estão contidos no artigo publicado na Nanotechnology, em anexo.

3.2 Influência da temperatura na formação de LACs

Estudos teóricos e experimentais indicam que a inclusão de impurezas, por exemplo carbono, geram ligações mais fortes que as puras entre átomos de ouro, por exemplo. Em um ambiente

⁴Uma afirmação incisiva não pode ser ainda realizada pela grande velocidade no rompimento das LACs visualizadas nos experimentos de HRTEM e que não permitem de maneira enfática concluir entre quais átomos houve o rompimento da LAC.

extremamente contaminado, todas as ligações poderiam conter impurezas, assim as cadeias atômicas deveriam ser mais longas e apresentar seu tempo de vida estendido.

Desta maneira, a análise do tempo de vida pode ser uma excelente ferramenta para o estudo da ocorrência das ligações contaminadas. Apresentamos na Figura 3.10, a correlação entre o tempo de vida da LAC e as distâncias interatômicas. O tempo de vida apresentado nesta Figura é o estágio final da LAC (imediatamente antes da ruptura), onde esta apresenta a mais longa distância entre os átomos.

Quando gerada a $150K$, as LACs apresentam um aumento de seu tempo de vida da ordem de 5 – 10 vezes, se comparadas com experimentos realizados em temperatura ambiente. Entretanto, o aumento desta estabilidade está associado com as distâncias interatômicas relativas as ligações $Au - Au$ limpas (da ordem de $\approx 3 \text{ \AA}$). Desta maneira podemos concluir que o aumento temporal da estabilidade das LACs geradas a baixas temperaturas não é induzida pela presença de impurezas. Para corroborar com essa afirmação simulamos diversas cadeias atômicas lineares utilizando dinâmica molecular (menos custoso computacionalmente) para compararmos com os resultados experimentais.

Para a realização desta etapa do estudo e as que virão, foi necessário o desenvolvimento de um novo código computacional de dinâmica molecular baseada potencial *Tight-binding* e na aproximação de segundos momentos (TB-SMA) (7), que fosse mais flexível para a inclusão de quaisquer tipos de geometria. O antigo não permitia o estudo de quaisquer estruturas e nem quais átomos poderiam ser fixados, além dos pertencentes às camadas das extremas do cluster metálico que seria estirado. Este novo código permite produzir as mesmas simulações do anterior (ver Capítulo 2), sendo desenvolvido para permitir incorporar aspectos estatísticos das condições experimentais, possuindo diversas vantagens sobre outras técnicas convencionais, como dito anteriormente, e podendo ser usada para milhares de átomos.

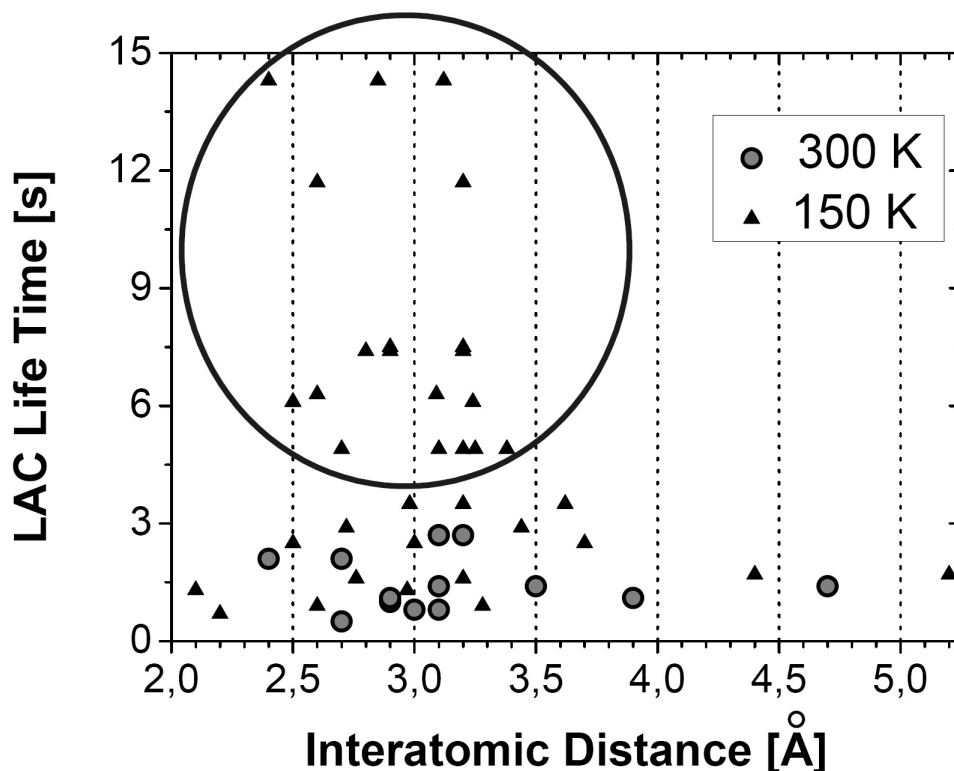


Figura 3.10: Dados experimentais sobre o tempo de vida das cadeias atômicas lineares formadas a $150K$ e $300K$, respectivamente. Um significativo aumento do tempo de vida das LACs formadas a $150K$ é observado na região destacadas por um círculo.

Além disso, o novo código permite a inclusão de quaisquer estruturas, apenas pela introdução de suas coordenadas cartesianas, com inclusive, o apontamento de quais serão os átomos fixados e constantemente deslocados. Isto possibilitou o estudo inicial de LACs de dois até seis átomos com diferentes velocidades de puxamento com o fim de observarmos o tempo de vida em função das distâncias interatômicas no estágio final (antes da ruptura) para as temperaturas $150K$ e $300K$.

Nosso resultado, apresentado na Figura 3.11, para uma LAC formada por 6 átomos e, em que os átomos das extremidades foram congelados e deslocados 10 m/s até romper, mostra que a temperatura pode desempenhar um importante papel nos mecanismos de quebra dos nanofios. Um histograma também está apresentado, Figura 3.12, com a ocorrência de distâncias durante a

simulação de estiramento.

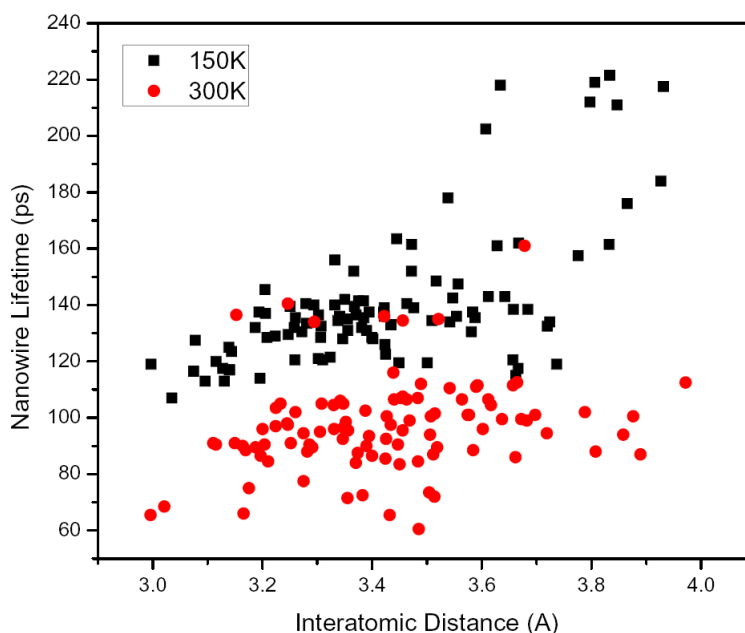


Figura 3.11: Tempo de vida em função da distância interatômica para 150K e 300K.

teste

Cabe ressaltar que, apesar de sabido que TB-SMA superestima as distâncias interatômicas, os aspectos qualitativos estão em bom acordo com os dados experimentais no sentido que apontam para um tempo de vida maior em temperaturas menores e uma redução das distâncias interatômicas ao longo da simulação para 150K em relação a 300K.

Um artigo relacionado a esse tema foi publicado na Revista *Physicae*, deste Instituto de Física, e está em anexo referente a este capítulo.

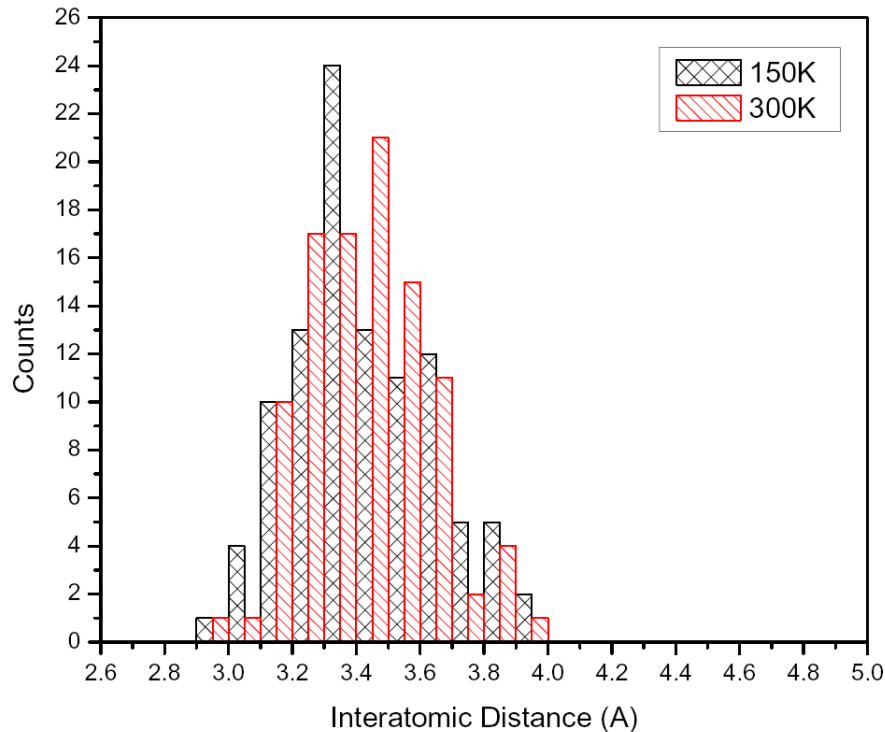


Figura 3.12: Contagem das distâncias interatômicas ao longo da simulação

3.3 Influência da atmosfera no processo de estiramento de nanofios

Seria desejável simular todo o processo de incorporação das impurezas nos nanofios, de modo a elucidar completamente como cada contaminante seria incorporado em cada temperatura. Iniciamos, desta maneira, uma nesta seção com perspectivas de como o estudo da influência da atmosfera no processo de estiramento de nanofios e na formação de LACs poderia ser realizado e um exemplo preliminar para o nanofio de platina.

Para isso foi necessário a utilização de dinâmica molecular com um potencial reativo. Isto

está implementado no campo de forças ReaxFF desenvolvido pelo Prof. Dr. Adri van Duin e colaboradores. Este método é similar ao padrão dos campos de força não-reativos como MM3 (20), onde a energia do sistema é dividida em contribuições parciais como interação de Coulomb e Van der Waals, com o diferencial deste método permitir a formação e quebra de ligações.

O ReaxFF ainda não está parametrizado para o ouro para, assim, podermos comparar e verificar qual dos possíveis contaminantes poderia estar relacionados às distância de 3.6 angstroms, como citado anteriormente. Devido a isto, e como continuidade da simulação de nanofios de platina, iniciamos as simulações com atmosferas de oxigênio e hidrogênio em nanofios de platina. Cabe ressaltar que os resultados ainda são preliminares e um protocolo para as simulações está sendo desenvolvido.

Nesta seção apresentamos primeiramente uma breve descrição do método e em seguida alguns resultados obtidos nas primeiras simulações.

3.3.1 ReaxFF: o Potencial reativo

Os velozes métodos quânticos modernos permitem descrever geometrias, energias vibracionais e outras propriedades com grande acuracidade para moléculas pequenas. Entretanto a mecânica quântica ainda não é prática para estudar propriedades dinâmicas de moléculas grandes e muitos sólidos. Desta maneira é extremamente útil desenvolver bons campos de forças para obtermos forças e outras propriedades dinâmicas de grandes sistemas(20–24).

O *Reactive Force Field* (ReaxFF)(18) foi desenvolvido para ser uma ponte entre os campos de força químico-quânticos (QC) e os empíricos (EFF), como apresentado na Figura 3.13. Os métodos EFF descrevem a relação entre a energia e a geometria utilizando um conjunto de funções relativamente simples. Na forma mais simples, os métodos EFF tratam sistemas moleculares ou sistemas da matéria condensada por equações harmônicas simples que descrevem o estiramento e

compressão de ligações e a flexão de ângulos de ligação. Usualmente as interações não-ligadas são incluídas por potenciais de van der Waals e por interações de Coulomb. A relativa simplicidade permite aplicar os métodos EFF em sistemas muito maiores que os sistemas tratados por QC (milhares de átomos em um simples processador e milhões de átomos em multiprocessadores). Os métodos EFF têm tido grande sucesso na descrição de interações físicas em, e entre, moléculas e sistemas da matéria condensada.

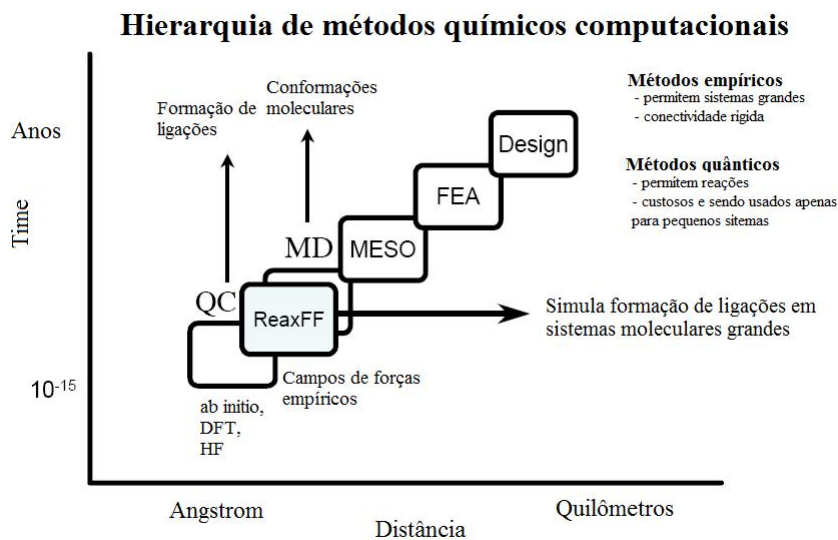


Figura 3.13: Posição do ReaxFF na hierarquia de métodos químicos computacionais.

Contudo o maior problema relacionado aos métodos EFF está no fato destes serem aplicáveis principalmente para sistemas no equilíbrio ou muito próximos dele. Devido a sua natureza empírica, esses métodos precisam que os parâmetros usados em suas funções potenciais sejam ajustados utilizando-se um conjunto de dados que são obtidos de maneira experimental e/ou de fontes QC. O campo força resultante deste processo de ajustes de parâmetros não é, obviamente, mais confiável que os dados usados no processo em si. Além disso, como o campo de força descreve o sistema em um modo empírico e não fundamental, ele só deveria ser aplicado naqueles sistemas similares aos do conjunto de ajuste. Com poucas exceções, os métodos EFF são ajustados apenas para sistemas nas

quais as ligações permanecem dentro de aproximadamente 75% de seu valor de equilíbrio. Por essa razão, estes métodos EFF não podem descrever sistemas reativos e, em muitos casos, a forma das funções potenciais contidas nestes métodos, como, citado anteriormente, descrição harmônica das relações entre energia e tamanho da ligação, fazem ser impossível encontrar valores de parâmetros que descrevem com boa acuracidade a energia de ligação no limite da dissociação.

Para resolver esse problema foi desenvolvido o conceito da relação ordem de ligação/energia de ligação. Esse conceito foi primeiramente proposto por Tersoff (25) e permite a construção de métodos EFF que podem, em princípio, lidar com as mudanças de conectividade. Este conceito foi usado por Brenner (26) para construir um potencial do tipo “Reactive Empirical Bond-Order” (REBO), um método EFF para sistemas hidrocarbonetos, que permite simulações dinâmicas de reações em sistemas grandes (muito maiores que 100 átomos). Após anos, REBO tem sido utilizado para diversas aplicações, entretanto o formalismo Brenner não inclui interações de van der Waals e Coulomb que são muito importantes na predição de propriedades de muitos sistemas. Agrega-se a isto, o fato de que as curvas dos potenciais para quebra de ligações e reações são ainda muito pobres. Diversas correções ao campo de forças Brenner tem incluído as interações de van der Waals e Coulomb mas sem reparar os problemas fundamentais das formas das curvas do potencial reativo e da dissociação.

Como com o potencial Brenner, a relação entre energia de ligação e ordem de ligação está no centro da concepção do potencial ReaxFF(18). As ordens de ligação são obtidas a partir das distâncias interatômicas e são constantemente atualizadas a cada passo de dinâmica molecular (MD) ou minimização de energia (MM), permitindo, dessa maneira, mudanças de conectividade. Essas ordens de ligação são incorporadas em todos os termos assegurando que as energias e as forças associadas a estes termos decaiam para zero na dissociação. Além disso, o ReaxFF descreve interações não-ligadas entre todos os átomos. Mais detalhes sobre a maneira geral deste campo de

forças, bem como o processo de otimização está apresentado na sub-seção a seguir.

3.3.1.1 Forma geral do campo de forças

A forma geral do campo de forças ReaxFF segue a dos campos de força não-reativos e divide a energia do sistema em diversas contribuições:

$$E_{sistema} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (3.1)$$

em que :

- E_{bond} é a energia referente a ordem de ligação;
- E_{over} é o termo referente a super-coordenação que alguns átomos podem assumir;
- E_{under} é referente a sub-coordenação que alguns átomos podem assumir;
- E_{val} é referente a contribuição das ligações covalentes;
- E_{pen} é o termo de penalização utilizado para reproduzir a estabilidade de sistemas com duas ligações duplas compartilhadas, como os alquenos;
- E_{tors} é o termo referente a dependência da energia com o ângulo de torção;
- E_{conj} é o termo que descreve a contribuição dos efeitos de conjugação para a energia molecular;
- $E_{vdWaals}$ é a contribuição das interações de van der Waals para a energia;
- $E_{Coulomb}$ é referente às interações de Coulomb, como usualmente descrita para pares de átomos.

Destaremos aqui apenas a ordem de ligação (BO_{ij}) e energia de ligação por serem os conceitos fundamentais e diferenciados do campo de forças ReaxFF.

BO_{ij} entre pares de átomos pode ser obtido diretamente da distância interatômica r_{ij} como apresentado na Equação 3.1. Essa equação consiste de três termos exponenciais. O primeiro deles, σ ($(p_{b0,1})$ e $(p_{b0,2})$) tem valor 1 para distâncias abaixo de 1.5\AA e negligenciado para as acima de 2.5\AA . O segundo termo refere-se a primeira ligação π ($(p_{b0,3})$ e $(p_{b0,4})$) e é igual a 1 para ligações abaixo de 1.2\AA e negligenciado para as acima de 1.75\AA . A segunda ligação π é representada no terceiro termo ($(p_{b0,5})$ e $(p_{b0,6})$) e é igual a 1 para ligações abaixo de 1\AA e negligenciado para acima de 1.4\AA .

Isso leva a uma ligação carbono-carbono com numa ordem de ligação de no máximo 3. Para ligações carbono-hidrogênio e hidrogênio-hidrogênio, apenas o sigma é considerado, o que resulta em uma ordem de ligação de no máximo 1.

$$BO_{ij} = \exp \left[p_{b0,1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^{p_{b0,2}} \right] + \exp \left[p_{b0,3} \cdot \left(\frac{r_{ij}^\pi}{r_o} \right)^{p_{b0,4}} \right] + \exp \left[p_{b0,5} \cdot \left(\frac{r_{ij}^{\pi\pi}}{r_o} \right)^{p_{b0,6}} \right] \quad (3.2)$$

Apesar desta equação constituir um dos principais diferenciais do ReaxFF, esta ainda necessita ser corrigida para a super-coordenação e para ordens de ligações de 1 e 3. A Figura 3.14 apresenta o resultado dessas correções para a super-coordenação dos átomos de hidrogênio, e em adição corrigindo muito da super-coordenação dos átomos de carbono.

Atualmente os parâmetros do campo de forças são obtidos a partir de um conjunto de dados contidos em círculos de mecânica quântica, como o DFT, utilizando o funcional híbrido B3LYP e conjunto de base Pople 6-311G**.

3.3.2 Perspectivas: Estiramento de nanofios com atmosfera

Utilizando esta nova metodologia construímos uma caixa de simulação contendo um cluster de platina com tamanho $10 \times 2 \times 2$. O ReaxFF utiliza condições periódicas de contorno. Devido a isto o tamanho da caixa foi escolhido de modo a sua altura ser exatamente da altura do cluster e sua

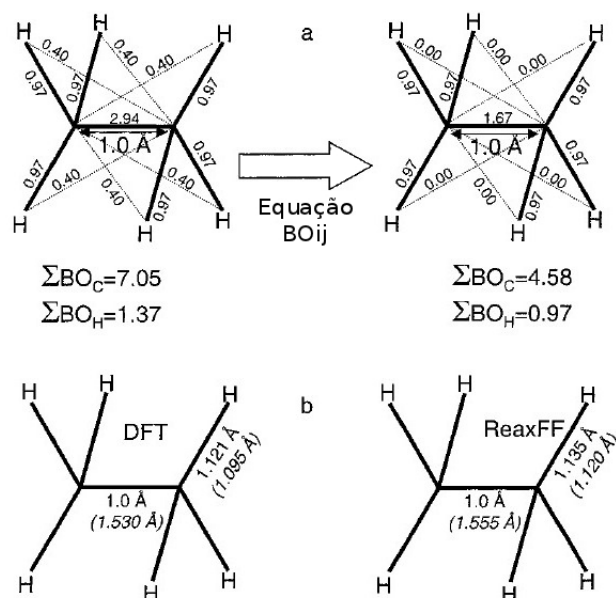


Figura 3.14: (a) Efeito da correção, na ordem de ligação, da Equação 3.2 nas ordens de ligação C-C e C-H na molécula etano (b) Efeitos do encurtamento do tamanho de ligação C-C no etano para 1.0Å, na ligação C-H como calculado pelo DFT e ReaxFF. Tamanhos das ligações C-C e C-H estão em itálico e entre parênteses.

largura muito maior (20 angstroms maior) que a largura do nanofio. Isto permite simular melhor as condições do experimento de HRTEM.

Após a construção do cluster na direção cristalográfica [110], termalizamos o cluster por meio uma dinâmica com temperatura de 300K (mantivemos os átomos da extremidade congelados). Submergimos, então o cluster de platina em uma atmosfera. Duas atmosferas foram preliminarmente estudadas: água (70 moléculas de água) e gás oxigênio (O_2).

Para simular o estiramento do fio, aumentamos a caixa periódica em 0.01 angstroms por passo de dinâmica molecular e verificamos, a priori, como seria a interação do contaminante com o nanofio.

Pudemos observar nos dois casos que o sistema não evolui para uma LAC. Acreditamos que a principal razão disso é o tamanho do cluster utilizado, muito pequeno. Novas simulações utilizando clusters maiores e compatíveis com os simulados com segundos momentos, já estão sendo realizadas.

Apesar disso, nossos resultados mostram que mesmo nestas condições nota-se a interação da água e do oxigênio (diversas moléculas da caixa dissociaram-se para se ligar a átomos de platina) com átomos de platina no momento da quebra. Este é um forte indício de que, para cluster maiores, nas quais haverá a formação da LAC, poderemos observar a incorporação de algum elemento da “atmosfera” na LAC, como pode ser visto na Figura 3.15

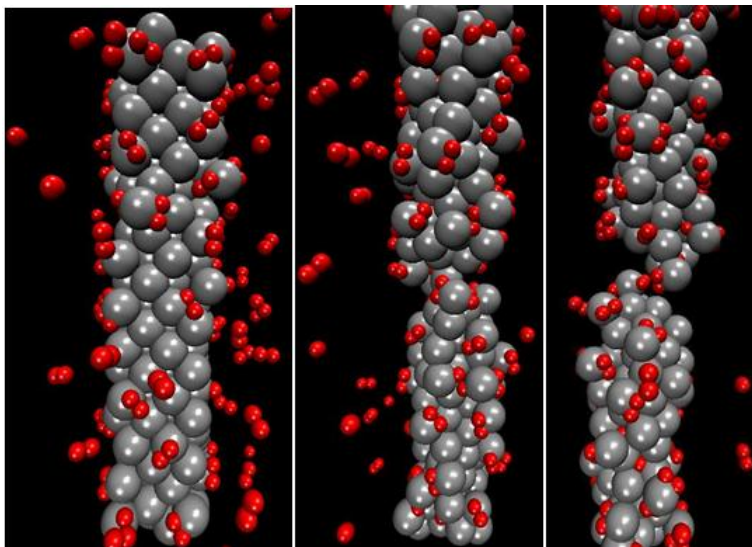


Figura 3.15: Passos do estiramento de nanotubo de platina (em cinza) com moléculas de oxigênio (em vermelho).

Aspectos Estruturais e Eletrônicos em nanofios de ouro

O intenso trabalho da comunidade de nanociência e nanotecnologia tem ampliado nossa capacidade de reduzir objetos para a escala nanométrica de uma maneira surpreendentemente controlada. Como resultado, novos e intrigantes comportamentos físicos e químicos têm sido frequentemente reportados, abrindo oportunidades para criação de novos dispositivos, como por exemplo em eletrônica molecular(27). Entretanto é importante observar que para conectar eletricamente qualquer um destes possíveis dispositivos tão finos será necessária a utilização de contatos metálicos e nanofios (NWs). Assim, a fabricação destes dispositivos requerem um conhecimento muito preciso das propriedades físicas de contatos atômicos e nanofios.

Do ponto de vista experimental, duas técnicas são muito utilizadas para a obtenção de nanofios metálicos. A primeira utiliza microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e permite obter informações estruturais das nanoestruturas formadas. Com esta técnica é possível

deformar nanofios metálicos *in situ*, observar os processos de deformação com resolução atômica e adquirir imagens de alta resolução resolvidas no tempo (28–30). Contudo, a partir deste, não se pode obter dados relativos ao transporte. Dados sobre transporte só são possíveis em um segundo experimento que consiste em colocar em contato duas superfícies metálicas e subsequentemente afastá-las. Durante a separação, os contatos são alongados e afinados e então a condutância é medida. Este procedimento, apesar de permitir a obtenção dos dados de transporte, torna difícil o processo de interpretação destes resultados, já que efeitos estruturais e eletrônicos mudam simultaneamente. Com isso, medindo unicamente a condutância, não é possível obter informações estruturais, limitando, assim, uma adequada interpretação dos resultados de transporte. Tal falta de informação tem sido suprida utilizando-se simulações computacionais que, a partir de estruturas observadas no HRTEM, correlaciona estrutura e condutância (5).

Do ponto de vista do transporte eletrônico, quando o nanofio possui um diâmetro da ordem do comprimento de onda dos elétrons, este se comporta como um guia de ondas, cujos canais de transmissão estão associados aos níveis de energia permitidos. Desta forma, o transporte eletrônico passa a ter um caráter discreto (31) e então a quantização da condutância é observada. Neste regime a condutância é descrita como:

$$G = n \frac{2e^2}{h} \quad (4.1)$$

onde $\frac{2e^2}{h}$ é denominado quantum de condutância (G_0) e tem o valor de $12.9K\Omega^{-1}$, e é a carga do elétron, h a constante de Planck e n um número inteiro.

A quantização da condutância foi primeiramente observada nos experimentos que utilizavam constrições em gases bidimensionais (32). As curvas de condutância destas nanoconstrições apresentavam patamares separados por saltos abruptos de aproximadamente $1G_0$, conforme mostrada na Figura 4.1. Posteriormente, a quantização da condutância foi observada em nanofios metálicos (33, 34).

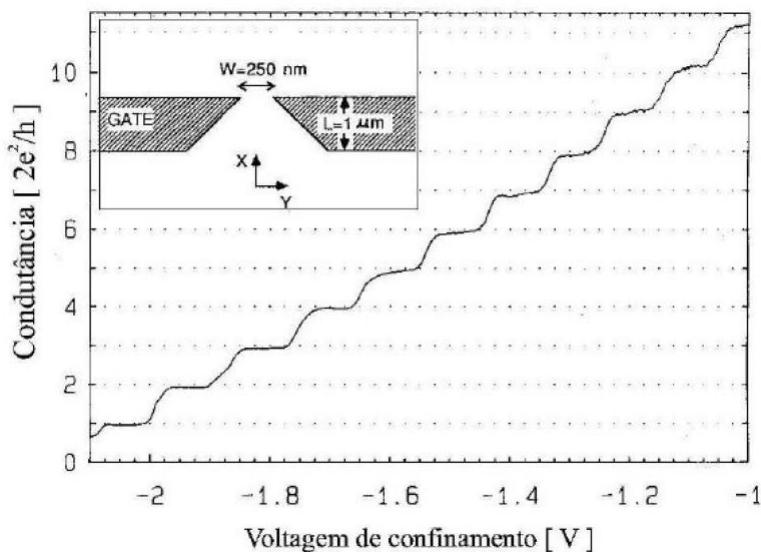


Figura 4.1: Condutância em uma constrição bidimensional de gás de elétrons (Retirado de cite (32))

Desde então, estudos das propriedades de transporte de nanofios metálicos têm sido realizados por diferentes grupos em diversas condições de temperatura e pressão (33–36). Os resultados obtidos têm apresentado importantes variações e diferenças, o que tem gerado interpretações muito controversas¹.

Um parâmetro importante que diferencia os experimentos de transporte é a dispersão de temperatura (de $10K$ a $300K$). Uma quantidade razoável de experimentos de HRTEM de NWs metálicos foram realizados a temperatura ambiente (28–30), mas pouca informação sobre experimentos a baixa temperatura tem sido reportada (17, 29, 30, 37, 38). Quanto a isto, o artigo teórico de A.M. Bratkovsky et al.(37) indica que a temperatura é responsável por importantes mudanças no comportamento estrutural de nanofios deformados mecanicamente. Consequentemente, esperam-se importantes mudanças no transporte eletrônico (condutância).

Neste capítulo apresentamos alguns dados experimentais realizados justamente para suprir tal carência de resultados a baixa temperatura. A análise dos dados gerados em experimentos de

¹Em particular destacam-se as conclusões derivadas unicamente de informações de transporte.

HRTEM e MCJB realizados pelo grupo do Professor Ugarte a $150K$ e $300K$ mostraram importantes efeitos da temperatura no arranjo atômico de nanofios gerados por estiramento mecânico e conseqüentemente afetando o seu perfil de condutância.

A primeira é do ponto de vista estrutural. Para baixas temperaturas foi observado a formação de cadeias atômicas lineares (LACs) para clusters alongados na direção $[110]$, o que, conhecidamente (39), não ocorre em temperatura ambiente.

Do ponto de vista da condutância, como pode ser visto pelo histograma global de condutância, apresentado Figura 4.2, há um proeminente pico de $1G_0$, indicando uma fácil formação de LACs, e outros dois picos de $\approx 1.7G_0$ e $2.8G_0$ respectivamente. A $150K$ (Figure 4.2 (a) e (b)), os picos $1.7G_0$ e $2.8G_0$ são reduzidos, em relação ao pico $1G_0$, e o de $1.7G_0$ se divide e dois novos picos em 1.6 e $1.8G_0$ são detectados. Estes novos dois picos indicam a formação de dois arranjos atômicos estáveis que um mesmo nanofio adota ao seu estirado.

Uma observação detalhada das imagens de HRTEM indicam que a principal diferença estrutural nos nanofios alongados a $150K$ e $300K$ é a presença de defeitos planares durante o processo de deformação. Este comportamento tem sido observado em simulações teóricas de Bratkovsky et al e é devido a diminuição da energia cinética de átomos quando a energia térmica é reduzida (37).

Um dos motivos para essa alteração no perfil de condutância seria o deslizamento de planos $[111]$ no processo de alongação em baixas temperaturas. Esta hipótese foi aventada a partir da visualização de imagens de alta definição obtidas nos experimentos de HRTEM. Como já destacamos, contudo, as informações estruturais são obtidas em experimento diferente das informações relacionadas a condutância e, deste modo, faz-se necessário correlacionar os dados estruturais e de transporte.

Assim, a fim de se verificar se as alterações estruturais apresentadas no HRTEM resultam na

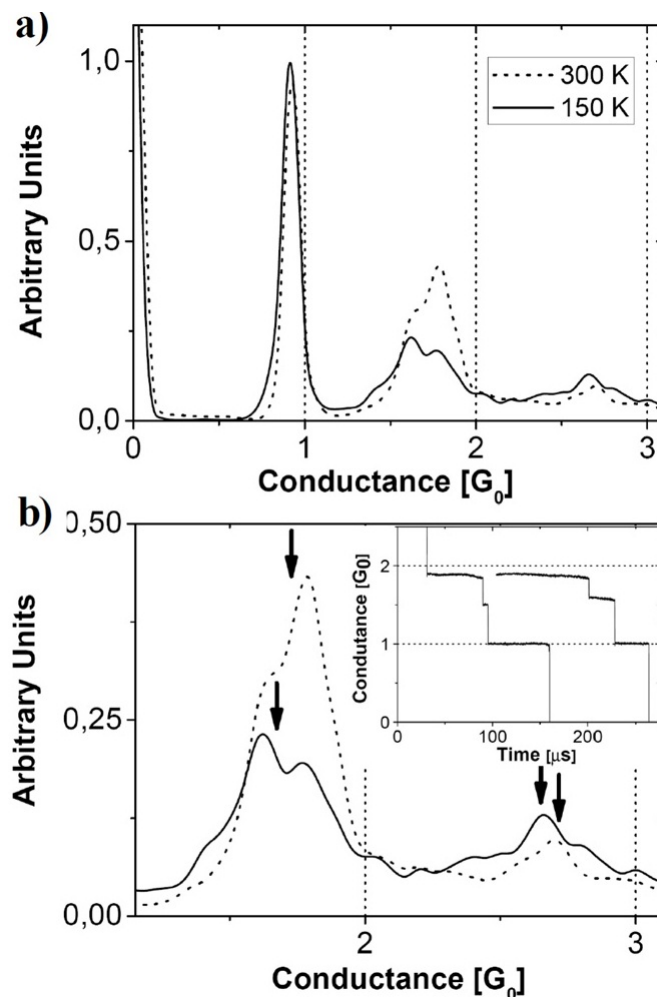


Figura 4.2: (a) Histograma global obtido a partir de 1000 curvas de condutância medidas a 300 e 150K (as curvas foram normalizadas usando o pico de $1G_0$ como referencia) (b) Visão ampliada dos picos do histograma global ao redor de 2 e $3G_0$.

alteração de condutância verificada no experimento de MCBJ, buscamos correlacionar, por meio das simulações, as estruturas de alta resolução obtidas pelo HRTEM com os resultados de condutância obtidos por MCBJ.

Para estas simulações, utilizamos o método semi-empírico Huckel Estendido (40), que permite considerar a estrutura atômica do sistema em um método computacionalmente pouco caro e assim possibilita o estudo de diversas estruturas e defeitos em tempo razoável². Este método é utilizado

²Costumeiramente em um *Quad-Core* de 1.2Ghz, a condutância de uma estrutura é calculada em 2 horas

para obtermos os orbitais moleculares (MO) tanto do nanofio em si quanto da região que tomamos como sendo o contato. Os elétrons são descritos por estados de Bloch que “entram” no sistema por *leads* semi-infinitos e que são retro-espalhados ou transmitidos. A condutância é então calculada utilizando a fórmula de Landauer (41). Do ponto de vista computacional utilizamos dois programas. O primeiro, YAeHMOP (42), foi utilizado para a obtenção do Hamiltoniano e da Matriz de Overlap que posteriormente foram utilizadas para o cálculo da condutância utilizando um segundo código computacional próprio. A teoria deste método será apresentada de maneira resumida na Seção 4.3 e foi alvo de estudo e discussão por parte do doutorando em visita ao Prof. Dr. Alexandre Reily, da Universidade Federal do ABC, na leitura de livros-texto e artigos sobre o assunto (43).

Desta maneira, dispomos este capítulo apresentando na primeira seção uma breve introdução à condutância em nanoestruturas. Na seção seguinte, discutimos aspectos teóricos do cálculo de condutância nos nanofios de ouro. Simulações de dinâmica molecular para o estiramento de nanofios de ouro nas três orientações cristalográficas e em duas temperaturas (150K e 300K) estão apresentadas na terceira seção, de resultados, juntamente com as estruturas estudadas, os defeitos promovidos e os resultados de condutância.

4.1 Introdução ao transporte em nanoestruturas

A quantização da condutância é uma característica particular de sistemas unidimensionais. Isto ocorre porque a corrente para cada canal ou banda na região confinada é dada por:

$$I = ne\delta v \tag{4.2}$$

em que n , e e δv são o número de elétrons, a carga e a variação de velocidade do elétron, respectivamente.

No caso particular de um sistema unidimensional n , o número de portadores por unidade de

comprimento é proporcional à densidade de estados no nível de Fermi, $N(E_F)$:

$$n\alpha N(E_F) \quad (4.3)$$

$$v\alpha \frac{\partial E}{\partial k} \quad (4.4)$$

$$N(E_F)\alpha \frac{1}{\frac{\partial E}{\partial k}} \quad (4.5)$$

$$v\alpha \frac{1}{N(E_F)} \quad (4.6)$$

Como resultado temos que a corrente (ou condutância) depende apenas do fato da energia ser grande o suficiente para que determinado canal esteja “aberto” ou não, ou seja, a condutância é igual ao número de sub-bandas unidimensionais que podem ser ocupadas. No momento que os elétrons podem populá-las, a quantização sofre um salto abrupto devido à abertura de um canal (veja Figura 4.3).

As medidas de condutância são geralmente feitas em contatos com diferentes seções transversais. As curvas de condutância são produzidas em função do tempo, em que cada ponto dado é um par ordenado (tempo-valor de condutância) e é representado em um gráfico por um ponto. Usualmente as curvas contém 5000 pontos. Devido à quantização da condutância, as curvas apresentam saltos abruptos de aproximadamente um múltiplo inteiro de G_0 , separados por patamares situados próximos de valores inteiros de condutância.

Outra montagem experimental utilizada para medidas de condutância é um aparato baseado MCBJ(44)³ conforme exibido na Figura 4.5. O princípio deste experimento é similar ao apresentado anteriormente. Nesse experimento um fio metálico é fixado em um substrato flexível de caráter isolante elétrico. Aplicando uma força externa, pela barra mecânica, o substrato eleva-se (Figura 4.5) separando o fio metálico em duas partes. Com esse experimento é possível obter dados de

³Foi esta a montagem experimental utilizada nos experimentos realizados pelo grupo do Professor Ugarte e utilizados aqui.

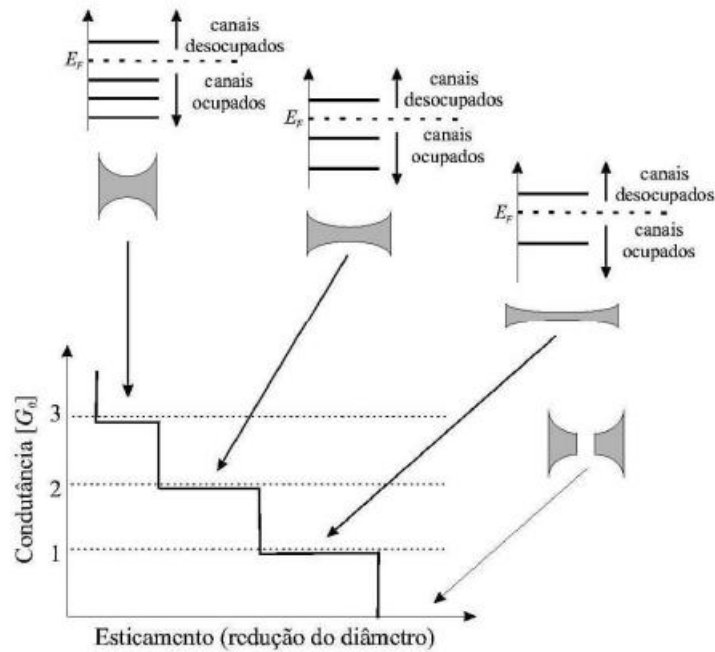


Figura 4.3: Condutância em função da redução da seção transversal do nanofio. Com a diminuição da seção transversal do nanofio, o espaçamento entre os canais aumenta e o número de canais ocupados (abaixo do nível de Fermi) diminui. Desta forma, o valor da condutância é reduzido em saltos abruptos de $1 G_0$ (Retirado de (44))

condutância em função indireta da estrutura, uma vez que não há acompanhamento da forma estrutural simultâneo à medida de condutância. No MCBJ, como no anterior, não existe controle sobre os nanofios gerados e a cada nova aquisição, uma curva de condutância é obtida a partir de um nanofio diferente. O resultado final que explicita a quantização da condutância é obtido utilizando considerações estatísticas. Cada uma das curvas de condutância é transformada em um histograma de ocorrências e estes histogramas são então somados para gerar um histograma global (como apresentado na Figura 4.4).

Tipicamente estas curvas podem ser classificadas em três perfis. O primeiro são curvas que passam por $1G_0$ e que não passam por $2G_0$, o segundo são curvas que apresentam ambos os patamares e o terceiro são curvas que indicam o rompimento do fio. Uma indicação inicial da relação entre

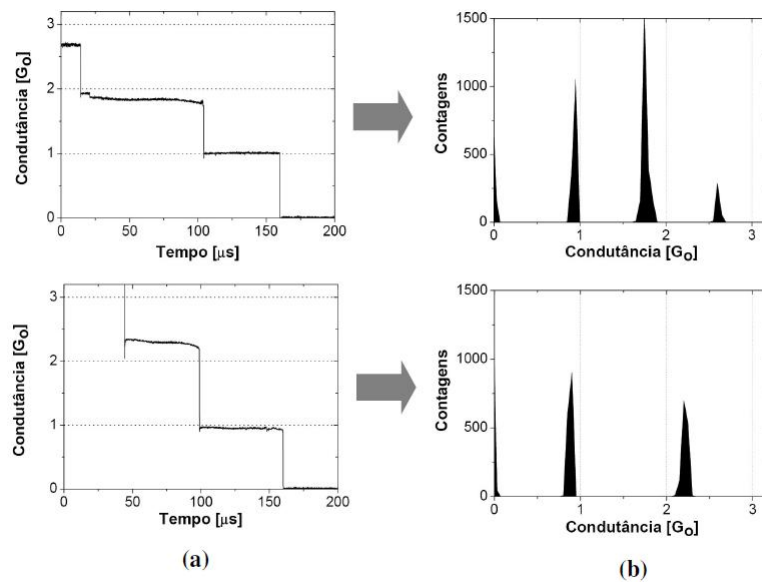


Figura 4.4: (a) Curvas de condutância (b) Histogramas de condutância das curvas mostradas em (a); (Retirado de (44))

arranjo cristalino e estas curvas foi feito por Rodrigues et al. (28), que correlacionou cada um destes perfis a uma das direções cristalográficas dos nanofios. A comprovação destes resultados foi obtida pela estatística, sobre o número de curvas de cada um dos três perfis observados, ser equivalente ao número de eixos da zona de um cristal macroscópico facetado, de modo a minimizar a energia de superfície.

4.2 Dados experimentais sobre a influência da temperatura na estrutura e no transporte de nanofios de ouro

Experimentos verificando a influência da temperatura na deformação de nanofios e consequentemente no transporte eletrônico foram realizadas pelo, então, doutorando Maureen Lagos do grupo do Professor Daniel Ugarte. As medidas de transporte eletrônico foram realizadas em um MCBJ

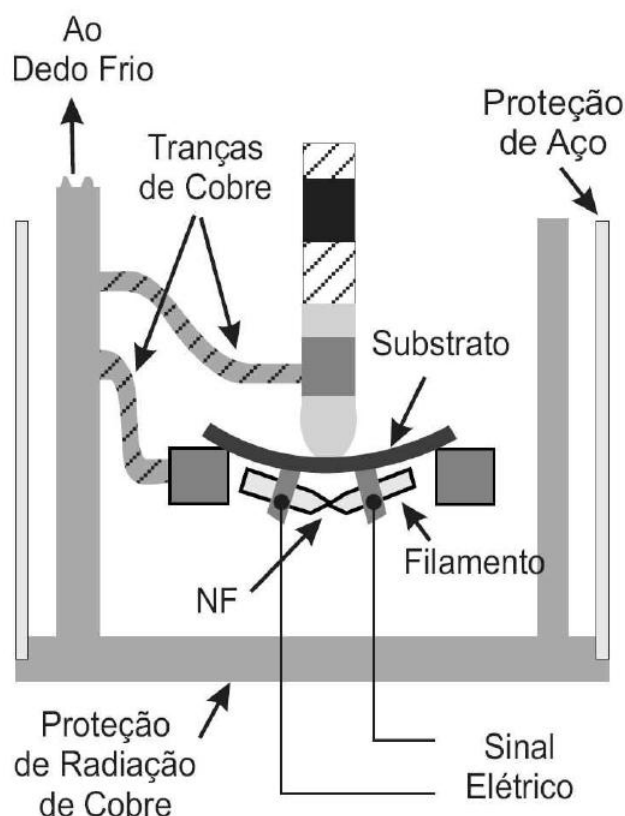


Figura 4.5: Esquema operacional do UHV-MCBJ operado a aproximadamente 150K (Cedido por Maureen Lagos).

operado em UHV ⁴ a temperatura ambiente (300K) e a baixa temperatura (150K). É importante enfatizar que as medidas adquiridas correspondem às diversas configurações adotadas pelo NW durante sua deformação e re-arranjo estrutural, não existindo controle da formação de NWs em direções cristalográficas específicas (44).

Os resultados apresentam uma diminuição do pico de condutância para baixas temperaturas. Também observamos, como apresentado na figura 4.6, que o histograma global de condutância, a baixa temperatura (150K), apresenta uma divisão mais evidente do segundo pico, gerando uma sub-estrutura. Isto indica a formação de duas estruturas atômicas estáveis com condutâncias de 1.7 e 1.8 G_0 .

⁴Sigla em inglês para designar ultra-alto vácuo.

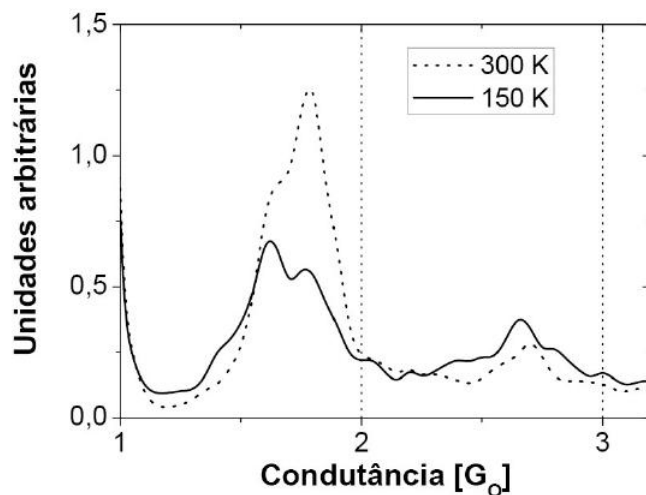


Figura 4.6: Histogramas globais. Note o deslocamento para valores menores de condutância do histograma a 150 K, e uma subestrutura mais evidente no segundo pico. (Retirado de (44))

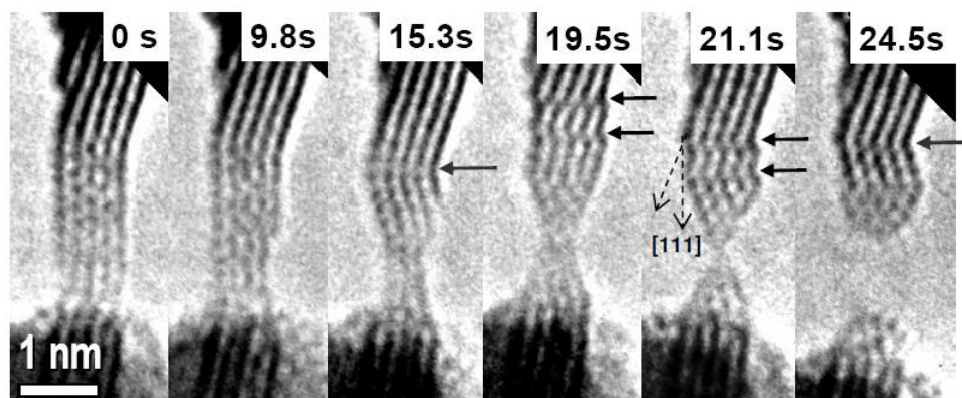


Figura 4.7: Sequência temporal da deformação de um NF sob tensão mecânica. As linhas e pontos pretos representam as projeções de colunas e planos atômicos. Note que, inicialmente, o NF está submetido á uma força lateral que está modificando o seu formato. Durante a evolução se formam falhas de empilhamento e maclas. Note que as falhas de empilhamento são observadas pela descontinuidade das linhas pretas que representam a projeção de uma família de planos [111]. As maclas observadas apresentam um plano tipo espelho, que reflete a estrutura inferior na parte superior. Observe também que a ponta piramidal formada durante o afinamento é re-orientada na direção [111] (Retirado de (44)).

Imagens de HRTEM mostram claramente a existência de defeitos nas estruturas a baixas temperaturas (ver Figura 4.7) e com isto indicam que talvez o desdobramento dos picos de condutância possa estar ligar ao deslizamento de bloco compacto FCC sobre planos [111]. Intuitivamente, essa preferência pode ser entendida pelo fato dos planos [111] apresentarem rugosidade muito leve (≈ 0.1 eV) devido ao seu alto grau de empacotamento(45)

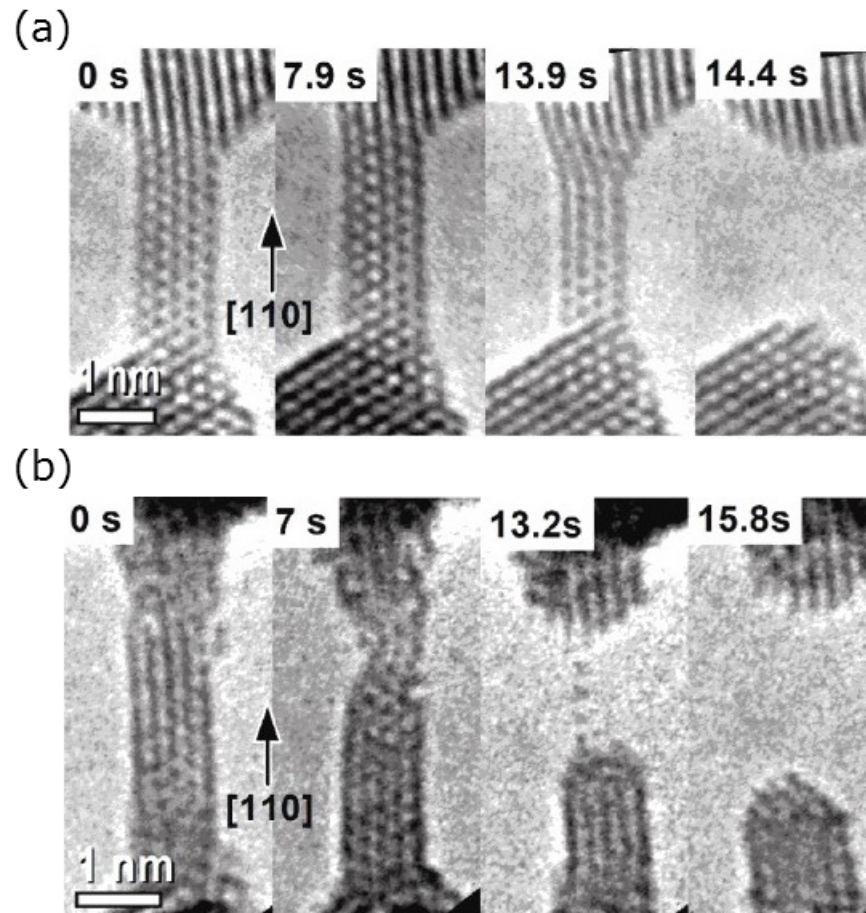


Figura 4.8: Sequência temporal da deformação de um NF sob tensão mecânica em (a) 300K (b) 150K sem e com a formação de LAC, respectivamente.

Os gráficos de condutância também mostram que estas podem ser classificadas em três tipos de curvas, como citado na Seção 4.1. Isto corrobora com os estudos de HRTEM que indicam que

NWs de ouro deformados por tensão apresentam, antes da ruptura, unicamente três configurações atômicas em que o arranjo atômico se ajusta de modo que os eixos de zona [111], [100] e [110] permanecem paralelos à direção de alongamento.

Como resultado da criação destes defeitos, há a formação de LACs para a direção [110] a $150K$ em contra-partida ao observado em $300K$, em que o nanofio se rompe abruptamente antes da formação da LAC (Figura 4.8).

Neste capítulo iremos simular por dinâmica molecular com segundos momentos⁵ o estiramento de nanofios de ouro nas duas diferentes temperaturas. Além disso, buscaremos correlacionar, como fez Rego et al. (5), o re-arranjo estrutural ocorrido a $150K$ com a condutância obtida durante o alongamento de NWs a temperatura ambiente e a baixa temperatura, buscando verificar como o deslizamento destes planos influencia no perfil de condutância.

4.3 Cálculo de condutância baseada Huckel Estendido

Com o objetivo de calcular a condutância de maneira a incluir todas as possíveis estruturas e correlacioná-las com padrões de condutância observados, aplicamos um método baseado na teoria de Huckel estendido⁶ e desenvolvida por Emberly e Kirckzenow (46, 47). Este método é sensível a morfologia dos NWs e permite associar cada estrutura observada nas imagens de microscopia com o respectivo padrão de condutância.

Utilizamos para isso uma base de orbitais atômicos dado por orbitais tipo Slater-Koster:

$$\langle r, \theta, \phi | \Psi_{nlm} \rangle = r^{n-1} e^{ar} Y_{lm}(\theta, \phi) \text{ se } l < 2 \quad (4.7)$$

$$\langle r, \theta, \phi | \Psi_{nlm} \rangle = r^{n-1} (A_1 e^{-a_1 r} + A_2 e^{a_2 r}) Y_{lm}(\theta, \phi) \text{ se } l = 2 \quad (4.8)$$

sendo $l < 2$ referente aos orbitais s e p e $l = 2$ referente ao orbital d. e os parâmetros a , a_1 , a_2 , A_1

⁵Seguindo metodologia do capítulo sobre nanofios de prata

⁶Extended Hukel Theory (EHT)

e A_2 são obtidos por meio de um ajuste a partir de um cálculo Hartree-Fock.

O sistema é modelado dividindo-o em três partes: duas células unitárias dos *leads* nos extremos, sendo estes repetidos infinitamente em ambas as direções, e um nanocontato (NC) na região central, conforme Figura 4.9.

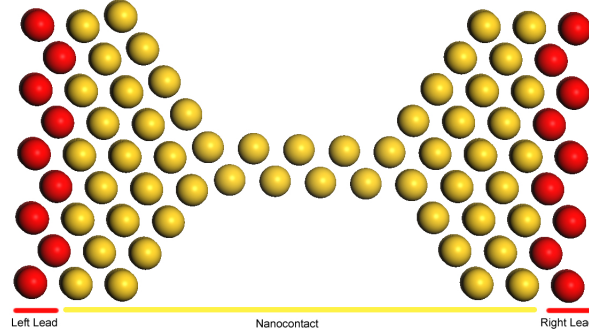


Figura 4.9: Modelo de estrutura para cálculo de condutância. *Leads* em vermelho e *NC* em amarelo.

Com este esquema o problema se reduz ao caso de transporte eletrônico em um fio infinito unidimensional cujo sítio central foi substituído por uma “impureza”, o nanocontato (43). Devemos então determinar os níveis de energia e os termos de acoplamento de cada um dos sítios.

O Hamiltoniano total e a matriz de Superposição é dado pela soma referente a cada uma das partes, como apresentado a seguir:

$$H_{Tot} = H_{LeadEsquerdo} + H_{NC} + H_{LeadDireito} + H_{HoppingLeadseNC} \quad (4.9)$$

$$S_{Tot} = S_{LeadEsquerdo} + S_{NC} + S_{LeadDireito} + S_{HoppingLeadseNC} \quad (4.10)$$

Utilizando as funções de onda para diferentes orbitais e diferentes sítios da molécula para calcular a matriz de superposição, obtemos:

$$S_{ii'} = \langle \Psi_{n'l'm'}^{s'} | \Psi_{nlm}^s \rangle = \int \langle \Psi_{n'l'm'}^{s'} | \vec{r} + \vec{R}_{s'} \rangle \langle \vec{r} + \vec{R}_s | Y_{nlm} \rangle d\vec{r} \quad (4.11)$$

Os termos diagonais do Hamiltoniano são dados pela energia de ionização do i -ésimo nível. Os demais termos são dados por:

$$H_{ii'} = K \frac{H_{ii} + H_{i'i'}}{2} S_{ii'} \quad (4.12)$$

Descrevemos os elétrons nos *leads* como funções de Bloch conforme a seguir.

$$|\Phi_n \rangle = \sum_j e^{ij\theta_n} |n \rangle |j \rangle \quad (4.13)$$

Aqui o n -ésimo orbital molecular do lead é denotado por $|n \rangle$ e $|j \rangle$ é a j -ésima célula unitária. θ é o vetor de onda, V_0 e S_0 são os termos de *hopping* e superposição intercelulares. É importante destacar que consideramos apenas os orbitais s . Temos para a relação de dispersão:

$$\cos(\theta_n) = \frac{E - \epsilon_n}{V_0 - ES_0} \quad (4.14)$$

onde o nível de energia do I -ésimo orbital molecular está designado como ϵ_I . Estas soluções garantem a completude da base.

Os orbitais moleculares do nanocontato são obtidos de maneira análoga, agora contudo consideramos os orbitais s e p . O acoplamento entre o nanocontato e os leads ocorre a partir da diagonalização em três blocos da estrutura proposta. Os termos fora da diagonal correspondem aos termos de superposição e *hopping* entre os respectivos orbitais moleculares (43).

A função de onda de elétrons injetados a partir do *lead* e espalhada no nanocontato pode ser escrito:

$$|\Psi \rangle = \Phi_n^\theta \rangle + \sum_m r_m^n |\Phi_m^{-\theta} \rangle + \sum_m t_m^n |\Phi_m^\theta \rangle + \sum_l d_l^m |\Phi_m^{-\theta} \rangle \quad (4.15)$$

O primeiro termo corresponde a um elétron no lead esquerdo, o segundo termo a parte retro-espalhada e o último termo a função de onda dentro do nanocontato.

Para o cálculo da condutância utilizamos a fórmula de Landauer (41) e somamos sobre todos

os modos de entrada n propagativos ($|\cos(\theta_n)| < 1$). Deste modo:

$$G(E) = \sum'_n \sum'_m \left| \frac{v_m}{v_n} \right| |t_m^n|^2 \quad (4.16)$$

O apóstrofo nos somatórios indica que a soma deve ser realizada apenas sobre modos propagativos das funções de Bloch, apesar de incluirmos os modos evanescentes nos cálculos.

Importante destaque para as simulações é que, sabendo-se do valor da tensão aplicada nos contatos ser de aproximadamente 100meV , iremos sempre considerar o valor de condutância medido experimentalmente como aquele apresentado em nossas simulações no nível de Fermi. Para todas as estruturas consideramos um arranjo de ouro *bulk* cortado seguindo uma extensão do modelo de Wulf (48).

4.4 Resultados e discussão

4.4.1 Defeitos estruturais em nanofios de ouro a 150K

Abordamos primeiramente os efeitos estruturais decorrentes do estiramento dos nanofios a baixa temperatura. Desta maneira, simulamos por dinâmica molecular com segundos momentos, o estiramento de nanofios de ouro em 150K nas direções cristalográficas $[100]$, $[110]$ e $[111]$ ⁷. Nesta simulação consideramos um cluster de átomos de ouro nas direções especificadas e mantivemos fixos os dois (para direções cristalográficas $[100]$ e $[110]$) ou três (para direção cristalográfica $[111]$) primeiros planos inferiores e os últimos superiores do cluster e efetuamos deslocamentos com velocidade constante dos planos superiores fixados.

Os resultados, apresentados na Tabela 4.1, demonstram uma clara formação de LACs para a direção cristalográfica $[110]$ a baixa temperatura. Este fato está em excelente acordo com os dados

⁷O procedimento deste tipo de simulação é idêntico ao apresentado nos capítulos anteriores.

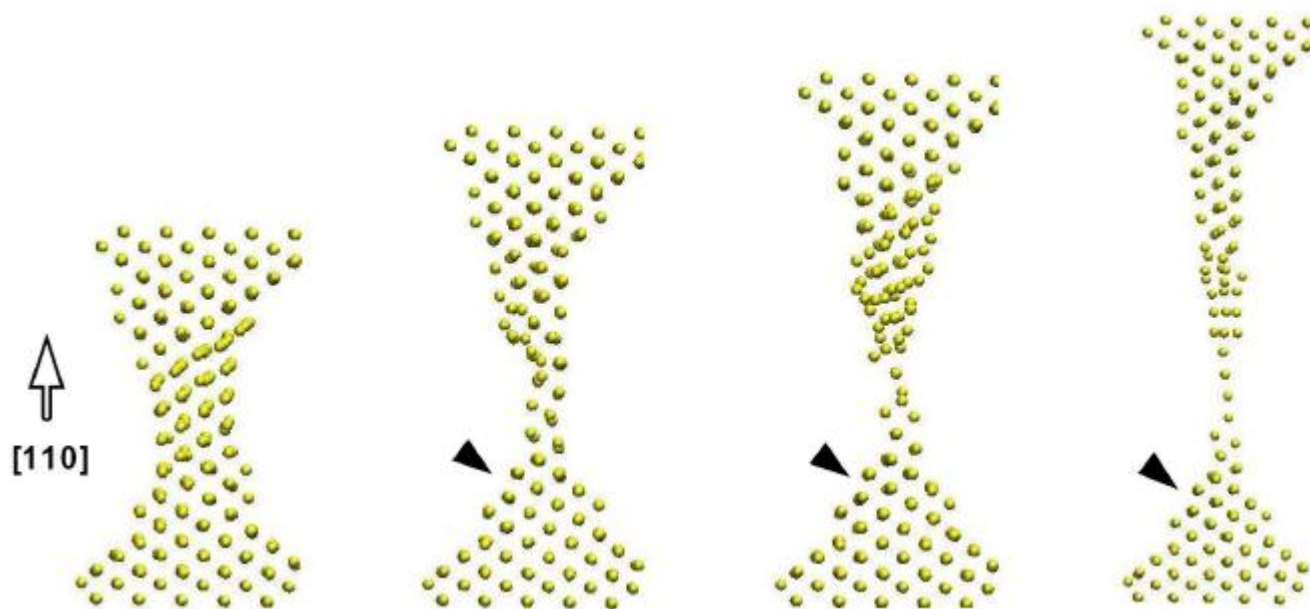


Figura 4.10: Sequência de imagens da dinâmica molecular correspondente a evolução estrutural de nanofio de ouro na direção cristalográfica $[110]$ a $150K$, onde o contato assume a morfologia tipo *rod* e evolui para uma LAC. A seta indica a formação de um defeito identificado pelo deslizamento de planos $[111]$.

Tabela 4.1: Número Y/X de LACs obtidas em uma série de simulações para $[100]$, $[110]$ e $[111]$ a 150 e $300K$. Y refere-se ao número de LACs observadas em X simulações realizadas.

Temperatura (K)	$[100]$	$[111]$	$[110]$
$150K$	57/60 (95%)	57/60 (95%)	29/40 (72%)
$300K$	50/60 (83%)	55/60 (92%)	6/40 (15%)

experimentais.

Por estas simulações, foi possível verificar também defeitos planares, mais especificamente deslizamentos de bloco compacto FCC sobre planos [111] (indicados por uma seta na Figura 4.10) que são responsáveis pela formação de LACs na direção cristalográfica [110] e possivelmente, a ser verificado, pelos novos perfis de condutância a baixa temperatura. É conhecido que defeitos planares observados a baixas temperaturas estão relacionados à redução na energia cinética atômica, como discutido anteriormente.

Espera-se que a formação destes defeitos planares afete a condutância eletrônica dos nanofios, como observado nos histogramas globais de condutância (Figura 4.2). Maiores detalhes podem ser obtidos em artigo publicado na Nanotechnology e em Anexos para esta seção.

4.4.2 Correlação entre estrutura e condutância em nanofios estirados a 150K

Para confirmar a hipótese de que defeitos planares estariam relacionados com os novos padrões nos histogramas experimentais de condutância de nanofios formados a baixas temperaturas, nós realizamos cálculos de condutância⁸ e quantitativamente analisamos o efeito deste defeitos planares localizados nas pontas do nanocontatos (ver Figura 4.11).

Todas as estruturas, apresentadas na Figura 4.14, em diversas orientações cristalográficas, foram consideradas para correlacionar a condutância teórica com os histogramas globais de condutância experimentais. Para ilustrar o efeito dos defeitos na condutância, resumidamente, apresentamos o resultado associado a um nanofio na direção [111] na Figura 4.12(d). A Figura 4.12(a) mostra as configurações propostas para um nanofio [111] com seção transversal e vistas laterais. Mantendo a nomenclatura estabelecida por Rego et al.(5), o nanofio [111] mostrado nesta figura é denotado

⁸Cálculos realizados mediante procedimento introduzido por Emberly e Kirzcenow (46).

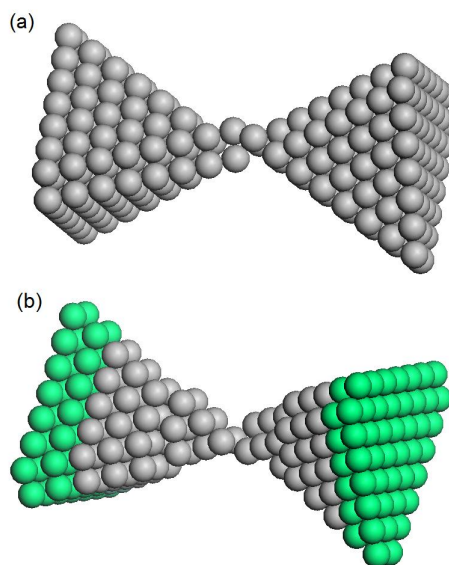


Figura 4.11: Estrutura tridimensional (a) sem defeito (b) com deslocamento de planos (em verde).

por NF 7337, baseado no número de átomos que compõe cada plano situado na constrição. O NF 7337 é formado por dois planos hexagonais e dois planos triangulares em que cada um é formado por 7 e 3 átomos respectivamente (melhor visualizado na seção transversal da Figura 4.12(a)). As configurações com defeitos são denotadas por “1def” e “2def”, enquanto a configuração sem defeito por “0def”. Os defeitos planares foram gerados mediante o deslizamento de um bloco compacto FCC do nanofio sobre planos [111] ao longo da direção [112].

Apresentamos na Figura 4.12(d) as condutâncias calculadas. Nota-se que o valor de condutância em torno da energia de Fermi para a estrutura sem defeito é de $\approx 3G_0$ com diminuição de aproximadamente $0.1 - 0.2G_0$, quando defeitos estão presentes. Em todas as estruturas estudadas a presença de defeitos, realizados por meio de deslizamentos compactos FCC do nanofio sobre planos [111], provoca a diminuição da condutância em torno da energia de Fermi. Estes resultados são esperados uma vez que defeitos planares incorporados às extremidades devem comportar-se como regiões de espalhamento onde a onda eletrônica incidente é retro-espalhada culminando assim numa

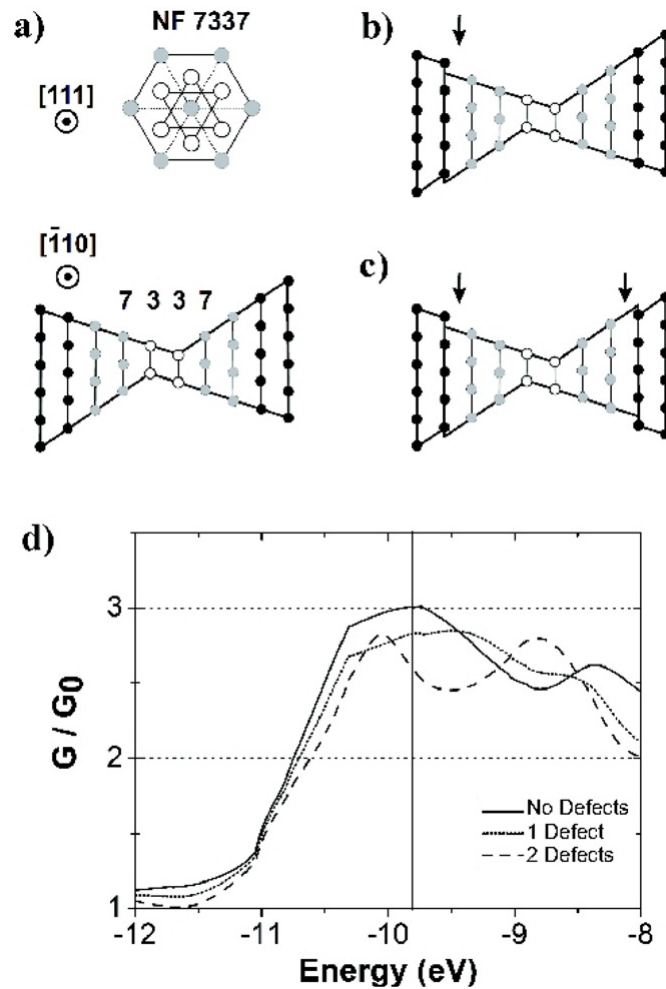


Figura 4.12: Esquema para nanofio [111] livre de defeito. Configuração para o mesmo nanofio com um defeito planar localizado em uma ponta (b) e dois defeitos (uma em cada ponta) (c) Planos atômicos [111] são representados por linhas verticais e defeitos planares são indicados por setas. (d) Condutância teórica para os três arranjos atômicos em (a)-(c). A condutância deve ser estimada olhando para linha vertical que indica o nível de Fermi.

diminuição do transporte eletrônico. Outro exemplo deste efeito está apresentado na Figura 4.13, em que apresentamos a condutância para o NF 732237.

A formação de patamares de $1.6G_0$ e $1.8G_0$ foi estudada a partir da proposição de duas possíveis configurações do nanofio, feita por Rego et al, cujas condutâncias são próximas a $2G_0$ (5). Estas configurações, denotadas 2/0 e 1/1 estão mostradas na Figura 4.15. Na configuração 2/0 os átomos formam um arranjo quadrado de lado de tamanho da distância dos primeiros vizinhos e a estrutura

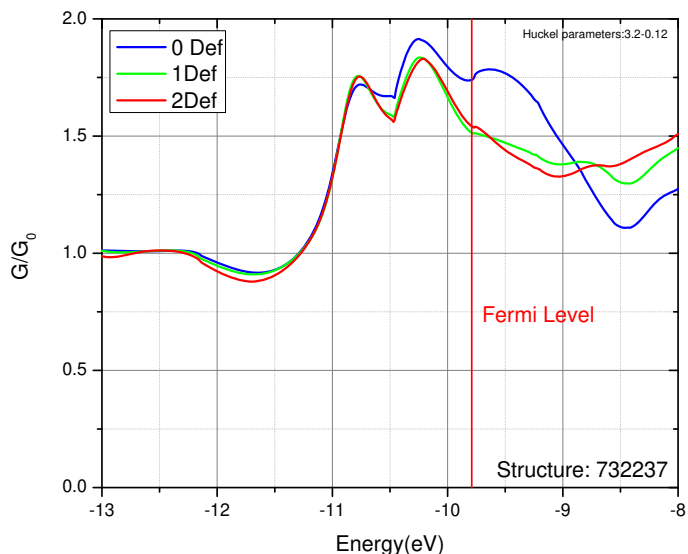


Figura 4.13: Condutância para a estrutura 7322371 sem defeitos e com 1 e 2 defeitos

1/1 é mais compacta e tem um arranjo triangular de lados menores. Assim comparando estas duas estruturas e observando que uma linha de átomos se movimenta longitudinalmente, intuitivamente podemos concluir que a tensão mecânica leva a configuração 2/0 para a configuração 1/1.

Os cálculos teóricos apresentados, na Figura 4.15, apresentam valores de condutância de 1.9 e $1.6G_0$ para as estruturas 2/0 e 1/1 respectivamente. Estes valores estão em excelente acordo com os dados experimentais e nos permitem identificar, desta maneira, as estruturas relacionadas ao desdobramento do pico $1.8G_0$ na Figura 4.6.

Este estudo foi publicado na Revista Nanotechnology (em anexo) e destaca uma importante consequência direta dos objetivos dessa tese ao apresentar cálculos de dinâmica molecular que reproduzem com grande êxito os defeitos planares vistos nos experimentos de HRTEM; e cálculos de condutância que permitiram correlacionar as estruturas aos perfis de condutância observados nos histogramas globais experimentais.

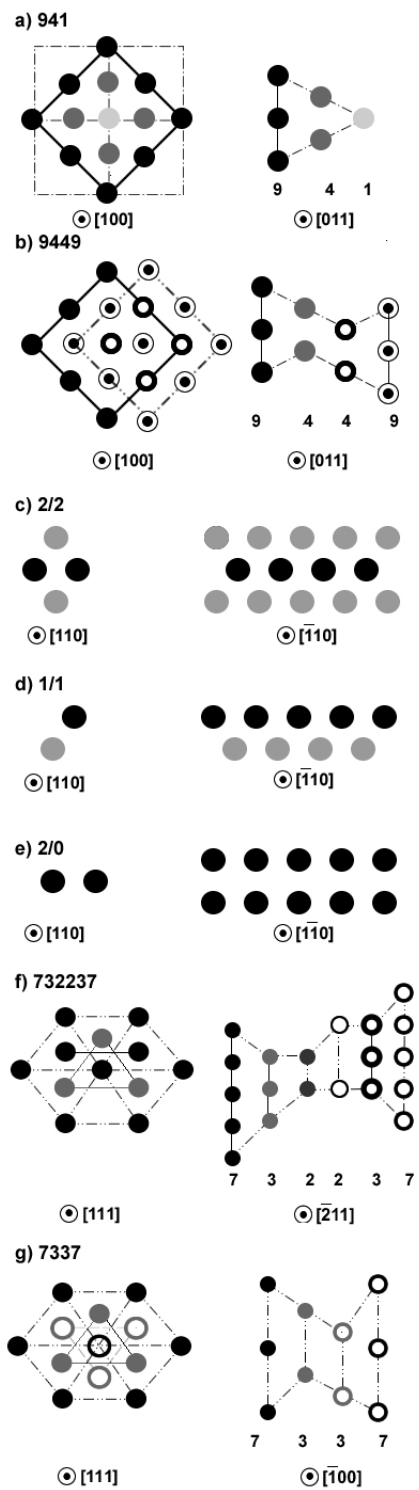


Figura 4.14: Todas as estruturas consideradas para a correlação entre condutância e estrutura.

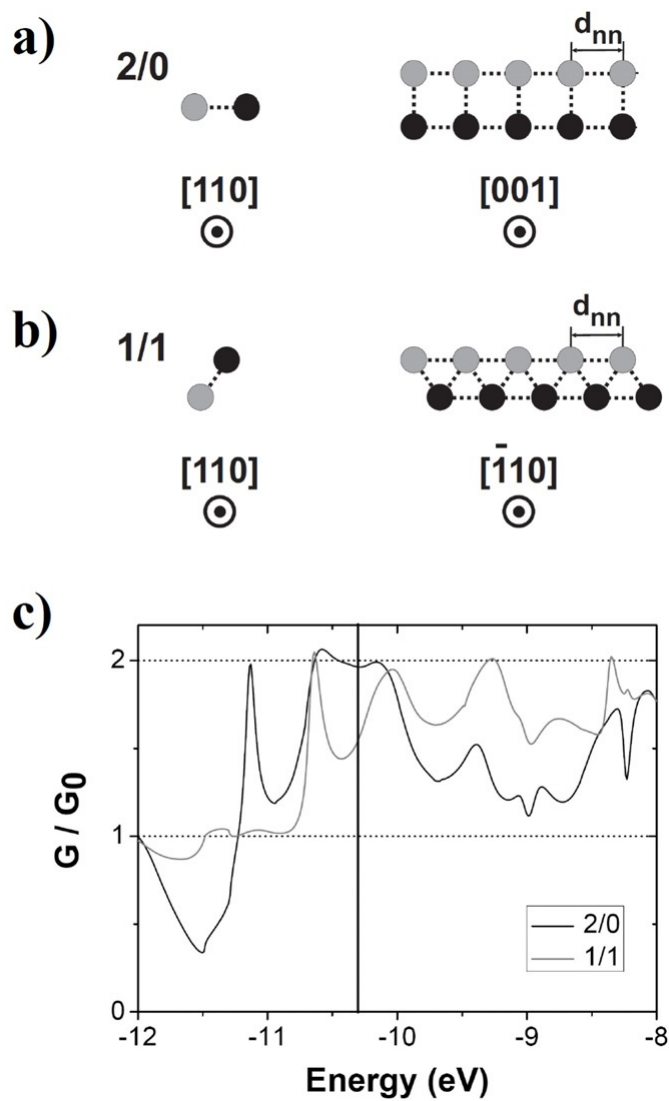


Figura 4.15: (a) e (b) Estruturas de nanofios na direção $[110]$ que apresentam condutância em torno de $2G_0$. A condutância deve ser observada ao redor do nível de Fermi indicada pela linha vertical.

Estabilidade de nanofios formados por espécies atômicas diferentes

Abordamos no capítulo anterior a formação e cálculo de condutância de nanofios puros de ouro. Neste capítulo damos um passo adiante nesta investigação ao incluir uma liga, ouro-prata. Estudos recentes do grupo do Professor Ugarte e investigados pelo, ainda, doutorando Fernando Sato mostram um comportamento “não convencional” na formação de cadeias atômicas lineares (LACs) quando esticamos uma liga ouro-prata. Resultados destes experimentos e simulações por dinâmica molecular com segundos momentos, mostram que a região do cluster próxima a LAC, formada no processo de estiramento, sofre um enriquecimento de ouro.

Este trabalho tem recebido grande destaque na comunidade acadêmica ao tratar do fato de quando uma *liga* não é mais uma liga.

Aqui buscamos avançar neste estudo, estendendo o entendimento do porquê desta observação

e ampliando um conceito conhecido na literatura por *string tension* desenvolvido pelo Professor Tossati.

5.1 Introdução: Quando uma liga não é mais uma liga

Do ponto de vista experimental duas técnicas tem sido usadas para a investigação dos nanofios: quebra mecânica de junções (MCJB) (28, 49, 50) e microscópio eletrônico *in situ* de alta resolução (HRTEM)(28–30, 51–53), ambos descritos no Capítulo 2.

Desde 1997 estas técnicas tem revelado a existência das mais espetaculares estruturas tais como o menor nanotubo metálico com seção transversal reta (54), nanofios helicoidais (55), nanotubos de camada simples (38, 56) e o mais fino nanofio, a LAC (29).

Entretanto em todos estes experimentos não é possível ter controle sobre as estruturas que serão visualizadas *a priori*. Desta maneira, um primeiro passo para, por exemplo, construção de nanodispositivos, é a implementação de ferramentas teóricas que ajudem a prever e controlar a estabilidade de nanofios com específico arranjo atômico requerido.

Experimentalmente a estabilidade destas nanoestruturas é inferida a partir de uma estatística relacionada ao número de estruturas observadas no HRTEM e nos períodos presentes nos histogramas de condutância obtidos nos experimentos de MCJB. E estas análises experimentais indicam a existência de nanofios estáveis para metais alcalinos e nobres.

Do ponto de vista teórico, para estudar nanofios e LACs, diversos modelos têm sido aplicados, desde atomísticos, contínuos e mistos, até os baseados em primeiros princípios. Estas simulações vem proporcionando diversos avanços no entendimento da formação de diversas nanoestruturas a medida que simulam as condições específicas para a sua formação, como orientação cristalográfica, temperatura, velocidade de puxamento, entre outras. Muitas dessas simulações têm sido realizadas

a partir do estiramento de um cluster e então observando as estruturas resultantes. Este método tende a reproduzir o mesmo procedimento realizado experimentalmente. Outro método teórico que tem sido aplicado é a busca de estruturas energeticamente favoráveis e sua relação com o experimento.

Com um método de busca de estruturas energeticamente favoráveis, Tossati e outros tem mostrado que as pontas, especificamente para o ouro, tem papel fundamental na estabilidade das LACs e desenvolveu uma variável termodinâmica, *string tension*, que ajuda a predizer qual nanofio será o mais estável dentre as geometrias propostas.

Entretanto, esta capacidade tem sido aplicada apenas a materiais puros. Novos experimentos, contudo, tem envolvido ligas (57), visto que, para aplicações industriais, a dopagem é frequentemente necessária para melhorar as propriedades elétricas e mecânicas. Desta maneira, são necessárias ferramentas teóricas que ajudem a buscar a mais estável composição do nanofio formado a partir do estiramento de uma determinada composição do cluster que será estirado.

Um caso específico deste tipo de experimento tem sido realizado pelo grupo do Prof. Ugarte. Neste experimentos foi constatado um efeito muito interessante e inesperado: um enriquecimento de ouro nos estágios finais do estiramento de uma liga de ouro e prata, mesmo que o cluster tenha uma grande concentração de prata (80%). Apesar de estudos com simulação já terem sido realizados e, com sucesso, simularem este resultado, uma descrição mais simples e uma explicação detalhada ainda carece.

Devido a isso, implementamos a generalização do *string tension*, conectando propriedades termodinâmicas e geométricas envolvendo LACs compostas por diferentes espécies atômicas. A partir desta metodologia poderemos predizer, para uma específica concentração do cluster, qual seria a LAC formada no estiramento do nanofio.

5.2 Metodologia: Uma extensão da string tension para ligas

Para este estudo consideramos uma cadeia atômica linear infinita com quatro átomos em uma supercélula. A supercélula foi construída com largura perpendicular suficiente para remover a interação entre as LACs. As estruturas estudadas estão representadas na Figura 5.1.

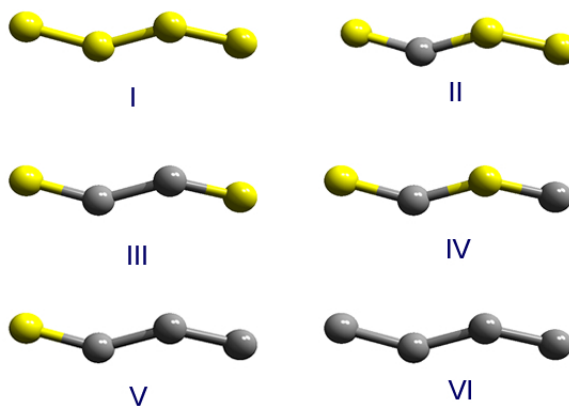


Figura 5.1: Estruturas estudadas. Esferas amarelas indicam átomos de ouro e as cinzas, prata.

Com o intuito de simular as diferentes estruturas formadas durante o processo de estiramento, nós mantivemos fixo a supercélula para a otimização de geometria e então, utilizando esta geometria otimizada, aumentamos o tamanho da LAC em 0.05 \AA , gerando desta maneira a nova estrutura a ser otimizada. Os cálculos foram realizados para estruturas com tamanho de 6.00 \AA até a quebra.

Todos os cálculos foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) implementada no código computacional Siesta (58, 59). As simulações foram feitas dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) usando a parametrização Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para troca e correlação (60). Pseudopotenciais que conservam a norma (61) foram utilizados. A integração na zona de Brillouin foi realizada usando o método *k-points* (62) grid $1 \times 1 \times 30$ e $10 \times 10 \times 10$

para o fio e cluster respectivamente. Com o intuito de confeccionar uma seção sucinta, detalhes sobre a Teoria do Funcional da Densidade não serão abordados aqui, uma vez também que este é um material extensamente discutido na literatura. As bases desta teoria foram alvo de estudo no doutoramento sanduíche do estudante na Universidade de Cambridge sob a supervisão do Prof. Dr. Emílio Artacho.

Para estimar a estabilidade do nanofio nós implementamos uma generalização da análise do *string tension* para nanofios formados por diferentes espécies atômicas. Neste sentido Ω , que descreve a generalização da *string tension*, a qual o fio suspenso entre duas pontas procura minimizar, pode ser escrito:

$$\Omega = E_{LAC} - n_{Au}\mu_{Au} - n_{Ag}\mu_{Ag} - F \times L \quad (5.1)$$

, onde n_{Au} and n_{Ag} , representam o número de átomos de ouro e prata (ou outra espécie), L é o tamanho da LAC, F é a força a qual a LAC está sendo submetida e μ_{Au} e μ_{Ag} são os potenciais químicos do ouro e da prata (ou outra espécie), respectivamente.

Se definirmos $n = n_{Au} + n_{Ag}$ e $\Delta n = n_{Au} - n_{Ag}$, nós obtemos:

$$n_{Au} = \frac{1}{2}(n + \Delta n) \quad n_{Ag} = \frac{1}{2}(n - \Delta n) \quad (5.2)$$

e

$$\begin{aligned} n_{Au}\mu_{Au} + n_{Ag}\mu_{Ag} &= \frac{1}{2}(n + \Delta n)\mu_{Au} + \frac{1}{2}(n - \Delta n)\mu_{Ag} = \\ &= \frac{1}{2}n(\mu_{Au} + \mu_{Ag}) + \frac{1}{2}\Delta n(\mu_{Au} - \mu_{Ag}) = \\ &= n\bar{\mu} + \Delta n\frac{1}{2}\Delta\mu \end{aligned}$$

Desse jeito:

$$\Omega = E_{LAC} - n\bar{\mu} - \frac{1}{2}\Delta n\Delta\mu - F \times L \quad (5.3)$$

Como iremos comparar LACs que tem um número igual de átomos e mesmo tamanho, podemos

reescrever:

$$\Omega = E_{LAC} - \frac{1}{2} \Delta n \Delta \mu \quad (5.4)$$

Os potenciais químicos serão calculados:

$$\Delta \mu = \langle E(n+1, m) - E(n, m+1) \rangle \quad (5.5)$$

onde n e m são relacionados ao número de ouro e prata (ou outra espécie atômica), respectivamente.

Para simular os potenciais químicos nós consideramos uma média sobre 10 diferentes clusters formados por ouro e prata (cobre poderá ser também considerado) com 32 átomos com a mesma concentração dos constituintes. Após a otimização de geometria deste cluster, um átomo de ouro foi trocado por um de prata e a diferença de energia considerada o potencial químico. As seguintes concentrações de prata no cluster foram consideradas: 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100%.

5.3 Resultados: Enriquecimento de ouro no estiramento de liga ouro-prata

Nossos resultados mostram que, em geral, as LACs compostas por ouro e prata podem ser mais longas que as LACs compostas somente por ouro ou prata. É interessante perceber que a forma linear não é a mais estável para nenhum dos casos estudados.

Apresentamos na Figura 5.2 os potenciais químicos calculados para diferentes concentrações. A Figura 5.2 mostra que a dependência do potencial químico com a concentração é aproximadamente linear.

Ω versus tamanho da LAC para cada composição do cluster está apresentada na Figura 5.3. Para pequenas concentrações de prata a estrutura, I é a mais estável dentre as geometrias zig-zags (tamanho da LAC 9.2Å). Nesta composição é possível perceber claramente a segregação dos átomos

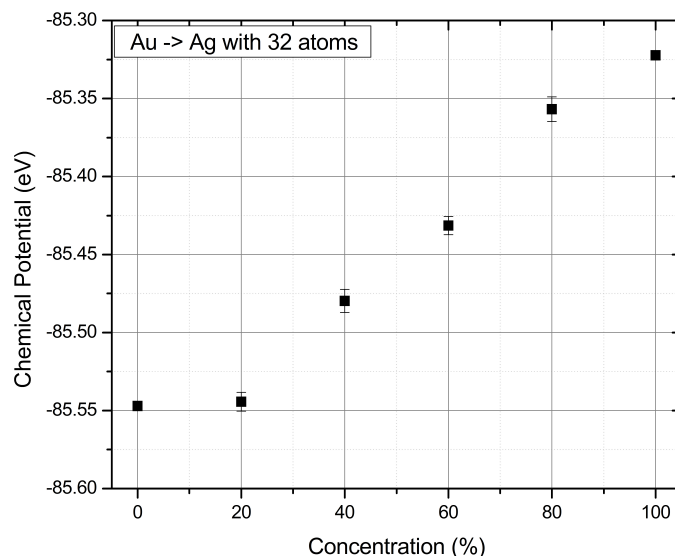


Figura 5.2: Potencial químico para ligas formadas por ouro e prata. A porcentagem é relacionada ao número de átomos de prata.

de prata, quando a LAC está sendo estirada. A estrutura III tem o menor ω para tamanhos menores da LAC e isso é completamente alterado a medida que a LAC é estirada.

Para outras concentrações, o mínimo em ω ocorre para a liga número IV (onde ouro e prata estão dispostas alternadamente). Isto está em muito bom acordo com Bettini et al (57). Em excelente acordo com estes dados está o resultado que mostra que as LACs formadas por uma mistura de prata e ouro se destacam mesmo quando estas advêm de um cluster com baixa concentração de ouro (20%). Neste caso, o mínimo em ω ocorre para a disposição alternada de ouro e prata (LAC número IV). O enriquecimento de ouro nos estágios finais do estiramento do nanofio pode ainda ser verificado quando consideramos a segunda estrutura com menor ω . Neste caso ainda para altas concentrações, o segundo menor ω é para a LAC formada por três átomos de ouro e um átomo de prata. Estes resultados estão em bom acordo com os dados experimentais.

Um artigo referente a este capítulo foi confeccionado e está em anexo referente a esta seção.

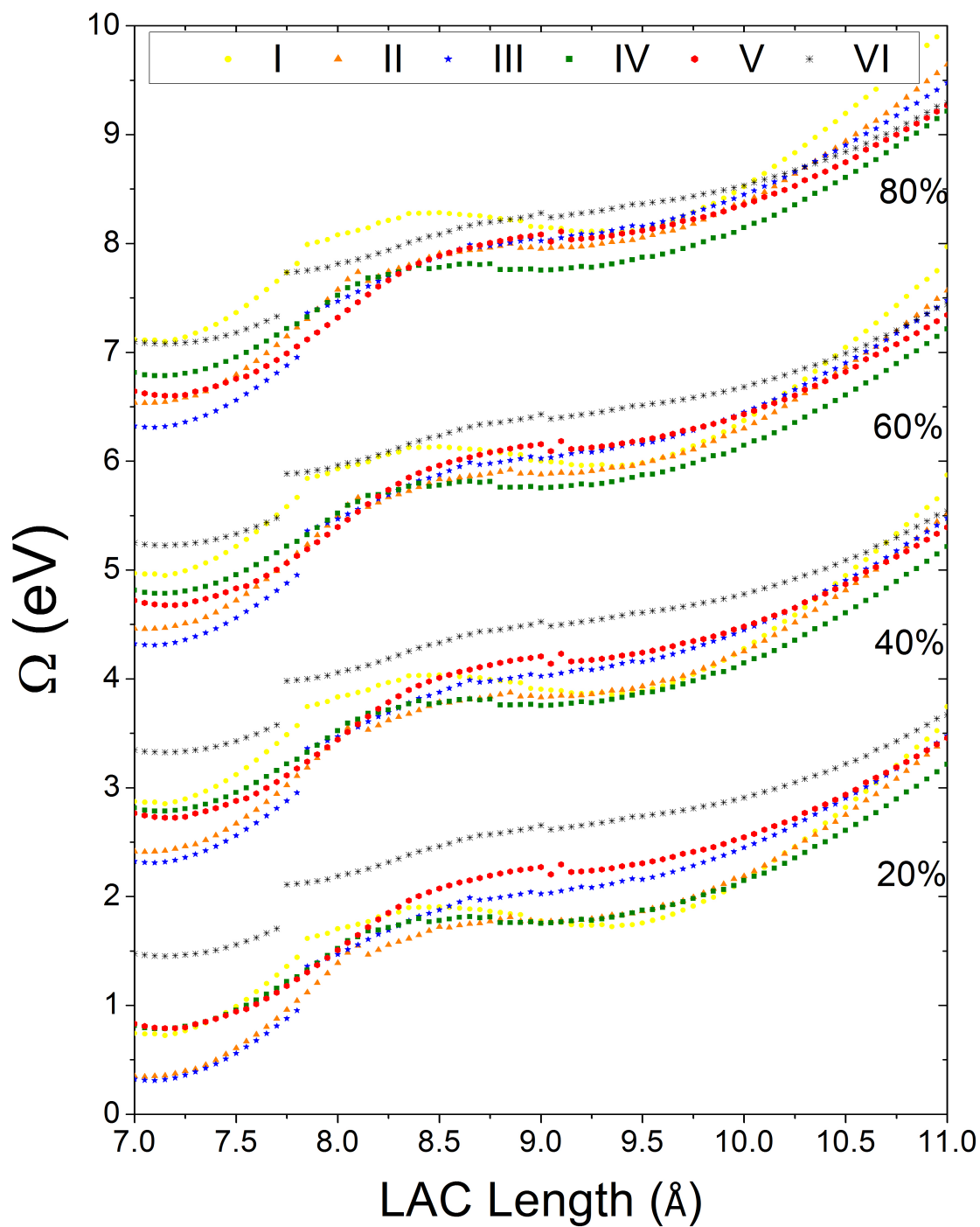


Figura 5.3: Omega versus tamanho da LAC para diferentes composições do cluster. A Energia Total do cluster de ouro foi tida como referência. LAC I está em amarelo, II em laranja, III em azul, IV em verde, V em vermelho e VI em preto.

Nanotubo de prata com seção transversal quadrada

O estiramento de nanoestruturas, como apresentado anteriormente em experimentos de HR-TEM, tem permitido a formação das mais espetaculares estruturas tais como as cadeias atômicas suspensas (LACs) e nanofios com helicidade (55). Algumas delas jamais idealizadas teoricamente.

Uma dessas estruturas, foi descoberta pelo grupo do Professor Daniel Ugarte e corresponde a um nanotubo de prata com seção transversal quadrada formada durante o alongamento de junções de prata (como apresentado na Figura 6.1). O caráter oco desta estrutura é mostrada experimentalmente a partir da flutuação estrutural de seus dois planos, diferentes, de 4 átomos (Figura 6.2)

Estudos teóricos de dinâmica molecular, realizados pelo Professor Doutor Fernando Sato, conseguiram reproduzir, teoricamente, a formação espontânea desta estrutura e apresentaram que isso

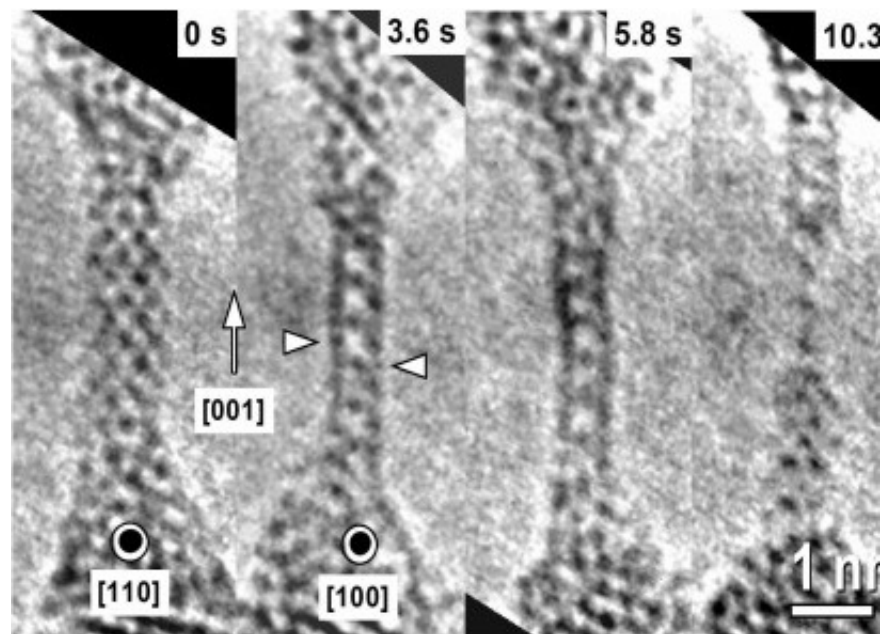


Figura 6.1: Estiramento de um nanofio de prata ao longo do eixo [001]. Formação do nanotubo de prata durante os 5.6s. O nanofio forma então uma cadeia atômica 10.3s antes da quebra. Posições atômicas aparecem em preto. (Retirado de (44))

somente é possível para uma relação bastante específica de tamanho e tensão aplicada durante o alongamento (ver Figura 6.3 e referência (1)). Devido a isso, apesar de anos de investigação deste tipo de estruturas, somente agora esse arranjo atômico foi observado.

Essa descoberta teve grande impacto na comunidade científica por inaugurar uma nova classe de materiais não cristalográficos, sendo destacada na *Nature Nanotechnology* (63), uma das mais importantes revistas científicas da área. Apesar disso, algumas questões ainda precisavam ser esclarecidas. A primeira delas é, se a presença de contaminantes seria essencial para a formação deste tubo. A segunda é referente às propriedades eletrônicas deste tubo, sobretudo o cálculo de condutância.

Desta maneira, com o intuito de esclarecer essas questões, apresentamos a seguir um breve resumo da estrutura, e artigo a respeito publicado na *Physical Review Letters* (64), com as simulações

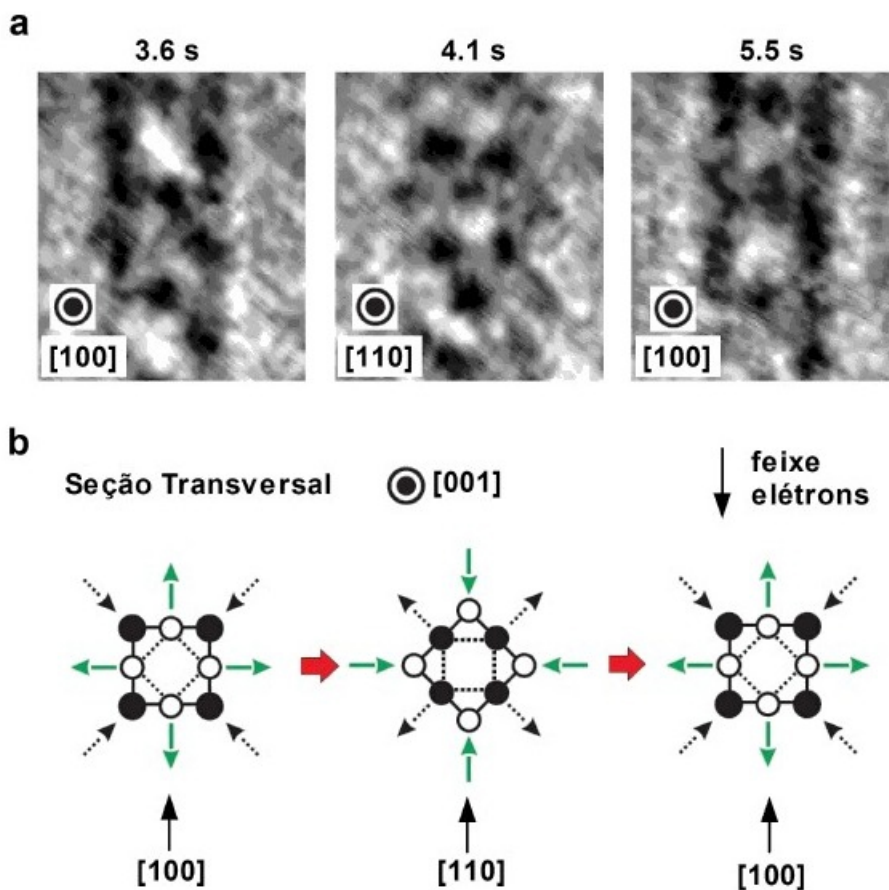


Figura 6.2: (a) Visão do nanofio de prata sendo estirado revelando a oscilação entre os padrões do tipo ‘bamboo’ e hexagonal. (b) Seção transversal do nanofio tubular, de acordo com as imagens HRTEM (o feixe de elétrons do microscópio é considerado na direção vertical). A flutuação estrutural é atribuída ao movimento radial dos átomos de prata no nanofio tubular (um plano contrai, enquanto o outro expande), e é visível nas imagens de HRTEM como uma rotação do nanofio (Retirado de (63)).

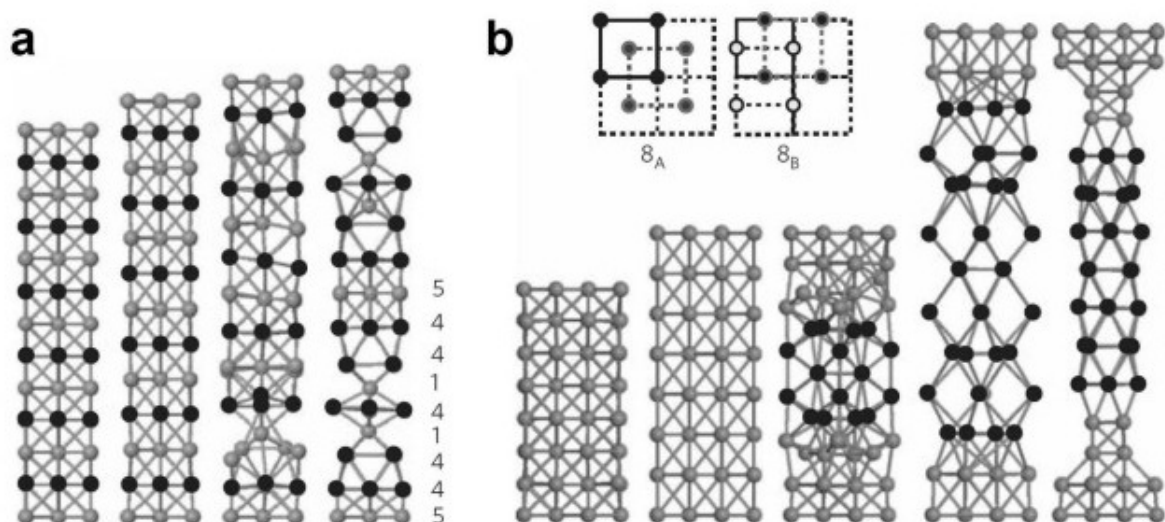


Figura 6.3: Simulação para formação do nanotubo de prata (a) Estágios de deformação de um nanofio do tipo FCC sob baixa tensão. (b) Nanofio tipo FCC formado por dois planos contendo 8 átomos cada e; alongamento que geram nanofios de prata com estrutura tubular. Planos contendo 4 átomos estão representados por discos pretos. (Retirado de (63))

sobre o efeito dos contaminantes e cálculo de condutância.

6.1 Impurezas e estabilidade

Realizamos estudos teóricos *ab initio* implementadas no código computacional Siesta ¹ conforme referência (64).

As espécies estudadas foram os contaminantes mais abundantes na câmara de HRTEM, onde estes nanotubos eram gerados. As três configurações apresentadas na Figura 6.4 foram utilizadas neste estudo. Na primeira, Figura 6.4(a), as impurezas ocupam todas as vacâncias. Na segunda, Figura 6.4(b), a impureza está em uma vacância e finalmente na terceira situação, Figura 6.4(c), a impureza está localizada fora da estrutura.

¹Este código computacional foi alvo de estudo por parte do doutorando no estágio na Universidade de Cambridge, sob supervisão de um dos autores do código, o Prof. Dr. Emílio Artacho.

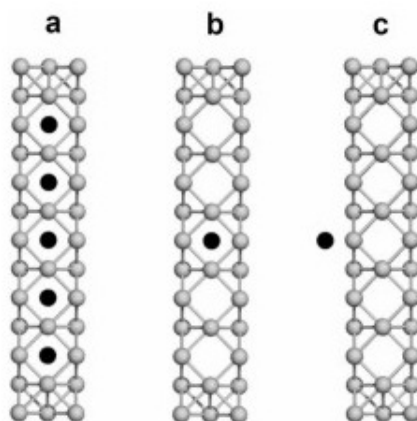


Figura 6.4: Configurações para os contaminantes estudadas para o tubo de prata na direção $[100]$ (a) ocupando todas as vacâncias (b) uma única vacância e em (c) fora do tubo. (Retirado de (44))

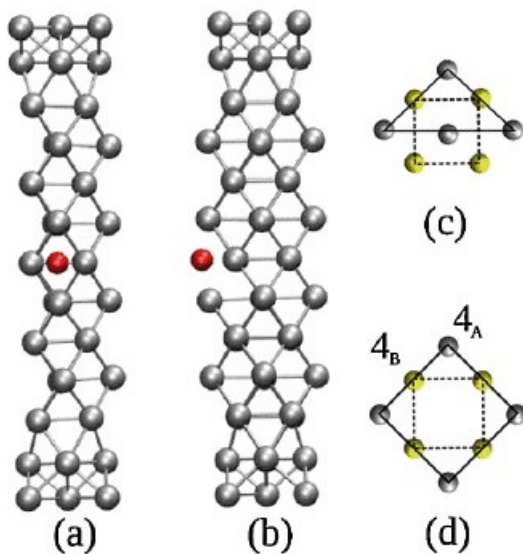


Figura 6.5: Visões (a) Frontal ($[100]$) e (b) rotacionado 90° ($[010]$) da estrutura alongada do nanotubo de prata. As seções transversais esperadas para o arranjo atômico tubular estão apresentados em (c) e (d). (Retirado de (64))

Nossos resultados mostram que a inclusão das impurezas, no interior do tubo, provoca o colapso da estrutura. Esta mesma conclusão é obtida para os casos da Figura 6.4 (b) e (c).

Um caso a ser destacado é quando um átomo de oxigênio se encontra na situação da Figura 6.4(c) (fora da estrutura do tubo). Neste caso a geometria do tubo é modificada e aparenta ter sido

girada ao redor do eixo de alongamento (44). Entretanto, não há a formação da estrutura tubular, mas apenas um padrão de projeção do tipo hexagonal achatado (conforme Figura 6.5). Essa nova configuração é formada por uma disposição triangular (Figura 6.5(d)), onde há um empilhamento de planos atômicos de 4 átomos dispostos na forma quadrada típica do tubo (Figura 6.5(c)).

Isso nos permite afirmar que a rugosidade é um efeito gerado intrinsecamente pelo relaxamento estrutural, induzida pelas vacâncias (44). As modificações estruturais promovidas pelo acoplamento do oxigênio em uma faceta perpendicular à direção de observação do tubo poderiam ser interpretadas como rotações aparentes. Contudo, esse tipo de geometria nunca foi observado nos experimentos de HRTEM, o que nos leva a concluir que as flutuações estruturais não estão associadas à influência de átomos de oxigênio.

6.2 Condutância

O cálculo de condutância de uma estrutura completamente isolada como um tubo exótico de prata, como esse, é uma tarefa complicada e repleta de desafios como os relativos ao desenho das pontas, relaxamento ou não das geometrias para o cálculo, dentre outras. Contudo, como apresentamos para o ouro, aqui também, consideramos a sequência de geometrias que antecedem a estrutura para a qual queremos obter o valor da condutância, o que está em acordo com o sugerido por Cheng e outros (65). Assim, calculamos a condutância de cada uma dessas estruturas intermediárias e, comparando essa sequência com as curvas de condutância dos experimentos de MCBJ, podemos ter uma maior confiança no valor obtido para a estrutura final, em nosso caso, para o tubo com seção quadrada de prata.

Para ser coerente com isso, uma vez que nem todas as estruturas são obtidas por meio de cálculos sofisticados *ab initio*, como é o caso do Siesta, nós consideramos principalmente (ver artigo em Anexo) uma realização geométrica do tubo de prata. É importante ressaltar que o cálculo

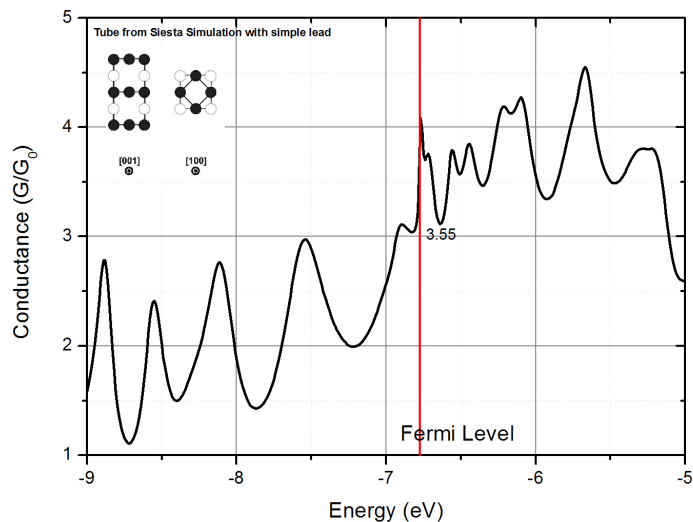


Figura 6.6: Condutância teórica para nanotubo de prata com seção transversal quadrada. Geometria do tubo obtida por cálculos *ab initio* e com o mesmo lead da referência (64)

de condutância, como a medida experimental, tem um desvio de aproximadamente $0.4G_0$. Desta maneira, não se torna um ponto neurálgico a consideração da mesma estrutura obtida pelos cálculos *ab initio*.

Portanto, utilizando um ‘lead’ bastante simples e com uma realização puramente geométrica obtivemos, via metodologia descrita anteriormente baseada em Huckel estendido, o valor de condutância para o tubo de prata (como pode ser visto na Figura 5 da referência (64)).

Apresentamos nas Figuras 6.6 e 6.7, o valor da condutância utilizando a geometria obtida pelo cálculo *ab initio* e considerando o mesmo simples ‘lead’ do artigo publicado (64) e um ‘lead’ mais sofisticado, baseado no modelo Wulf², respectivamente.

Esses foram os primeiros cálculos de condutância para essa estrutura. As discussões realizadas nestes estudos ajudaram a elucidar alguns criticismos sobre essa nova estrutura, como o papel das

²Maiores detalhes sobre a construção deste ‘lead’ serão apresentados na seção seguinte contendo todas as estruturas observadas em experimentos HRTEM para junções de prata.

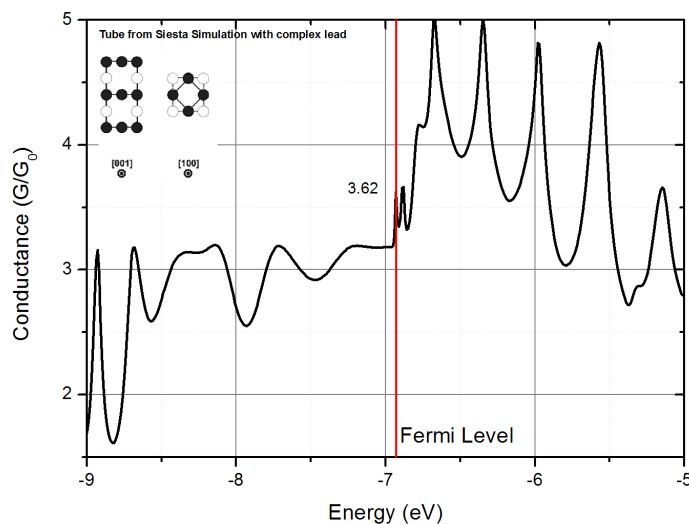


Figura 6.7: Condutância teórica para nanotubo de prata com seção transversal quadrada. Geometria do tubo obtida por cálculos *ab initio* e com o mesmo ‘lead’ construída utilizando modelo de Wulf.

impurezas na estabilidade do tubo; e o cálculo do transporte representou um importante passo para a caracterização destes tubos vazios em experimentos MCBJ.

6.3 Perspectivas

O estudo dos nanotubos de prata com seção transversal quadrada tem tido destaque desde seu descobrimento por Lagos et al. em diversos artigos. Destacamos aqui, além do publicado este ano pelo doutorando na *Physical Review Letters* (PRL) (64), o artigo de Yang et al. (66) publicado na *Journal of Applied Physics* (APL) com respeito às propriedades vibracionais desta nova estrutura. Medida essa, como a de condutância, que pode facilmente ser confrontada com futuros experimentos para diferenciar um tubo, de um nanofio de prata.

Contudo, algumas perguntas ainda restam sobre essas estruturas e que estão sendo alvo de estudo por parte de nosso grupo. Uma dessas questões é se esse tipo de estrutura poderia existir

para outros metais como o ouro e o cobre.

Correlação entre arranjo atômico e condutância para nanofios de prata

Experimentos de HRTEM para junções de prata têm sido realizados, em duas temperaturas distintas, pelo grupo do Professor Daniel Ugarte, particularmente pelo, então, doutorando Maureen Lagos. Como apresentamos no capítulo anterior, a observação de um nanofio [100], cujo arranjo atômico apresenta morfologia de tarugo e formato tubular, foi possível tanto em $150K$ como em $300K$.

Essa nova estrutura foi detalhada no capítulo anterior e pode ser também compreendida de forma resumida na Figura 7.1. A morfologia desta nova estrutura, contudo, não representa o padrão verificado para as outras direções de alongação, as quais apresentam a morfologia de contatos bipiramidais. Esse contraste pode ser melhor verificado na Figura 7.2, que apresenta as imagens HRTEM destes nanofios nas únicas três direções cristalográficas observadas para nanofios de prata ([111], [110] e [100]), nas duas temperaturas estudadas ($150K$ e $300K$).

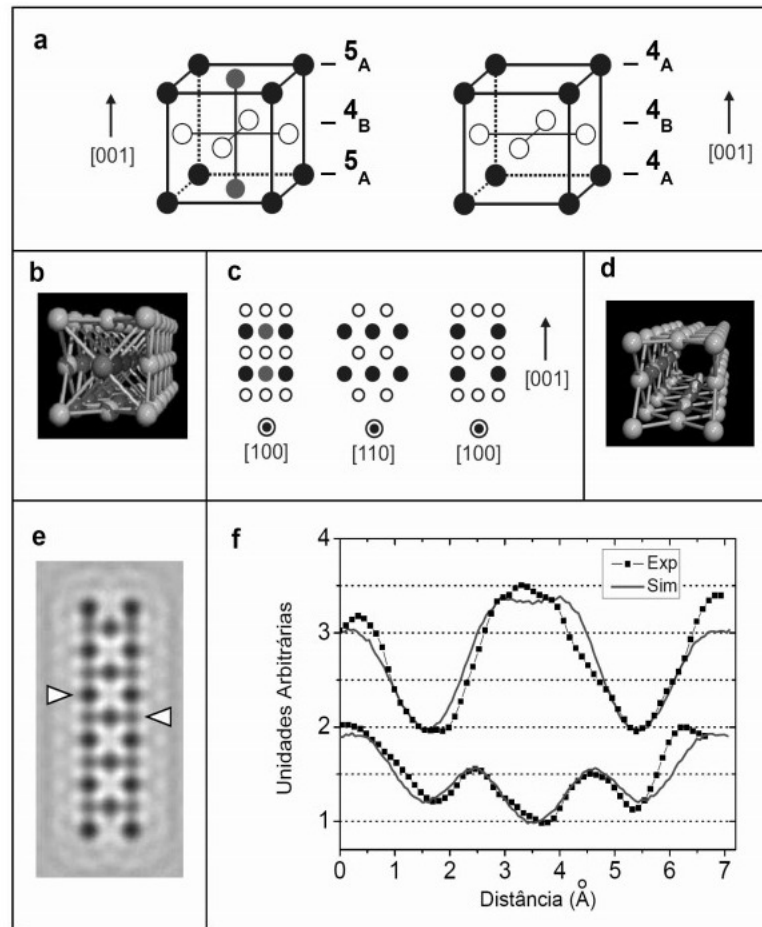


Figura 7.1: Nanofios na direção $[100]$ a) Célula unitária FCC, seguida de célula FCC sem os átomos do centro da face $[001]$. (b) e (d) Esquemas 3D destas duas estruturas. (c) Da esquerda para a direita: padrões de contraste das imagens esperado quando um nanofio FCC de largura a é projetado ao longo das direções $[110]$ e $[100]$, respectivamente. Na sequência, o padrão esperado para o tubo de largura a é projetado ao longo da direção $[100]$. (e) Imagem simulada de intensidade experimental para duas diferentes posições, indicadas pelas setas. (f) Comparação entre os perfis de intensidade da imagem simulada e experimental para as duas diferentes posições indicadas por setas. (Retirado de (44))

De um modo geral, Lagos et al. mostra que nanofios na direção $[100]$ apresenta contatos piramidais e tendem a formar contatos atômicos. Já em nanofios $[111]$, há a verificação de contatos piramidais que tendem a se quebrar abruptamente. Poucos casos de cadeias atômicas foram observadas nesta direção.

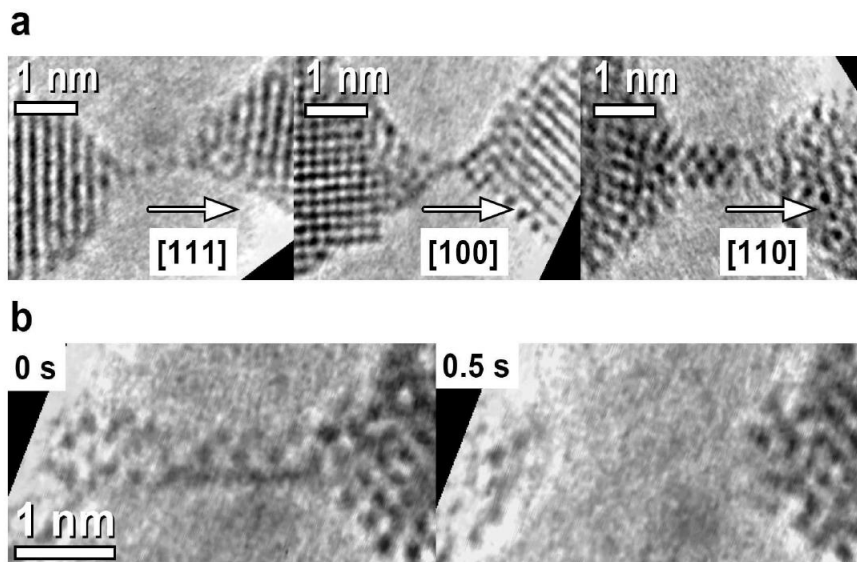


Figura 7.2: Imagens de HRTEM para (a) nanofios de prata sendo alongados as três direções cristalográficas observadas em $300K$. (b) nanotubo de prata ($0s$) e sua quebra ($0.5s$).

Concentraremos assim, neste capítulo, no estudo dessas outras estruturas obtidas em experimentos de HRTEM para junções de prata. Especificamente nos atentaremos em correlacionar essas estruturas aos padrões de condutância encontrados nos experimentos de MCBJ.

7.1 Medidas de condutância em nanofios de prata

Apresentamos na Figura 7.3, as curvas típicas de condutância, obtidas em experimentos MCBJ, pelo, então, doutorando Maureen do grupo do Professor Ugarte, para nanofios de prata deformados mecanicamente. Como para o ouro, essas curvas apresentam patamares espaçados por saltos abruptos.

Repetidas 500 vezes para cada uma das temperaturas, essas curvas então são reunidas para a confecção de um histograma global de condutância, como apresentado na Figura 7.4.

Por meio destes histogramas pudemos verificar mudanças significativas na condutância para fios deformados a $150K$ e $300K$. A primeira delas é um leve aumento do pico $1G_0$, em relação aos

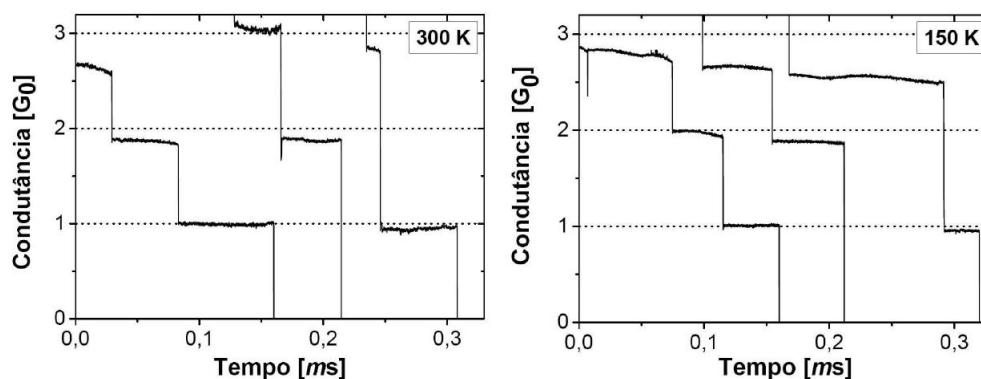


Figura 7.3: Condutância em função do tempo para nanofios de prata em $300K$ e $150K$, apresentando caráter discreto com patamares de condutância separados por saltos abruptos (Retirado de (44))

outros, em $150K$. A segunda delas é a formação de dois picos estreitos em 1.8 e $2.7G_0$. Por fim é importante destacar a redução significativa, a $150K$, do pico situado em $2.5G_0$ obtido a $300K$.

O primeiro fato, do aumento do pico $1G_0$, pode ser interpretado como um aumento na formação de cadeias atômicas lineares (LACs) a baixas temperaturas. Fato semelhante ao ocorrido para o ouro na direção cristalográfica $[110]$. A formação de LACs a partir do estiramento dos nanotubos de prata, nesta temperatura, também contribuem para esse aumento.

Já no que se refere ao segundo, o aparecimento desses novos picos deve estar associados à formação de novos arranjos atômicos, o que não foi observado em experimentos de HRTEM. Apresentamos, desta maneira, na seção seguinte, algumas propostas de quais poderiam ser essas novas estruturas formadas durante o processo de deformação mecânica.

7.2 Correlação entre estrutura e condutância

O estudo com nanofios de prata, obtidos a partir do estiramento mecânico, tem sido realizado, dentre outros, pelo grupo do Prof. Daniel Ugarte em temperatura ambiente. Em $300K$, os histogramas globais de condutância apresentam dois picos proeminentes em torno de 1 e $2.5G_0$. Estudos

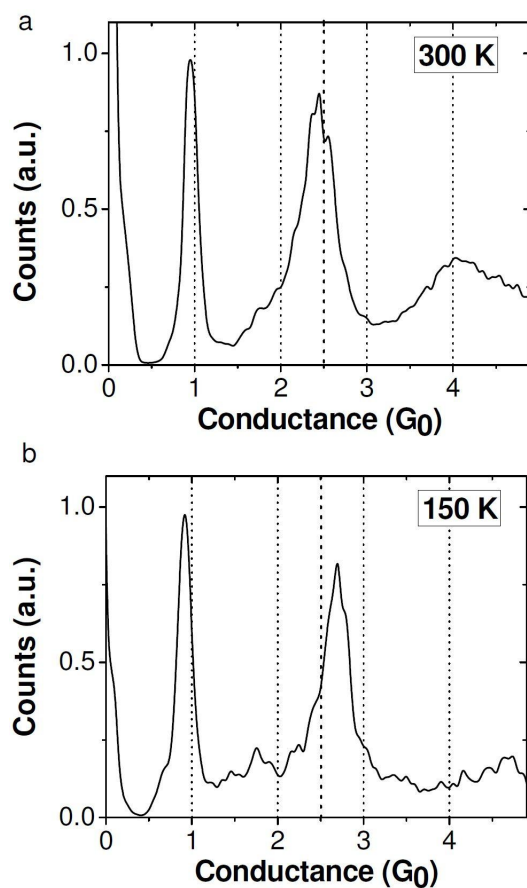


Figura 7.4: Histogramas globais de condutância obtidos a partir de 500 curvas medidas a $300K$ (a) e $150K$ (b). Ambos os histogramas foram normalizados em relação ao pico de $1G_0$; linhas pontilhadas indicam condutâncias que são múltiplos de G_0 e a linha tracejada indicam um valor de condutância de $2.5G_0$. Note que um pico proeminente aparece em $\approx 2.4G_0$ em (a), sendo deslocado para $\approx 2.7G_0$ em (b).

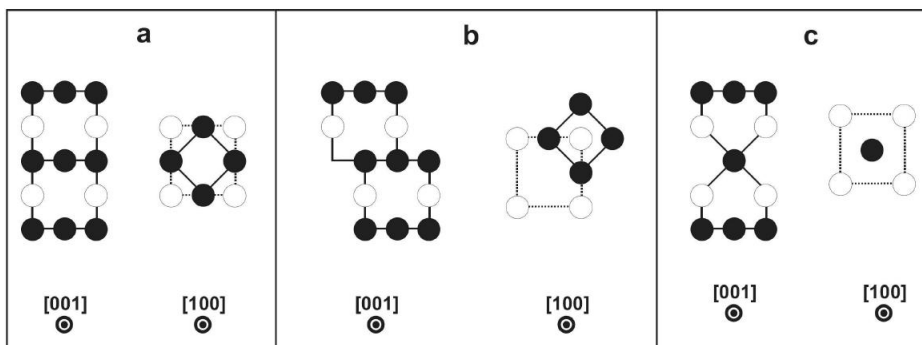


Figura 7.5: Arranjos atômicos associados à evolução estrutural do nanotubo de prata (a) Vista lateral e seção transversal do esquema referente ao tubo. (b) Nanotubo cisalhado. Nota-se que a seção transversal é significativamente reduzida. (c) Formação do contato atômico gerado a partir do nanotubo.

anteriores mostraram que este pico de $2.5G_0$ poderia ser gerado por um nanofio deformado ao longo da direção [110]. Esta estrutura seria formada por um arranjo atômico cuja seção transversal é triangular (67).

Novos estudos a baixas temperaturas mostram que os dois picos mais proeminentes ocorrem em torno de 1 e $\approx 2.7G_0$, além de um pequeno pico em $1.8G_0$. O pico de $2.7G_0$ não poderia ser considerado como uma evolução do pico de $2.5G_0$, visto que qualquer defeito reduziria o valor da condutância. Desta maneira é possível concluir que o pico de $2.7G_0$ está associado à formação de uma estrutura energeticamente favorável. Uma nova sequência de arranjo atômico assim deve estar sendo gerada durante o processo de estiramento mecânico em $150K$.

Análises das imagens de HRTEM mostram que a formação de nanofios de prata ao longo da direção [100] é muito frequente, principalmente com morfologias tubular e bi-piramidal. Uma das estruturas mais surpreendentes observadas foi a do menor nanotubo metálico, formado por prata (Figura 7.5(a)). A estrutura do tubo é formada pelo empilhamento ($4_A/4_B$) de dois planos diferentes, os quais estão indicados pelas cores preto e branco, contendo 4 átomos cada. A sequência da formação desta estrutura está apresentada na Figura 7.5. A medida que o estiramento prossegue

há a formação de uma estrutura cisalhada (Figura 7.5(b)), que apresenta uma seção transversal significativamente menor (Figura 7.5(b) - lado direito). O último estágio do processo de estiramento resulta num contato atômico.

Procedemos desta maneira o cálculo das estruturas apresentadas na Figura 7.5. O procedimento foi o mesmo introduzido por Emberly e Kirzzenow (46) e implementado em código próprio, anteriormente utilizado para os nanofios de ouro. As estruturas foram construídas geometricamente seguindo a Figura 7.5, com pontas definidas pelo modelo Wulf (Figura 7.7). Pela complexidade das estruturas e para facilitar a comunicação com os experimentais foi desenvolvida uma página web

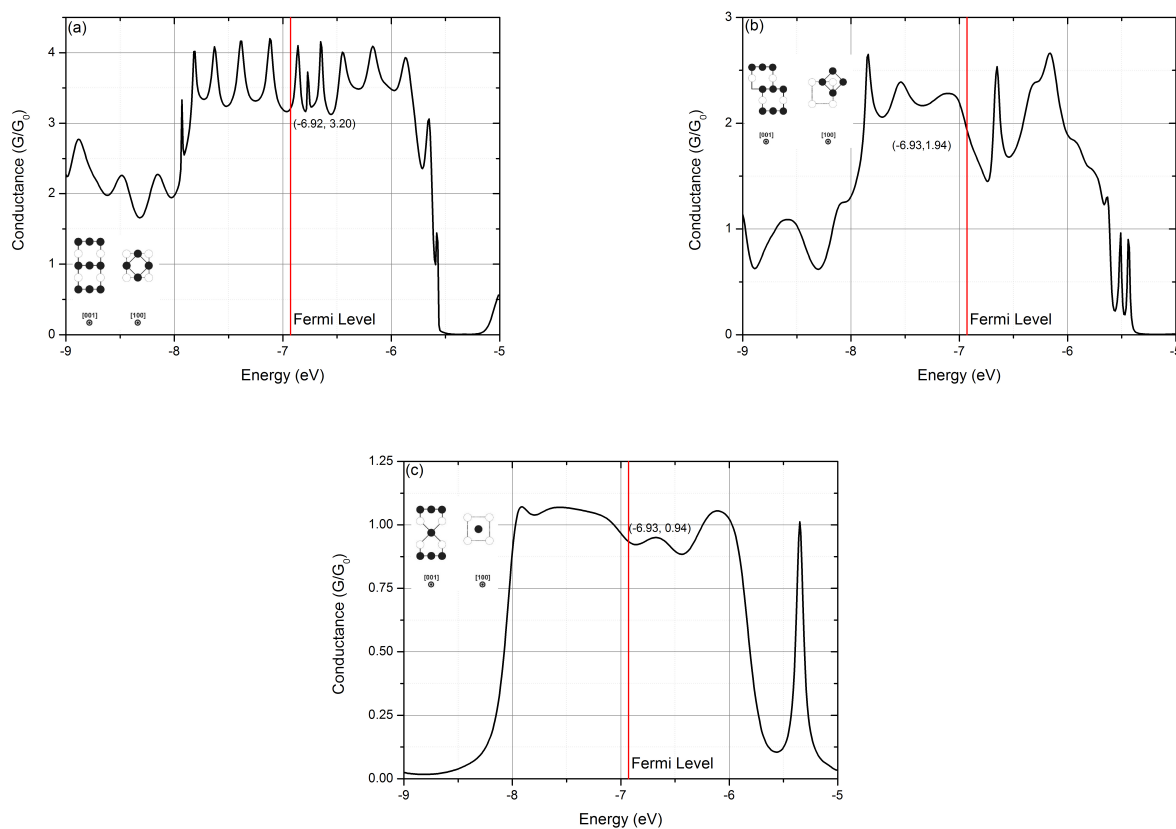


Figura 7.6: Curvas de condutância obtidas teoricamente para (a) Tubo de prata (b) Tubo cisalhado e (c) Contato. O valor da energia de Fermi e condutância estão indicados entre parêntesis.

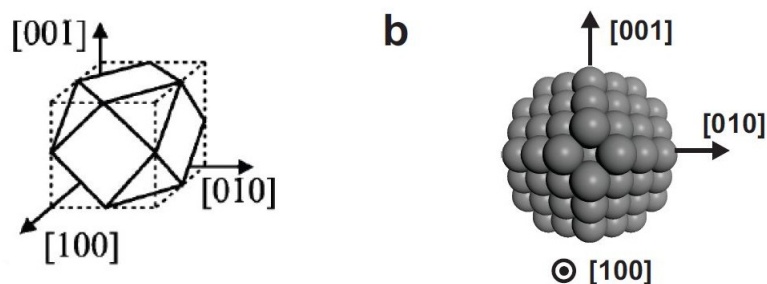


Figura 7.7: (a) Modelo de Wulff (b) Esquema 3D para ponta utilizada nos cálculos de condutância.

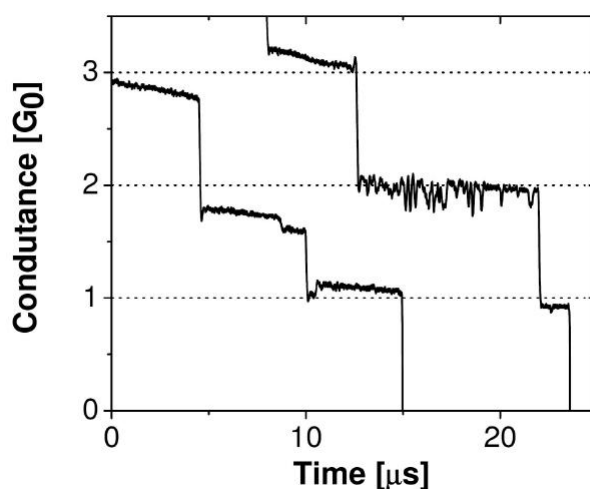


Figura 7.8: Curvas de condutância de nanofios de prata. Nota-se o aparecimento de patamares consecutivos muito próximo ao da sequência atribuída ao tubo de prata.

com as estruturas podendo ser visualizadas tridimensionalmente.

As condutâncias para esta sequência de estrutura é $3.2G_0 \rightarrow 1.9G_0 \rightarrow 0.9G_0$ como apresentado na Figura 7.6.

Esta sequência de valores de condutância foi verificada em perfis de condutância obtidas experimentalmente por experimentos de MCBJ e pode ser vista na Figura 7.8

Desta maneira foi possível correlacionar o pico de $1.8G_0$ com a estrutura do nanotubo de prata cisalhado.

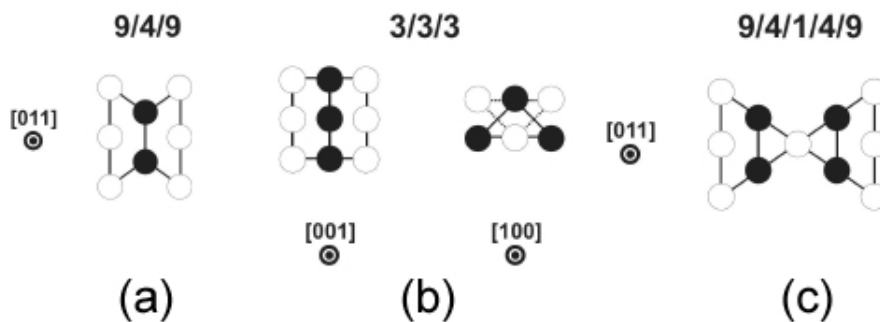


Figura 7.9: Sequência proposta para evolução de nanofios [100] (a) 9/4/9 (b) 3/3/3/ e (c) 9/4/1/4/9

Outras sequências de estruturas formadas foram então sugeridas com o intuito de correlacionarmos uma estrutura ao pico de $2.7G_0$. A sequência proposta aqui é baseada no trabalho de Rego et al. (5) para nanofios [100] de ouro e está apresentada na Figura 7.9.

A estrutura calculada por Rego et al. 9/4/9 para o ouro tem condutância de $4.5G_0$. Sabendo-se que estes nanofios apresentam contatos piramidais de facetas [111] de base quadrada, espera-se uma mudança deste valor para a prata já que a estrutura eletrônica e a morfologia das extremidades mudam. E isso é apresentado pelos valores de condutância calculados. A estrutura 9/4/9 apresenta valor de condutância ao redor de $5.0G_0$.

Assim, os valores de condutância para a sequência de estruturas propostas é $5.0G_0 \rightarrow 2.6G_0 \rightarrow 1.0G_0$, como pode ser visto na Figura 7.10.

Analisando as curvas de condutância dos experimentos de MCJB (Figura 7.11), obtemos exatamente curvas de condutância com patamares sequenciais dos valores obtidos teoricamente para as estruturas presentes na Figura 7.9.

Com isso atribuímos à estrutura 3/3/3 como sendo a referente ao pico de condutância $2.7G_0$.

É importante ressaltar que este tipo de estudo, em que há a correlação entre uma estrutura e seu valor de condutância, é muito suportado pelo fato de termos uma sequência de valores cor-

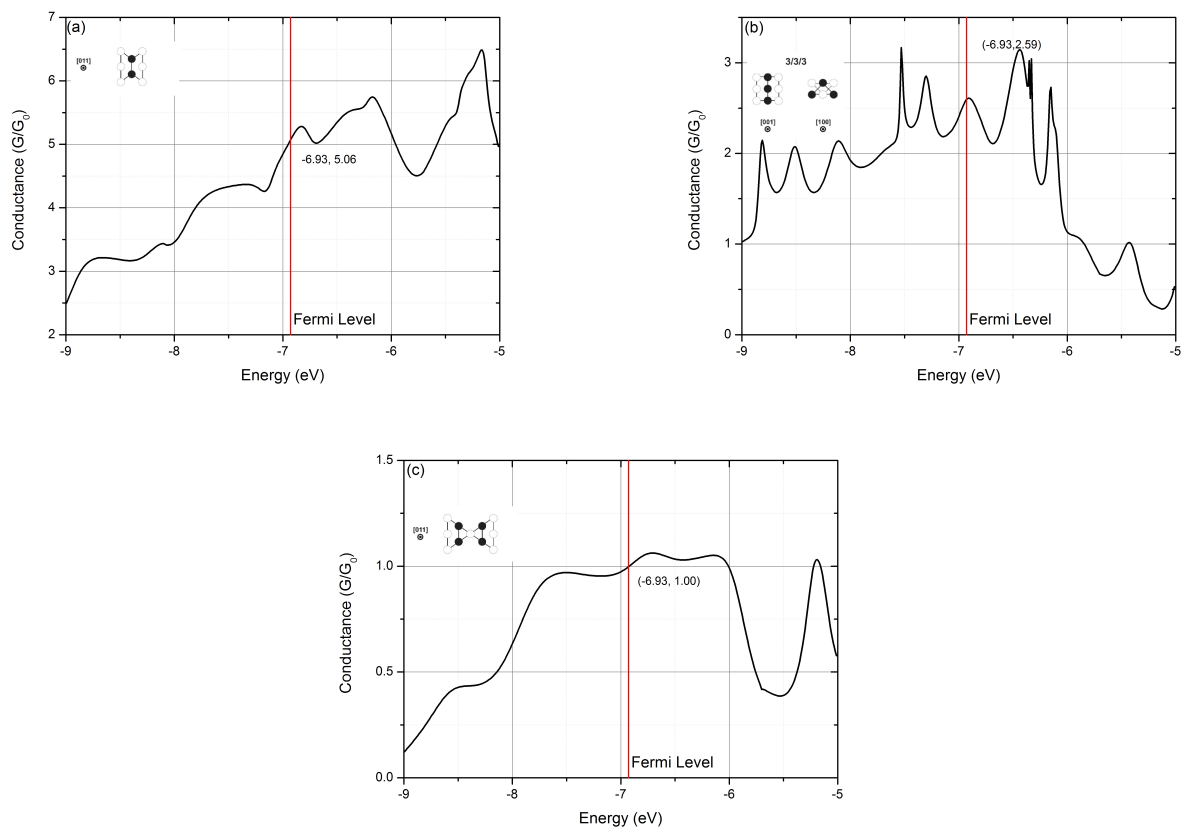


Figura 7.10: Curvas de condutância obtidas teoricamente para (a) 9/4/9 (b) 3/3/3 e (c) 9/4/1/4/9. O valor da energia de Fermi e condutância estão indicados entre parêntesis.

respondentes às estruturas formadas em sequência pelo processo de estiramento do nanofio. Desta maneira, mais do que valores isolados de condutância, que poderiam gerar equívocos, visto que algumas estruturas possuem valores similares de condutância, a sequência de estruturas assegura que o valor de condutância obtido teoricamente é o relativo aquela estrutura que esta sendo visualizada¹ nas imagens de HRTEM na sequência de uma outra.

Esta trabalho esta em fase final de conclusão e um artigo relativo a este estudo foi submetido e está em anexo referente a este capítulo.

¹Ou pode ser deduzida por meios geométricos e de empilhamento estrutural como sendo a possível estrutura subsequente.

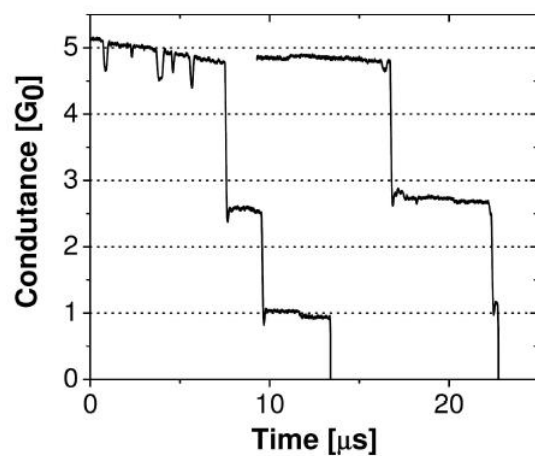


Figura 7.11: Curvas de condutância de nanofios de prata. Nota-se o aparecimento de patamares consecutivos muito próximo ao da sequência atribuída na Figura 7.9.

Nanotubo com seção transversal quadrada composto por carbono

O estudo de junções metálicas têm sido associada com nanofios de ouro (68) devido a relativa fácil execução de experimentos de baixa reatividade. Outros metais nobres têm sido considerados. Um deles é a prata, que tem uma estrutura de face-centrada com parâmetro de rede parecido com o ouro, mas com sutis mudanças na energia de superfície (54) e que levam a diferenças no comportamento estrutural e eletrônico quando comparado ao nanofio de ouro (28, 67).

Recentemente foi observado (54) o menor tubo de prata com seção transversal quadrada a partir do estiramento de nanofios de prata, como pode ser vista na Figura 8.1, em que o nanofio é deformado ao longo da direção [001]. No início do processo o fio tem morfologia do tipo 'rod' que gradualmente afina-se para finalmente formar uma cadeia atômica linear (LAC). Nota-se, contudo, que no processo de estiramento, em 3.6s (imagem do centro da Figura 8.1), a estrutura apresenta um contraste do tipo bambu formado por quadrados de lado a_0 . Este tipo de contraste não é

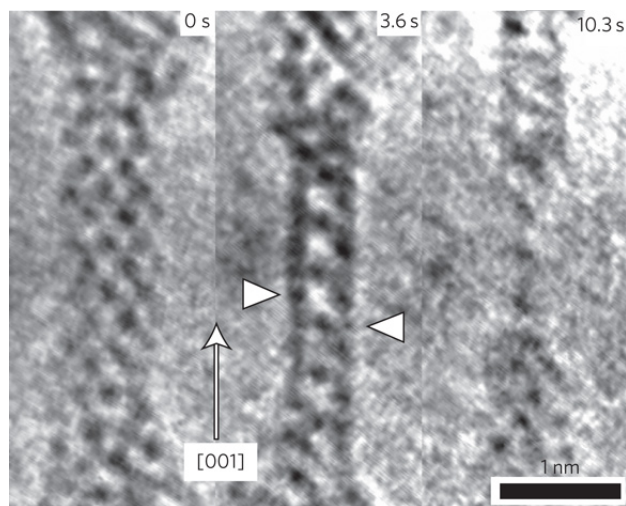


Figura 8.1: Elongação de nanofio de ouro ao longo do eixo $[001]$. O fio inicialmente apresenta uma morfologia do tipo 'rod', que então gradualmente afina formando uma LAC em 10.3s, antes de quebrar. Experimento realizado em aproximadamente 150K. Posições atômicas aparecem em preto na imagem (Retirado de (54))

um evento raro em nanofios de prata, entretanto, uma análise mais detalhada (ver referência (54)) conclui que esta estrutura é o menor tubo de prata com seção transversal quadrada possível. Uma ilustração de como seria este tubo está apresentada na Figura 8.2

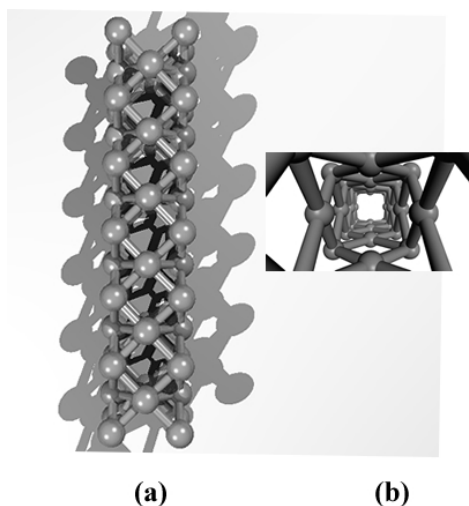


Figura 8.2: Ilustração do menor tubo metálico com seção transversal reta (a) visão longitudinal (b) visão transversal

Essa estrutura tem despertado grande interesse e tem sido tida como a estrutura que inaugura

uma nova classe de estruturas não cristalográficas. Diversas propriedades como transporte eletrônico e vibracionais têm sido, desde então, calculadas. Baseado nisto, iremos supor a existência de um outro tubo com seção quadrada, contudo, composto por, agora, ao invés de prata, carbono.

Estruturas de carbono têm sido intensamente investigadas nas últimas décadas por suas interessantes propriedades eletrônicas e estruturais, culminando em 2010 com o Prêmio Nobel de Física dado ao pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov por seus trabalhos utilizando grafeno.

Em relação a tubos compostos por carbonos, há muito tempo estudados, o menor nanotubo já observado é o (2,2) (69), apresentado na Figura 8.3, que não possui seção transversal quadrada e tem diâmetro aproximado de 3 angstroms.

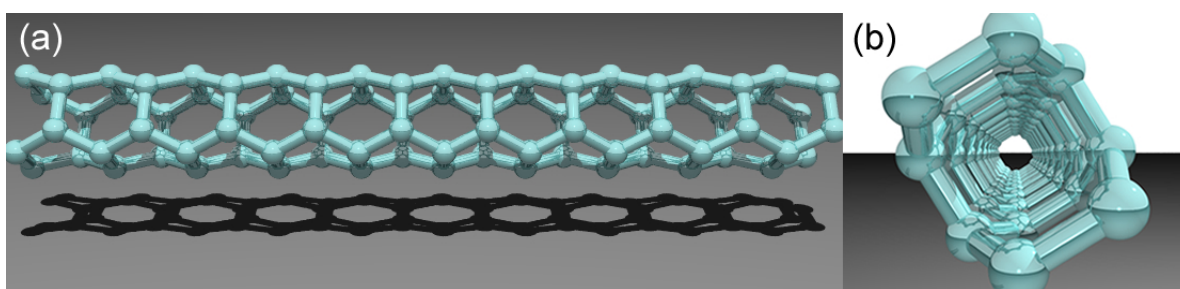


Figura 8.3: Menor nanotubo de carbono observado (a) visão longitudinal (b) visão transversal

Do ponto de vista topológico, este tipo de nanotubo iria requerer que os átomos de carbono estivessem arranjados em uma configuração de múltiplos quadrados. Um motivo molecular que satisfaz essa condição já existe, é estável e são conhecidos como cubanos.

O cubano é um hidrocarboneto sintético que consiste de oito átomos de carbono dispostos na forma geométrica de um cubo, com um átomo de hidrogênio ligado a cada molécula de carbono (ver Figura 8.4). Foi durante muitos anos um dos chamados **hidrocarbonetos platônicos** devido a se acreditar que a tensão dos ângulos, de 90 graus, entre as ligações do átomo de carbono tornaria sua síntese muito improvável. Contudo, a molécula cubano foi pela primeira vez sintetizada (70)

em 1964 pelo Prof. Dr. Philip Eaton da Universidade de Chicago e se mostrou um sólido cristalino e bastante estável. Desde então, diversas rotas de síntese apontam para a polimerização desta molécula.

Propomos que uma das formas de obtenção do nanotubo de carbono com seção transversal quadrada poderia ser por meio da polimerização da molécula cubano (veja Figura 8.5).

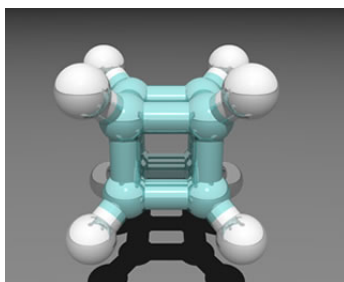


Figura 8.4: Estrutura da molécula de cubano

Com isto, estudamos aqui, utilizando métodos quânticos, o quão estável seria um tubo de carbono com seção transversal quadrada. Para isto, nós utilizamos cálculos *ab initio* de energia total no contexto da teoria do funcional da densidade (DFT), que está implementado em *Dmol³* (19). Termos de correlação e troca foram tratados dentro do funcional do gradiente generalizado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (71). Elétrons de caroço foram tratados na implementação não-relativística. Um conjunto de base de qualidade numérica dupla com função de polarização (DNP) foi considerado. A tolerância para a convergência da energia, gradiente e deslocamento foi de 0.00027 eV, 0.054 eV/angstroms e 0.005 angstroms, respectivamente.

Outra forma considerada para a obtenção destes nanotubos foi a partir do menor nanotubo (2,2) e está apresentado na Seção 8.2.

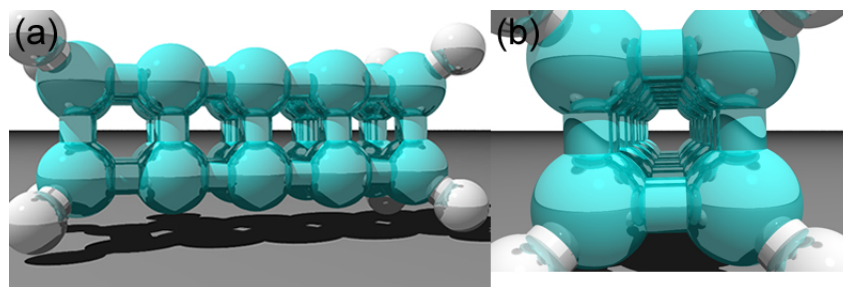


Figura 8.5: Estrutura hipotética de tubo de seção transversal quadrada (tubo-cubano) (a) visão longitudinal (b) visão transversal.

8.1 Estudo da estabilidade energética de tubo de carbono de seção transversal quadrada

Nesta seção nós estudamos oligômeros do cubano (ver Figura 8.6) e a estrutura infinita do tubo com seção transversal quadrada. Para comparação obtivemos a energia total e por átomo de outras estruturas de carbono como o nanotubo de carbono (2,2), o grafite e o diamante.

A Tabela 8.1 apresenta a energia total e por átomo, de estruturas compostas por carbono.

Tabela 8.1: Energia total e por átomo de estruturas compostas por carbono

Estrutura	Energia total (Ha)	Energia total por átomo(Ha)
Tubo com seção transversal reta	-152.0107	-38.0027
Tubo (2,2)	-304.3289	-38.0411
Diamante	-304.6452	-38.0806
Grafite	-152.3399	-38.0850

Pela Tabela 8.1 podemos observar, como esperado, que o grafite é a estrutura mais estável, seguida pelo diamante e pelo nanotubo (2,2). O tubo com seção transversal reta é a estrutura

menos estável, dentre as estudadas.

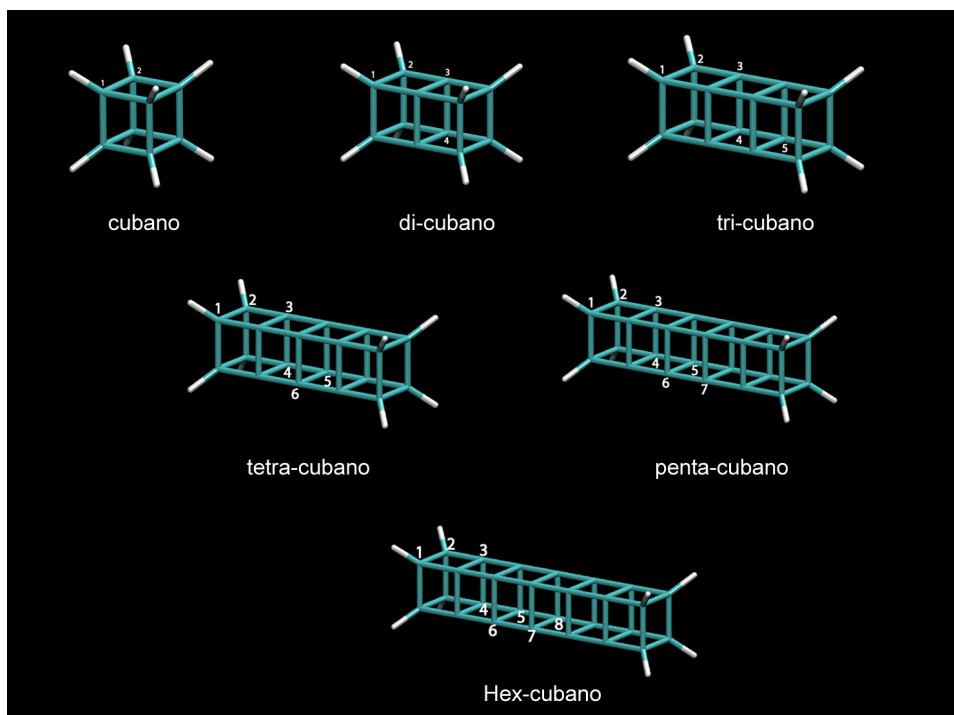


Figura 8.6: Oligômeros de cubano estudados.

Na Figura 8.7 apresentamos a energia total dos oligômeros estudados (0 para a molécula cubano, 1 para o di-cubano e assim sequencialmente).

Notamos, Figura 8.7, que a polimerização do cubano promove estruturas com energia por átomo menores. Se extrapolarmos, a curva da Figura 8.7, obteremos que a energia total no infinito é a energia obtida e apresentada na Tabela 8.1 para a estrutura do tubo de seção transversal reta infinito. Apresentamos também as distâncias entre os átomos de carbono, indicados na Figura 8.6, para os oligômeros com geometria otimizadas, na Figura 8.8.

Assim, por estas simulações pudemos concluir que o tubo de seção reta composta por carbono é energeticamente estável (ao menos metaestável). A proposta de obtenção deste tubo a partir da molécula cubano é também energeticamente favorável.

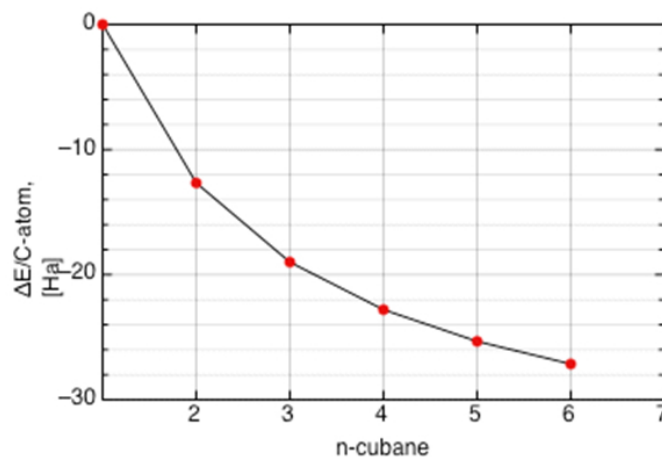


Figura 8.7: Energia por átomo dos oligômeros de cubano.

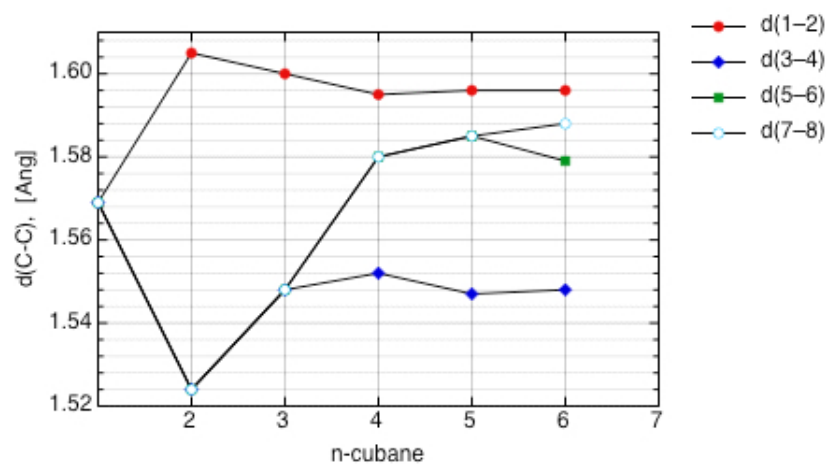


Figura 8.8: Distâncias para os oligômeros de cubano.

8.2 Nanotubo (2,2) como precursor para o nanotubo de carbono com seção transversal quadrada

Uma segunda forma para a obtenção deste tipo de nanotubo seria a partir de um outro existente. Pelas dimensões envolvidas, sugerimos que este outro nanotubo poderia ser o (2,2), o menor nanotubo de carbono observado experimentalmente.

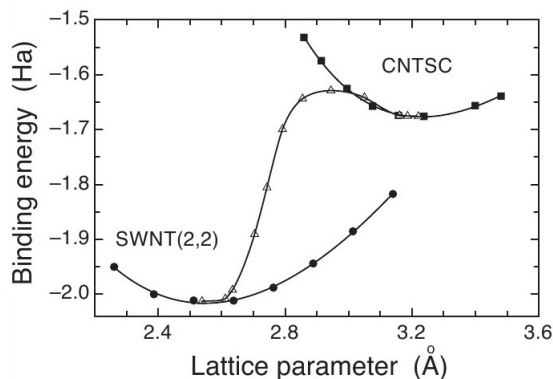


Figura 8.9: Energia de ligação em função do parâmetro de rede para o nanotubo (2,2) (círculos) e com seção quadrada (CNTSC em quadrados). A curva de interconversão está apresentado em triângulos.

Nossos resultados apresentaram que uma direta interconversão entre esses tubos, (2,2) para o tubo com seção transversal quadrada, deve ocorrer via estiramento axial. Apresentamos na Figura 8.9, a energia de ligação versus o parâmetro de rede para os nanotubo de carbono (2,2) e para o tubo com seção transversal quadrada (CNTSC). O caminho de interconversão está também apresentado nesta Figura a partir da curva com triângulos.

Essa interconversão foi realizada partindo de uma geometria otimizada do nanotubo de carbono (2,2), e então, diminuindo o valor do raio do tubo, de modo a reproduzir uma pressão radial externa aplicada. A medida que este procedimento era realizado, o tubo (2,2) estava livre para expandir ou contrair longitudinalmente. Na Figura 8.10 apresentamos as etapas desse processo.

Notamos que o tubo de seção transversal quadrada composto de carbono é uma estrutura com caráter metálico, como pode ser observado na Figura 8.11. Esse resultados para a estrutura eletrônica dos sistemas SWNT(2,2) e Cube-like, mostram, *a priori*, uma semelhança entre as curvas de dispersão e as de densidade de estados para esses dois tubos. Há um grande número de picos muito acentuados que correspondem às regiões planas das curvas de dispersão (maior número de estados). O aspecto mais interessante é o fato de esses tubos apresentarem **caráter metálico** (não

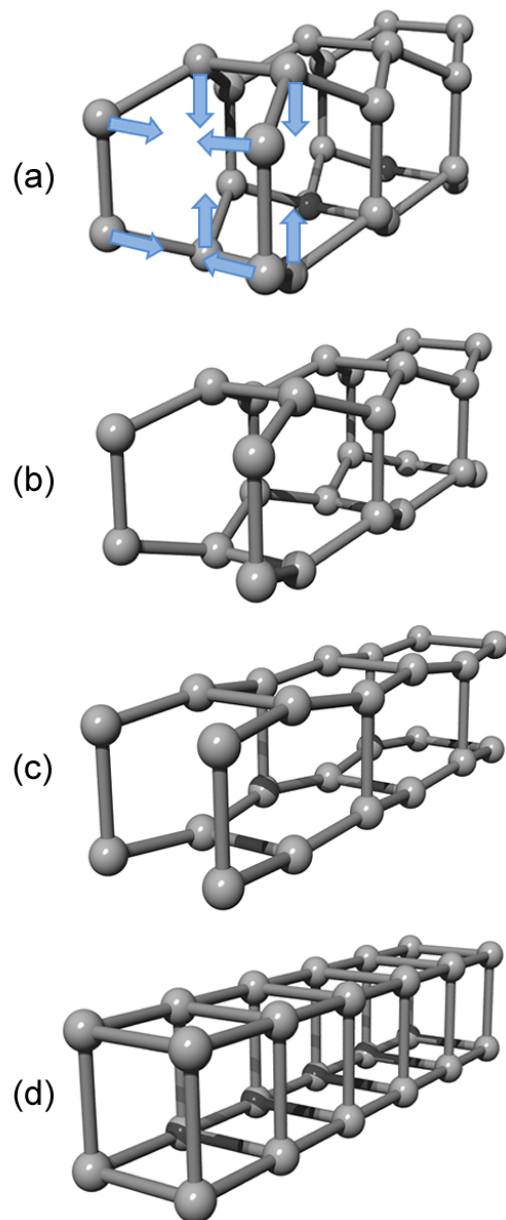


Figura 8.10: Etapas do processo de compressão radial que leva o (a) nanotubo (2,2) ao (d) nanotubo com seção transversal quadrada.

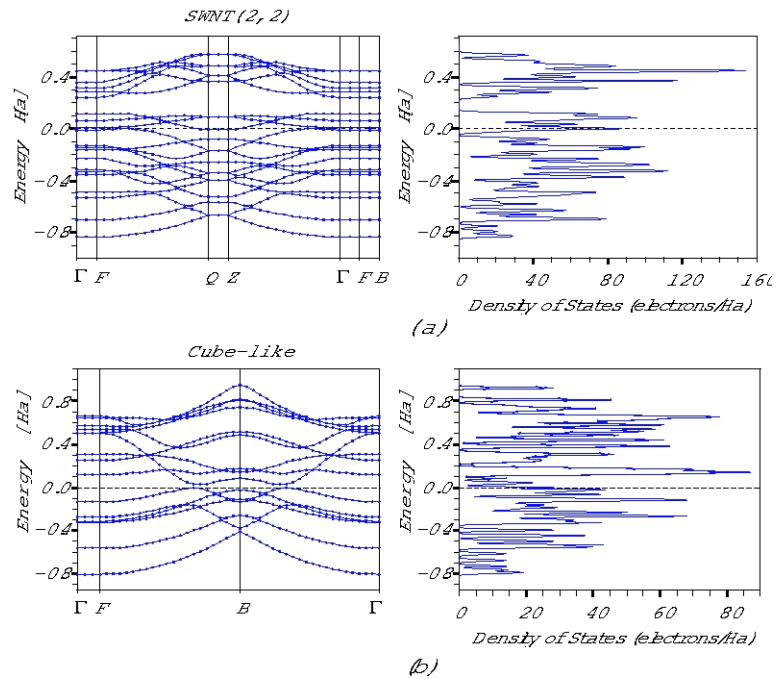


Figura 8.11: Densidade de Estados para (a) nanotubo de carbono (2,2) (SWNT (2,2)) e (b) tubo de seção quadrada composta por carbono (cube-like)

possuem ‘gap’ de energia no nível de Fermi). Esse é um resultado esperado no caso do SWNT(2,2), e agora comprovado também para o caso do cube-like. Sendo o cálculo de bandas *DMol*³ confiável, notamos no nível de Fermi uma diferença interessante entre os dois tubos: no caso do SWNT(2,2) a densidade de estados é maior que no caso do Cube-like, já descontada a diferença no número de átomos por célula unitária. Outro detalhe interessante é que no ponto Gamma da zona de Brillouin, o SWNT(2,2) possui estados no nível de Fermi, o que não acontece com o Cube-like. Isso é um claro reflexo das simetrias diferentes nos dois casos. No Cube-like o ponto com estados no nível de Fermi encontra-se perto do ponto B.

Desta maneira apresentamos neste trabalho, além das propriedades estruturais e eletrônicas de um nanotubo de carbono exótico com seção transversal quadrada, duas possibilidades para a sua obtenção. A primeira delas via polimerização do cubano e a segunda, a partir da compressão axial

do nanotubo de carbono (2,2). Esse trabalho foi publicado na Journal of Chemical Physics (JCP) e sendo um dos selecionados para compor um das edições do Virtual Journal of Nanoscale Science e Technology.

Grafeno e estruturas correlacionadas

Estruturas baseadas em carbono têm sido intensamente investigadas ultimamente. Por conta disso apresentamos, no capítulo anterior, uma estrutura correlata ao menor nanotubo possível composto por prata. Apesar desse intenso esforço, tanto experimental como teórico, a descoberta de novas estruturas parece longe de ter fim. Nanotubos colossais (72), fulerenos, grafeno (73) e grafanos (74), são os exemplos mais recentes.

Grafeno (73) é um arranjo bidimensional de unidades hexagonais de átomos de carbono com hibridização sp^2 (Figura 9.1(a)). De fato, apesar do grafeno não ser nada mais que uma única folha de grafite, um material conhecido desde a antiguidade, apenas em experimentos recentes foram demonstradas propriedades muito interessantes, as quais podem representar um grande passo para a construção de eletrônicos. Entretanto, em seu estado pristine, o grafeno é uma estrutura semicondutora de *gap* zero, o que limita seriamente o seu uso em uma futura construção de transistor (75).

Muitos esforços têm sido feitos para encontrar uma forma de abrir o *gap* na estrutura de bandas

do grafeno, em um processo controlado. As estratégias mais comuns têm se focado em explorar meios físicos e químicos como o uso de ‘quantum dots’ (76), tensão (77), nanofitas (78–80), modificação química utilizando oxidação (81–86), hidrogenação (87–89) e mais recentemente fluoração (90). Neste sentido, o grafeno com elementos leves, transformando a hibridização do carbono de sp^2 para sp^3 , resultam em novos compostos como óxido de grafeno (91), grafano (87), fluorografeno (90) e recentemente, a partir de nossa proposta teórica, o fluorografano.

Além do grafeno, outros alótropos do carbono (92, 93) têm sido observados ultimamente. Uma das vantagens desses materiais é que estas estruturas, além de possuírem um *gap* não nulo, são termodinamicamente mais estáveis que as versões quimicamente modificadas do grafeno.

Neste sentido uma interessante estrutura, *grafeno poroso*, recentemente foi sintetizada (94). Apesar dessa estrutura não ser definitivamente um alótropo de carbono (por possuir hidrogênios), ela poderia ser utilizada para a obtenção de um alótropo de carbono, retirando-se os hidrogênios, como apresentaremos na seção 9.4.

Desta maneira, neste capítulo, buscamos estudar as propriedades estruturais de algumas dessas estruturas. Especificamente buscamos entender como seriam as formações destas estruturas a partir de processos de adsorção de hidrogênio e flúor em folhas de grafeno. Com isso organizamos esse capítulo apresentando, na primeira seção, uma investigação sobre o grafano e como um efeito, denominado de frustração, poderia ser responsável por um valor do parâmetro de rede experimental menor que o predito teoricamente. A segunda seção é dedicada à formação do fluorografeno e fluorografano a partir da fluoração de folhas de grafeno e enfim na terceira seção apresentaremos uma nova forma de obtenção de um alótropo de carbono a partir do grafeno poroso.

9.1 Grafeno para grafano: Um estudo teórico

Esse trabalho foi publicada na Nanotechnology e nos Proceedings do Material Research Society. Trabalho foi também apresentado de forma oral pelo doutorando neste mesmo congresso e em Cambridge, na *Cambridge CNT Symposium* que contou com a presença do, hoje, vencedor do prêmio Nobel, Professor Novoselov, justamente por seu avanços no estudo do grafeno.

Grafanos são estruturas de carbono hidrogenadas com os átomos de carbono em uma hibridização sp^3 . As ligações $C - H$ apresentam um padrão de alternância *para cima* e *para baixo*, em relação ao plano definido pelos átomos de carbono.

Evidências experimentais indiretas da existência de estrutura do tipo grafano (89) foram reportadas recentemente por Elias et al. Os experimentos de Elias (89) consistem na exposição de membranas de grafeno a H^+ de um plasma frio. Estes experimentos foram realizados com membranas sobre substratos de SiO_2 e produz um material com diferentes propriedades.

Nesta seção estudamos utilizando *ab initio* e dinâmica molecular clássica (ReaxFF)¹ os aspectos estruturais e dinâmicos do processo de hidrogenação que levam a formação do grafano.

Primeiramente iniciamos o estudo utilizando *Dmol*³ (19), para estruturas infinitas, como apresentado na Tabela 1 da referência (74). Nossos resultados mostram que, para as geometrias otimizadas, as distâncias $C - C$ no grafano são muito maiores (8%) que as apresentadas no grafeno.

Investigamos também neste trabalho como diferentes padrões de hidrogenação afetam a geometria das membranas de grafeno. Para isso, nós investigamos fragmentos com diferentes tamanhos e dois tipos de de frustrações².

Quando consideramos que o processo de hidrogenação é completamente aleatório, é intuitivo

¹O potencial reativo ReaxFF foi apresentado no capítulo 3.

²Definido para grafanos pela primeira vez neste artigo.

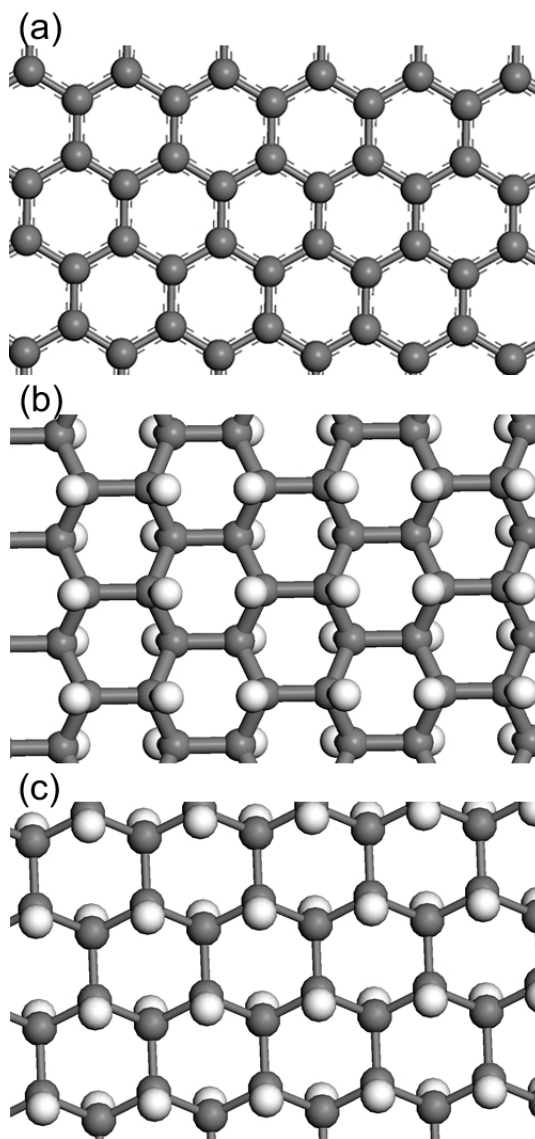


Figura 9.1: Membranas de grafeno consideradas para estudo em *DMol*³. (a) Grafeno, (b) grafano do tipo *boat* e (c) grafano do tipo *chair*

imaginar que esta, sendo iniciada em diferentes pontos da membrana de grafeno pela incorporação de hidrogênio para ‘cima’ ou para ‘baixo’³, resultará em um ponto no qual a sequência *para cima/para baixo* é quebrada. Estes pontos nós consideramos como sendo pontos frustrados. Os dois tipos de frustração estudados estão apresentados na Figura 9.2.

³Definimos para *para cima* ou *para baixo* os hidrogênios anexados em relação à membrana de grafeno.

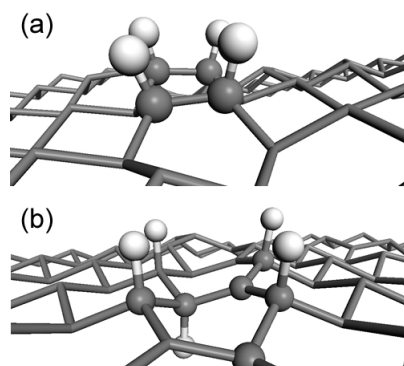


Figura 9.2: Exemplos de frustrações estudadas (a) Frustr-1, onde o hidrogênio está na mesma configuração (*para cima* ou *para baixo* que o seu vizinho imediato. (b) Frustr-0 onde a frustração ao ocorre pela falta do vizinho imediato de um hidrogênio.

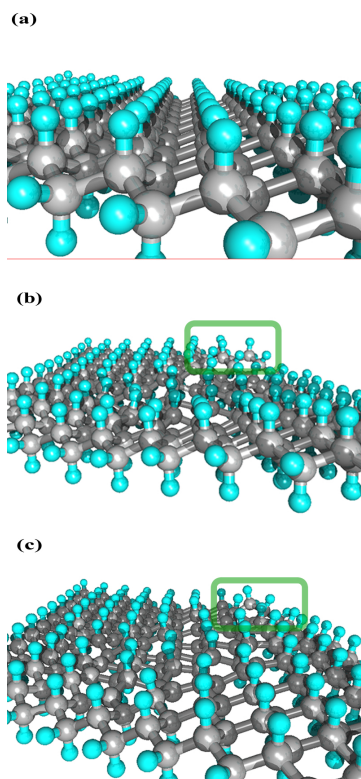


Figura 9.3: (a) Grafano e Distorções provocadas pelas frustrações (b) Frustr-1 e (c) Frustr-0 (conforme definido na Figura 9.2).

Nossos resultados, tanto relativos a estruturas pequenas (realizados usando $DMol^3$) quanto para estruturas maiores (utilizando ReaxFF), apresentam que as frustrações aumentam as distorções para

fora do plano (ver Figura 9.3), as quais induzem uma redução do seu tamanho no plano. Simulamos também, utilizando ReaxFF (18, 95, 96), a incorporação do hidrogênio em membranas de grafeno. Os resultados para estas incorporações (ver artigo em anexo) mostram uma natural formação das frustrações.

9.2 Grafeno para Fluorografeno e Fluorografano

Importantes passos no processo de criação de grafeno fluorado ou fluorografeno têm sido alcançados. Um dos processos com maior sucesso é aquele que expõe membranas de grafeno a átomos de flúor formados a partir da decomposição de di-fluorado de xenônio. Nestes experimentos o fluorografeno resultante apresenta um caráter isolante e uma alta estabilidade (até 400°). Medidas Raman também mostram que, algumas regiões da membrana, não estão fluoradas e a cobertura depende do método adotado para a fluoração. Algumas especulações ainda indicam a presença de flúor e hidrogênio como um possível resultado para a membrana.

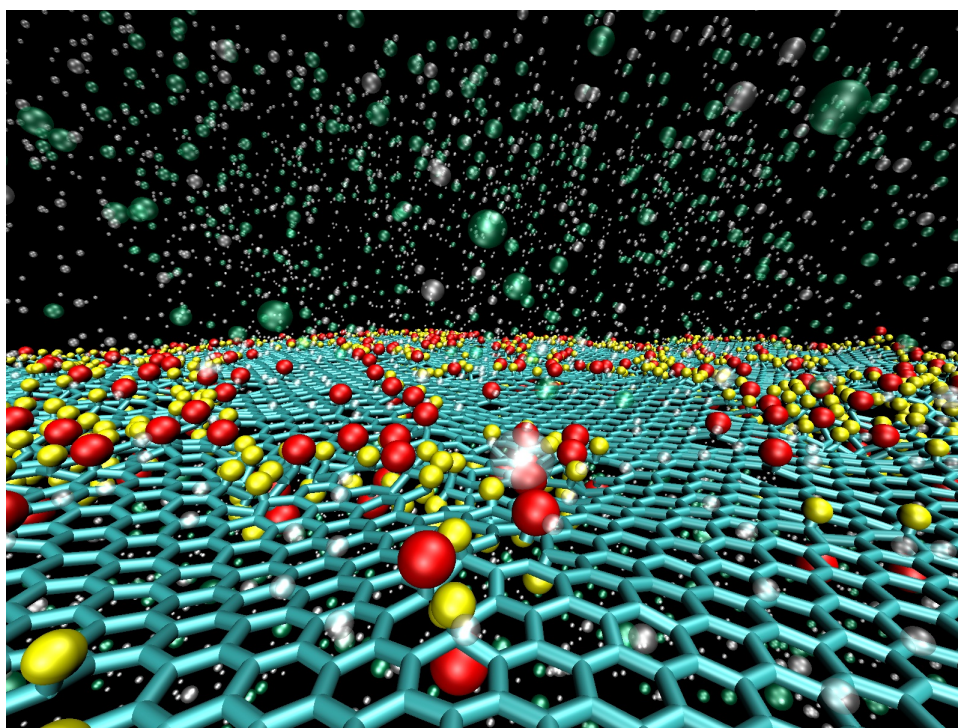


Figura 9.4: Processo de fluoração e hidrogenação a partir de uma atmosfera mista de hidrogênio (em branco na atmosfera e amarelo quando ligado a membrana de grafeno) e flúor (em verde na atmosfera e vermelho quando ligado a membrana de grafeno).

Neste trabalho estudamos, utilizando dinâmica molecular com campo reativo (ReaxFF), os aspectos estruturais e dinâmicos do mecanismo de fluoração, partindo do grafeno. Nós também

investigamos a incorporação de hidrogênio e flúor a partir da exposição das membranas de grafeno a uma atmosfera com essa mistura.

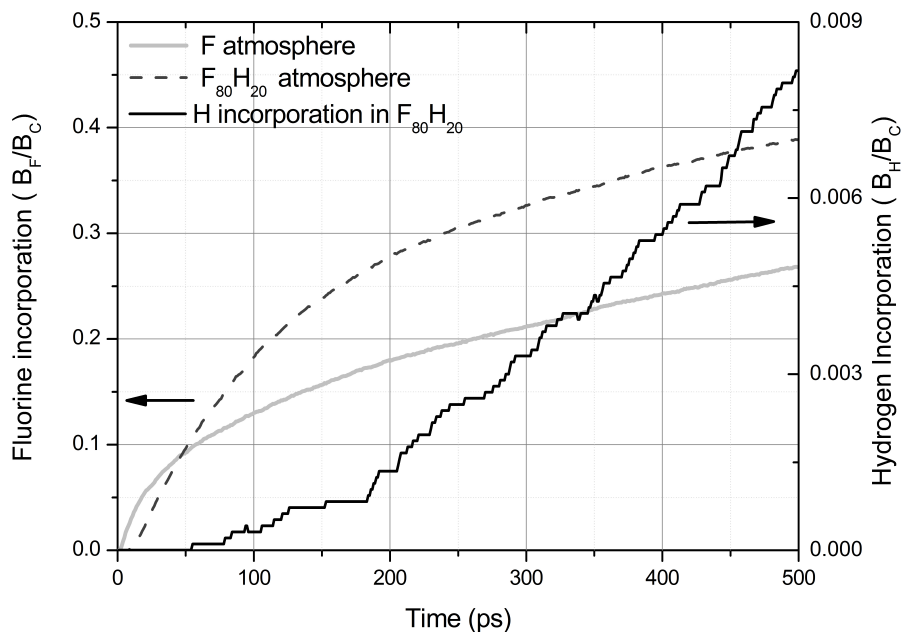


Figura 9.5: Processo de fluoração e hidrogenação para atmosfera pura de flúor e mista (80% de flúor e 20% de hidrogênio). $B_{F(H)}/B_C$ é a razão entre os átomos de flúor (ou hidrogênio) ligados sobre o número de átomos de carbono da membrana.

O sistema considerado era composto de uma membrana extensa de grafeno com dimensões aproximadas de $160\text{\AA} \times 160\text{\AA}$ imersa em um atmosfera pura de flúor ou uma mistura de hidrogênio e flúor. A estabilidade do grafeno, fluorografeno e fluorografano resultantes também foi estudada utilizando métodos *ab initio* incluído em *DMol*³. Maiores detalhes da metodologia utilizada podem ser obtidas no artigo em anexo ou na Figura 9.4

9.2.1 Grafeno para fluorografeno

Apresentamos na Figura 9.5, a taxa de incorporação do flúor em membranas de grafeno. Como podemos analisar, essa figura identifica dois regimes para o processo de fluoração. Em um primeiro estágio a taxa de incorporação de flúor na membrana é extremamente alto, em um segundo estágio

essa incorporação é significativamente reduzida. A absorção de flúor torna a membrana 1.3% maior que o grafeno original, em vácuo. Isso pode ser melhor visualizado a partir dos histogramas de distâncias de segundo vizinhos apresentados na Figura 9.6.

A presença de hidrogênio foi também simulada a partir da consideração de atmosferas mistas em que 20% dos átomos da atmosfera eram hidrogênio. Nossos resultados, para esse caso, mostram que mesmo em pequenas quantidades, há a incorporação de hidrogênio na membrana de grafeno. Observamos também uma redução na taxa de incorporação de átomos de flúor no grafeno.

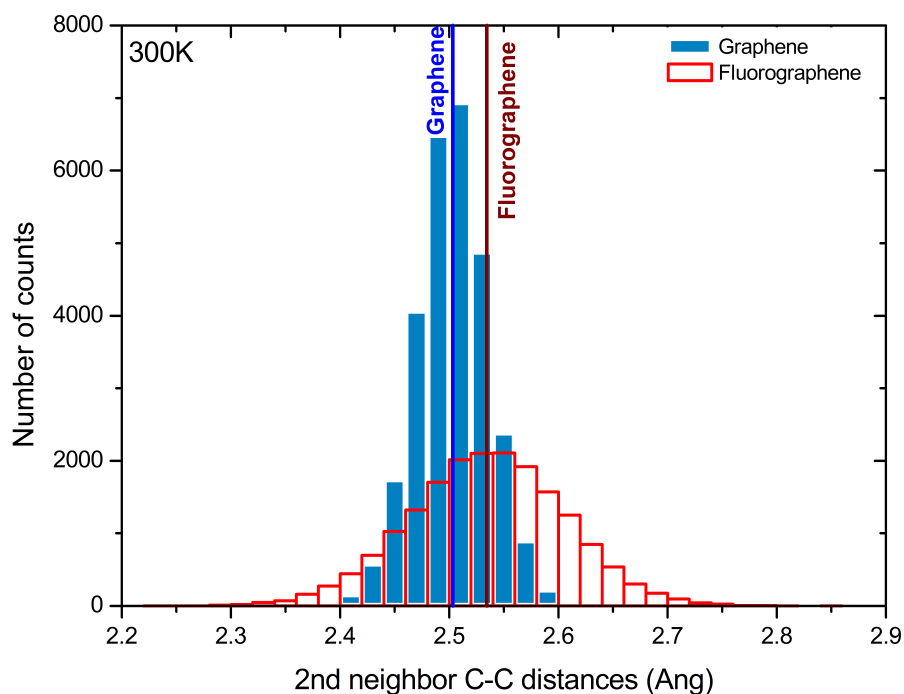


Figura 9.6: Distribuição distâncias entre segundos-vizinhos carbono-carbono nas membranas de grafeno a 300K.

Parte dessa seção foi publicada nos Proceedings (arbitrados) do Encontro da Material Research Society, em anexo.

9.3 Fluorografeno para Fluorografano: Flúor como um catalisador da incorporação de hidrogênio

O resultado mais interessante obtido neste trabalho certamente é quando estudamos a incorporação de hidrogênio e flúor em membranas de grafeno, a partir de uma atmosfera mista destes elementos na razão de 20% de flúor e 80% de hidrogênio.

Nossos resultados apresentaram que nesta concentração o flúor age como um catalisador para a incorporação de hidrogênio, uma vez que sua anexação distorce a rede e facilita a ligação dos átomos de hidrogênio. Como pode ser observado na Figura 9.7, primeiramente há a ligação de flúor, para, logo em seguida, os hidrogênios serem anexados. Conclusões similares podem ser obtidas se a hidrogenação for realizada em processo separado, logo após o da fluoração, o que poderia facilitar sua implementação experimental.

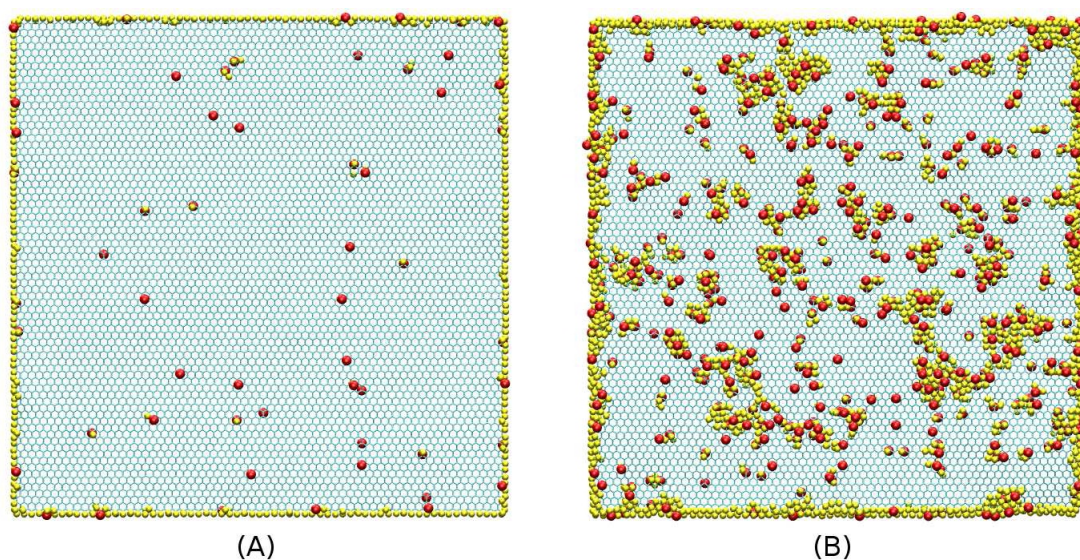


Figura 9.7: Processo de incorporação de hidrogênio (em amarelo) logo após a do flúor (em vermelho).

Observamos também que mais que uma simples mistura de hidrogênio e flúor, os compostos formados a partir dessas atmosferas mistas, podem ser classificados como um novo tipo de estru-

tura, chamada aqui de *fluorografano* por poderem se organizar como *chair*, *boat* ou *zigzag*, como apresentado na Figura 9.8.

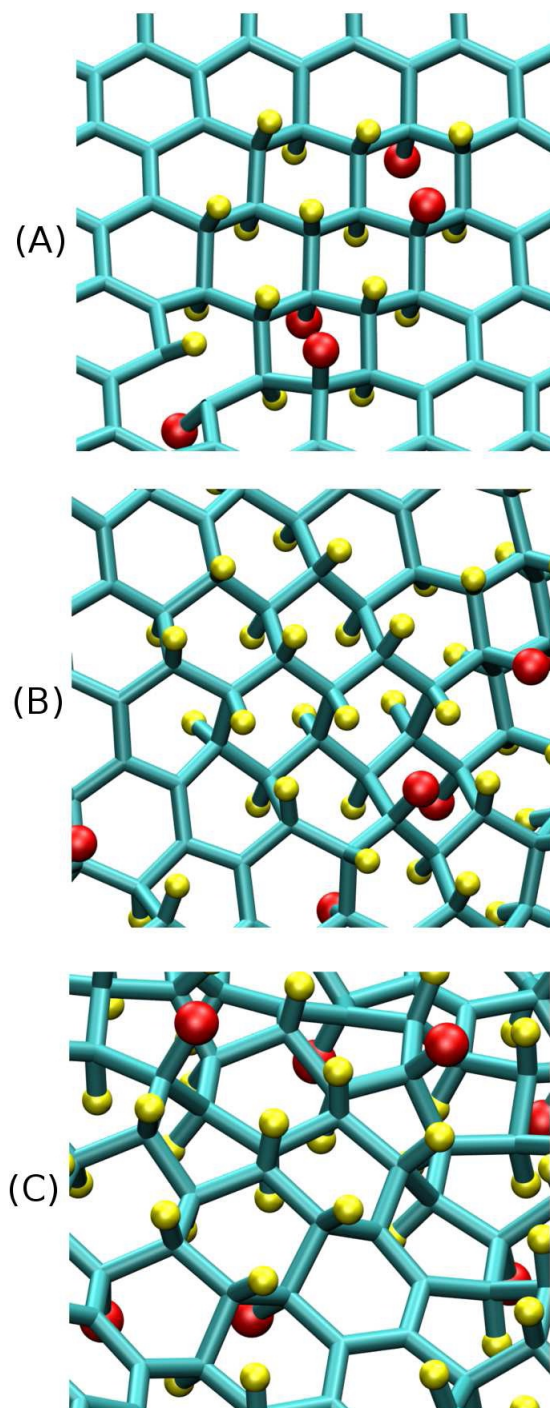


Figura 9.8: Configurações estruturais do Fluorografano (a) Chair (b) Zigzag (c) Boat. Átomos de Flúor estão em vermelho e hidrogênio em amarelo.

9.3 Fluorografeno para Fluorografano: Flúor como um catalisador da incorporação de hidrogênio

Parte desse trabalho foi apresentado no Encontro da Material Research Society, tendo grande destaque, ao ser o trabalho escolhido para fechar a seção aberta pelo Prêmio Nobel de Física, o Professor Novoselov.

9.4 Grafeno Poroso como um precursor para semicondutor bidimensional.

Formas alotrópicas de carbono podem ser mais interessantes que os derivados químicos de grafeno, por elas serem termodinamicamente mais estáveis. Neste sentido, um dos objetivos principais deste trabalho é obter a síntese de uma estrutura alotropa de carbono que combine um *gap* significativo com alta mobilidade eletrônica. Uma estrutura 2D composta por bifenilenos conectados (BC) (97) é um alotropo de carbono que poderia satisfazer essas propriedades (ver Figura 10.1). Entretanto sua síntese não é trivial e apenas pequenos clusters têm sido obtidos (97).

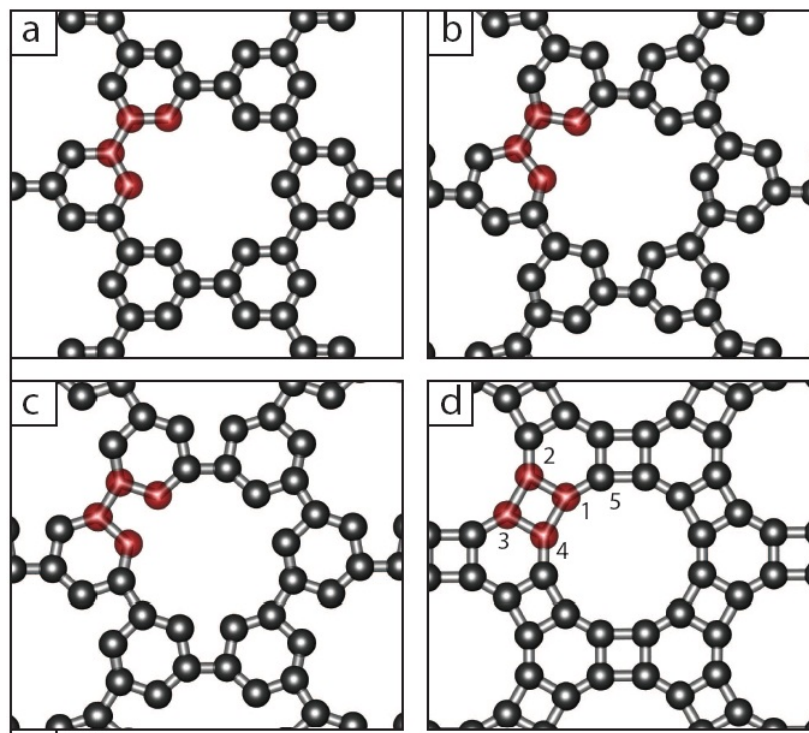


Figura 9.9: Etapas do processo de dinâmica molecular quântica partindo da (a) forma de-hidrogenada do grafeno poroso para (d) BC a partir da rotação de anéis.

Neste trabalho, nós sugerimos que esse alotropo poderia ser obtido a partir da de-hidrogenação do *grafeno poroso*. Cálculos de dinâmica quântica no formalismo da teoria do funcional da densidade

foram realizadas e mostraram que a de-hidrogenação desta estrutura leva espontaneamente para BC, como apresentamos no artigo em anexo.

Esse trabalho foi submetido para a Physical Review Letters e está em bom acordo com o que é hoje possível experimentalmente, uma vez que de-hidrogenação de estruturas têm sido recentemente reportadas, o que permitira que esse tipo de estudo fosse realizado experimentalmente (exemplo de de-hidrogenação pode ser visto na Figura 9.10).

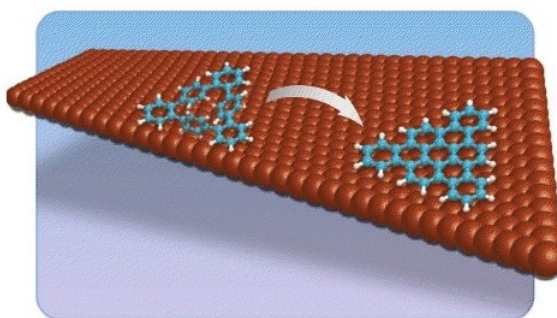


Figura 9.10: Exemplo experimental de procedimento efetuado com sucesso de de-hidrogenação.

Conclusões

“Eu imagino que um físico experimental deva frequentemente olhar com ciúmes, homens como Kamerlingh Onnes, que descobriu o campo das baixas temperaturas, que parece não ter fim e no qual pode-se sempre ir mais e mais fundo. Um homem assim é um líder e tem um certo monopólio temporário na aventura científica. Percy Bridgman, ao projetar um meio de obter altas pressões, abriu outro novo campo e foi capaz de penetrar nele e de orientar-se nesse novo percurso. O desenvolvimento de vácuos mais e mais perfeitos foi um desenvolvimento contínuo do mesmo tipo. Eu gostaria de descrever um campo no qual pouco tem sido feito, mas no qual, em princípio, uma enormidade pode ser conseguida. Esse campo não é exatamente do mesmo tipo que os outros, no sentido em que não nos dirá muito sobre a física fundamental (na linha de “o que são partículas estranhas?”), mas assemelha-se mais com a física do estado sólido, no sentido que pode dizer-nos muitas coisas de grande interesse sobre os estranhos fenômenos que ocorrem em situações complexas; além disso, um aspecto muito importante desse campo terá um

enorme número de aplicações técnicas. (Richard Feynman)”

O estudo de nanoestruturas despertou grande interesse da comunidade científica desde que a nanotecnologia teve seu início simbólico em uma palestra do, agora, prêmio nobel, Richard Feynman intitulada “Há muito espaço lá embaixo”.

Se estruturas nanométricas já provocavam surpresa por suas novas e fascinantes propriedades, junte agora a isso, essas pequenas estruturas sendo observadas a temperaturas menores ($150K$), como realizado pelo grupo do Professor Ugarte. Assim desenvolvemos esta tese de doutorado apresentando novas estruturas observadas em baixas temperaturas para os mesmos nanofios alongados a temperatura ambiente. Correlacionamos a estrutura de cada uma delas a sua condutância, por meio de cálculos quânticos baseados em Huckel estendido.

Simulamos e estudamos também os efeitos de transporte da mais ilustre dessas estruturas, o menor nanotubo de prata. Essa foi a primeira simulação de transporte (com resultado de $3.6G_0$) para esse tubo e poderá ajudar na identificação desta estrutura em experimentos MCBJ. No capítulo seguinte sugerimos um tubo topologicamente similar ao de prata, mas, composto agora, ao invés de prata, por carbonos. Esse novo e incomum tubo poderia ser construído pela polimerização de estruturas tidas na década de 60 como platônicas, *os cubanos*, ou ainda a partir da compressão do menor nanotubo de carbono observado experimentalmente, o nanotubo (2,2).

Não apenas de metais, mas nanoestruturas de carbono também ganharam grande destaque atualmente. Dentre essas, certamente o, motivo do Prêmio Nobel de 2010, grafeno e suas modificações químicas, são muito consideradas. Assim apresentamos qual seria o efeito da frustração no processo de hidrogenação de folhas de grafeno. O processo de incorporação, tanto de hidrogênio como flúor, foi simulado com o auxílio de um potencial reativo, ReaxFF, e efeitos de frustração foram observados espontaneamente. A incorporação simultânea de flúor e hidrogênio em folhas de grafeno foi ainda simulada e uma nova estrutura, o fluorografano, sugerida. Por fim destacamos,

uma nova maneira de se obter o difenileno de carbono, por meio do grafeno poroso.

Apesar dessa sequência lógica, que desencadeia cada um dos estudos dessa tese, ligando cada um deles a partir da metodologia e/ou similaridade, foi o contato direto com o que era publicado e com os experimentais que sempre nos guiou em busca do mais interessante e mais relevante assunto para a comunidade científica. Isso possibilitou um grande número de artigos publicados e, principalmente, um número expressivo de apresentações internacionais como a que fechou o prêmio Nobel no MRS.

Os cursos de física foram fundamentais para uma sólida formação, bem como os cursos em diversas universidades brasileiras e internacionais. O pioneirismo de alguns dos assuntos tratados aqui, o excelente conceito da UNICAMP e o estímulo incansável do Professor Douglas Galvão me permitiram estudar ReaxFF com um dos seus criadores, Professor Duin em State College, fazer cursos no ICTP em Trieste, estar em um doutoramento sanduíche com um dos criadores do Siesta em Cambridge, na Inglaterra e diversos outros momentos de grande aprendizado com pesquisa de ponta.

Apesar de ser o principal objetivo, a pesquisa apenas não forma um doutor em ciências. Devido a isso, busquei sempre participar do maior número de atividades disponibilizadas por esse centro de excelência que é o IFGW. Fui durante 4 anos editor-geral da Revista do Instituto, a *Physicae*, o que me permitiu ler dezenas de artigos interessantes e ampliar minha capacidade em tomar decisões. Fui vice e presidente da Associação de Pós-graduandos em Física, a APGF, função fundamental para o contato com outros pesquisadores do Instituto e desenvolvimento de habilidades nas relações humanas. Participar da organização de três Encontros de Jovens Pesquisadores foi uma oportunidade de conhecer pesquisas e pesquisadores de diversas universidades brasileiras e internacionais. As atividades para docência também estiveram presentes nas inesquecíveis discussões com o professor Brito, como monitor da pós-graduação, ou nas reuniões com o Professor Varlei Rodrigues, Eduardo

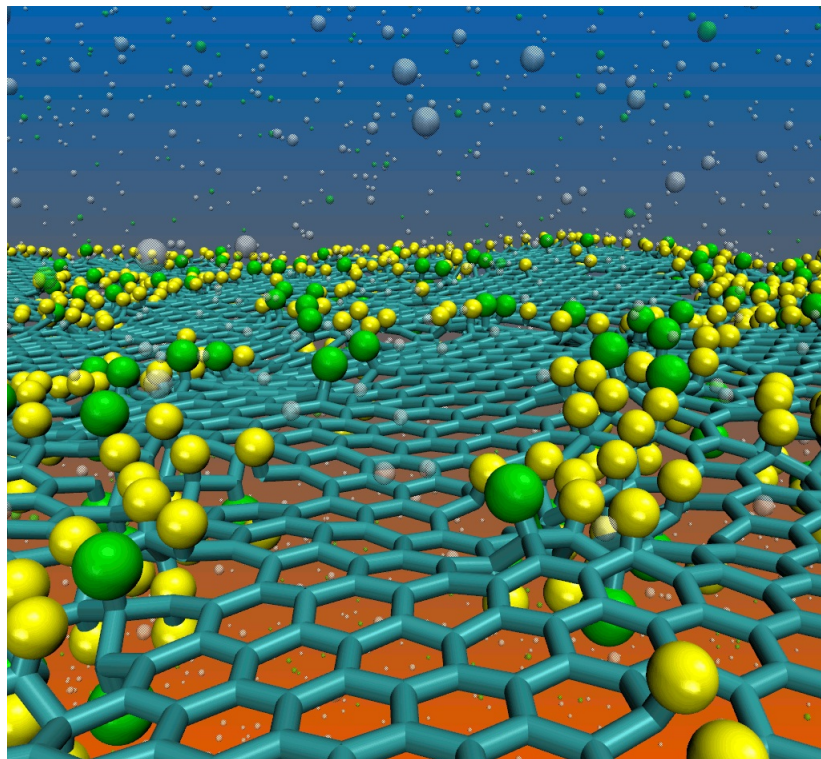


Figura 10.1: Incorporação de hidrogênio (amarelo) e flúor (verde) em membranas de grafeno. Proposta enviada para concurso *Ciência e Arte* do MRS.

Mirando e Kleber Pirola para as aulas na graduação.

Na realidade, penso que um doutor deveria sempre se focar no tripé que sustenta uma universidade: pesquisa, ensino e extensão. Procurei da melhor forma possível participar de cada uma delas.

Ao fim desses quatro anos de profundas transformações, sinto que consegui desenvolver completamente o projeto de pesquisa, mas, felizmente, não todos os projetos que nasceram dele. Após estes quatro anos, chego a conclusão de que quanto mais leio, mais converso, mais estudo, mais novas e incríveis estruturas e assuntos aparecem como se aquele espaço mencionado no começo desta tese, por Feynman, fosse infinito. Ao final disso, espero ter conseguido apresentar que ao tentar compreender novas nanoestruturas feitas por carbono e metais, descobrimos que *há muito espaço*

para se criar lá embaixo e que essa nova área que Feynman queria tanto criar está moldando esse novo século, como poucas outras.

Atividades acadêmicas

Consideramos muito importante a participação nas atividades que esse Programa de Pós-graduação oferece. Assim estão apresentados nas seções que seguem os artigos, proceedings, resumos publicados, as participações em congressos e as atividades extra-curriculares.

11.1 Artigos

- **AUTRETO, P**; LAGOS, M; SATO F; BETTINI, J; ROCHA, A; RODRIGUES, V; UGARTE, D; GALVAO, D, *Intrinsic Stability of the Smallest Possible Silver Nanotube*, **Physical Review Letters**, v. 106, p. 065501, 2011.
- LAGOS, M J; **AUTRETO, P A S**; LEGOAS, S B; SATO, F; RODRIGUES, V; GALVAO, D S; UGARTE, D; *Temperature effects on the occurrence of long interatomic distances in atomic chains formed from stretched gold nanowires*, **Nanotechnology (Bristol. Print)**, v. 22, p. 095705, 2011.

- **AUTRETO, P A S**; FLORES, M Z S; LEGOAS, S B; GALVAO, D S, *Carbon nanotube with square cross-section: An ab initio investigation*, **The Journal of Chemical Physics**, v. **133**, p. **124513**, **2010**.
- LAGOS, M J; SATO, F; **AUTRETO, P A S**; GALVAO, D S; RODRIGUES, V; UGARTE, D, *Temperature effects on the atomic arrangement and conductance of atomic-size gold nanowires generated by mechanical stretching*, **Nanotechnology (Bristol. Print)**, v. **21**, p. **485702**, **2010**.
- FLORES, M Z S; **AUTRETO, P A S**; LEGOAS, S. B.; GALVAO, D S, *Graphene to graphane: a theoretical study* **Nanotechnology (Bristol. Print)**, v. **20**, p. **465704**, **2009**.
- SATO, F; LAGOS, M; **AUTRETO, P A S**; UGARTE, D.; GALVAO, D, *On the Lifetime of Suspended Atomic Chains Formed from Stretched Metallic Gold Nanowires*, **Physicae (APGF)**, v. **8**, p. **7-10**, **2009**.
- LAGOS, M; **AUTRETO, P**; GALVAO, D; UGARTE, D; *Correlation between Quantum Conductance and Atomic Arrangement of Silver Atomic-Size Nanowires*, **(submetido)**
- BRUNETTO, G; **AUTRETO, P A S**; MACHADO, L D; SANTOS, R P B dos Santos; GALVAO D S, *A nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene*, **(submetido)**
- **AUTRETO, P A S**; SATO, F; LAGOS, M; COURA, P Z; DANTAS, S O; RODRIGUES, V; UGARTE, D; GALVAO, D S *Linear Atomic Suspended Chains Formed from Platinum Nanowires Stretching*, **(submetido)**
- SANTOS, R P B; **AUTRETO, P A S**; LEGOAS, S B; GALVAO, D S, *Graphene to Fluorographene and Fluorographane: A Theoretical Study*, **(submetido)**

- AUTRETO, P A S; COLUCI, V R; GALVAO, D S *On the role of void spaces in auxetic materials*, (submetido)
- AUTRETO, P A S; V R; GALVAO, D S; ARTACHO, E *Stability considerations for alloys nanowires*, (submetido)

11.2 Proceedings arbitrados e ArXiv

- AUTRETO, P A S; FLORES, M Z S; LEGOAS, S B; GALVAO, D S, *The Dynamics of Formation of Graphane-like Fluorinated Graphene Membranes (Fluorographene): A Reactive Molecular Dynamics Study*, **aceito 2011**
- AUTRETO, P A S; FLORES, M Z S; LEGOAS, S B; GALVAO, D S, *A Fully Atomistic Reactive Molecular Dynamics Study on the Formation of Graphane from Graphene Hydrogenated Membranes*, **Fundamentals of Low-Dimensional Carbon Nanomaterials, MRS Proceedings, 1284, 5, 2011.**
- AUTRETO, P A S; SATO, F; LAGOS, M; COURA, P Z, DANTAS, S O; RODRIGUES, V; UGARTE, D; GALVAO, D S, *Structural Study of the Formation of Linear Atomic Suspended Chains from platinum Nanowires Stretching*, **Symposium EE proceedings, MRS Fall Meeting, 1137-EE09-08-W11-08.R1 2009.**
- AUTRETO, P A S; VASCONCELOS, C K; FLORES, M Z S; GALVAO, D S; BIANCHI, R R, *MEH-PPV Based Blue-light Dosimeter for Hyperbilirubinemia Treatment*, **MRS Fall Meeting, 1133-AA07-14, 2009.**
- LEGOAS, S B; AUTRETO, P A S; FLORES, M Z S; GALVAO, D S, *Graphene to Graphane: The Role of H Frustration in Lattice Contraction*, **arXiv:0903.0278, 2009.**

11.3 Trabalhos apresentados em Eventos Nacionais e Internacionais

1. BRUNETTO, G; SANTOS, R. B.; **AUTRETO, P A S**; MACHADO, L. D.; SANTOS, R P B dos Santos; GALVAO D S, *A nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene*, **WE-Heraeus Summer School for Physics, Jacobs University, Bremen, Alemanha, 2011. (Poster)**
2. **AUTRETO, P A S**; FLORES, M Z S; LEGOAS, S B; GALVAO, D S, *Carbon Nanotube with Square Cross-section: An Ab Initio Investigation*, **2011 Spring Meeting of Material Research Society. Symposium YY: Computational Semiconductor Materials Science, San Francisco, CA, Estados Unidos da América, 2011. (Oral)**
3. **AUTRETO, P A S**; LAGOS, M J; SATO, F; BETTINI, J; ROCHA, AR; RODRIGUES, V; Ugarte, D; GALVAO, D S, *On the Intrinsic Stability of the Smallest Possible Silver Nanotube: A Combined HRTEM and Ab Initio Investigation*, **2011 Spring Meeting of Material Research Society. Symposium DD: Quantitative Characterization of Nanostructured Materials, San Francisco, CA, Estados Unidos da América, 2011. (Oral)**
4. SANTOS, R P B; **AUTRETO, P A S**; FLORES, M Z S; LEGOAS, S B; GALVAO, D S, *The Dynamics of Formation of Graphane-like Fluorinated Graphene Membranes (Fluorographene): A Reactive Molecular Dynamics Study*, **2011 Spring Meeting of Material Research Society. Symposium Y: Functional Two-Dimensional Layered Materials, San Francisco, CA, Estados Unidos da América, 2011. (Poster)**
5. FLORES, M Z S; **AUTRETO, P A S**; LEGOAS, S B; GALVAO, D S, *A Fully Atomistic Reactive Molecular Dynamics Study on the Formation of Graphane from Graphene Hydroge-*

- nated Membranes*, 2010 MRS Fall Meeting.Symposium C: Fundamentals of Low-Dimensional Carbon Nanomaterials, Fall MRS, Boston, MA, Estados Unidos da América, 2010. (Oral)
6. AUTRETO, P A S; LEGOAS, S B; FLORES, M Z S; GALVAO, D S, *An Ab Initio investigation of carbon nanotube with square cross-section*, XI Encontro de Jovens Pesquisadores, Campinas, SP, Brasil, 2010. (Oral)
7. AUTRETO, P A S; FLORES, M Z S; LEGOAS, S B; GALVAO, D S, *Carbon nanotube with square cross-section*, Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos, Fortaleza, CE, Brasil, 2010. (Poster)
8. VANSCONCELOS, C K; FERREIRA, G R; FLORES, M Z S; AUTRETO, P A S; GALVAO, D S; BIANCHI, R, *Theoretical and Experimental Investigations of Polymer Photodegradation Process to the Viability Analysis of Radiation Sensor for Neonatal Phototherapy*, 2010 MRS Fall Meeting.Symposium HH: Polymer-Based Smart Materials–Process, Properties, and Application, Boston, MA, Estados Unidos da América, 2010. (Poster)
9. FLORES, M Z S; BRUNETTO, B; AUTRETO, P A S; GALVAO, D S, *On the Formation of Suspended Atomic Chains from Mechanical Stretching: Differences and Similarities Between Graphene and Metals*, 2010 MRS Fall Meeting. Symposium P: Deformation Mechanisms, Microstructure Evolution, and Mechanical Properties of Nanoscale Materials, Boston, MA, Estados Unidos da América, 2010. (Oral)
10. AUTRETO, P A S; LAGOS, M; SATO, F; RODRIGUES, V; UGARTE, D; GALVAO, D S, *The anomalous interatomic distances in Suspended Gold Atomic Chains*, 2010 Spring College on Computational Nanoscience of International Centre of Theoretical Physics (ICTP), Trieste, Itália, 2010. (Poster)

11. LEGOAS, S B; AUTRETO, P A S; FLORES, M Z S; GALVAO, D S, *On the Formation Graphane from Graphene: A Molecular Dynamics Study*, **2009 Fall Meeting of Materials Research Society (MRS)**. L: Large-Area Electronics from Carbon Nanotubes, Graphene, and Related Noncarbon Nanostructures, Boston, MA, Estados Unidos da América, **2009**. (Oral)
12. AUTRETO, P A S; LAGOS, M; SATO, F; RODRIGUES, V; UGARTE, D; GALVAO, D S, *The Origin of the Anomalous Interatomic Distances in Suspended Gold Atomic Chains Revisited*, **2009 Fall Meeting of Materials Research Society (MRS)**. NN: Advanced Microscopy and Spectroscopy Techniques for Imaging Materials with High Spatial Resolution, Boston, MA, Estados Unidos da América, **2009**. (Oral)
13. FLORES, M Z S; AUTRETO, P A S; LEGOAS, S. B; GALVAO, D S, *The role of H frustration in graphane-like structures*, **Cambridge CNT Symposium**, Cambridge, Cambridgeshire, Inglaterra, UK, **2009**. (Poster)
14. AUTRETO, P A S; SATO, F; DANTAS, S O; GALVAO, D S, *Estudo da Formação de Cadeias Lineares de Platina por Dinâmica Molecular*, **II Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular**, Brasília, DF, Brasil, **2008**. (Poster)
15. AUTRETO, P A S; SATO, F; UGARTE, D; GALVAO, D S; ROCHA, A R, COURA, P Z; Dantas, S O, *Estudo dos aspectos estruturais e eletrônicos de nanofios de platina (Structural and electronic aspects of platinum nanowires)*, **XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, Águas de Lindóia, SP, Brasil, **2008**. (Poster)
16. AUTRETO, P A S; COLUCI, V R; BAUGHMAN, R. H; GALVAO, D S, *Transição auxético para não auxético em redes porosas de carbono (Auxetic to non-auxetic in carbon networks)*, **III Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono**. Curitiba, PR, Brasil, **2008**. (Oral)

17. **AUTRETO, P A S; COLUCI, V R; GALVAO, D S**, *Solvent Theoretical models applied to melanins*, VI Encontro do projeto instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos IMMP, Nazaré Paulista, SP, Brasil, 2007. (Oral)

11.4 Atividades Extra-curriculares associadas ao Instituto de Física Gleb Wataghin

- **Physicae** - Editor-geral desde 2007
- **X Encontro de Jovens Pesquisadores** - comissão organizadora em 2008.
- **Associação de Pós-graduandos em Física (APGF)** - presidente no período de 2007/2008.
- **IX Encontro de Jovens Pesquisadores** - comissão organizadora em 2007.
- **Monitor em curso da Pós-graduação** - Eletrodinâmica II (Prof. Antônio Rubens Brito de Castro)
- **Monitor em curso da Pós-graduação** - Mecânica Quântica II (Prof. Antônio Rubens Brito de Castro)
- **Programa de Estágio Docente** - Física I (coordenação do Prof. Kleber Pirota)
- **Programa de Estágio Docente** - Laboratório de Física I (coodenação do Prof. Varlei Rodrigues)

Referências Bibliográficas

- 1 SATO, F. *Estudo de Dinâmica Molecular de Nanoestruturas Orgânicas e Nanofios Metálicos*. 116 p. Tese (Doutorado em Física) — IFGW, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- 2 LANDMAN, U. et al. Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation, and fracture. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 248, n. 4954, p. 454, 1990.
- 3 KONDO, Y.; TAKAYANAGI, K. Gold nanobridge stabilized by surface structure. *Physical review letters*, APS, v. 79, n. 18, p. 3455–3458, 1997.
- 4 OHNISHI, H.; KONDO, Y.; TAKAYANAGI, K. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 395, n. 6704, p. 780–783, 1998.
- 5 REGO, L. et al. *Phys. Rev. B*, n. 67, 2003.
- 6 DELIN, A.; TOSATTI, E.; WEHT, R. Magnetism in atomic-size palladium contacts and nanowires. *Physical review letters*, APS, v. 92, n. 5, p. 57201, 2004.

- 7 CYROT-LACKMANN, F. Sur le calcul de la cohesion et de la tension superficielle des metaux de transition par une methode de liaisons fortes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 29, n. 7, p. 1235–1243, 1968.
- 8 DUCASTELLE, F.; CYROT-LACKMANN, F. Moments developments and their application to the electronic charge distribution of d bands. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 31, n. 6, p. 1295–1306, 1970.
- 9 DUCASTELLE, F.; CYROT-LACKMANN, F. Moments developments:: Ii. application to the crystalline structures and the stacking fault energies of transition metals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 285–301, 1971.
- 10 SATO, F. et al. On the lifetime of suspended atomic chains formed from stretched metallic gold nanowires. *Physicæ*, v. 8, n. 8, 2009.
- 11 CLERI, F.; ROSATO, V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, APS, v. 48, n. 1, p. 22, 1993.
- 12 LEGOAS, S. B. et al. *Phys. Rev. Let.*, n. 93, p. 216101, 2003.
- 13 SATO, F. et al. Computer simulations of gold nanowire formation: the role of outlayer atoms. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Springer, v. 81, n. 8, p. 1527–1531, 2005.
- 14 SKORODUMOVA, N.; SIMAK, S. Stability of gold nanowires at large au-au separations. *Physical Review B*, APS, v. 67, n. 12, p. 121404, 2003.
- 15 LEGOAS, S. B. et al. *Phys. Rev. Let.*, n. 88, p. 076105, 2002.
- 16 NOVAES, F. et al. Effect of impurities in the large au-au distances in gold nanowires. *Physical review letters*, APS, v. 90, n. 3, p. 36101, 2003.

- 17 COURA, P. et al. On the structural and stability features of linear atomic suspended chains formed from gold nanowires stretching. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 4, n. 7, p. 1187–1191, 2004.
- 18 Van Duin, A. et al. Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A*, ACS Publications, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001.
- 19 DELLEY, B. From molecules to solids with the dmol(3) approach. *Journal of Chemical Physics*, v. 113, n. 18, p. 7756–7764, 2000. Is available from Accelrys, Inc., as part of Materials Studio and the Cerius2 program suites <http://www.accelrys.com>.
- 20 ALLINGER, N.; YUH, Y.; LII, J. Molecular mechanics. the mm3 force field for hydrocarbons. 1. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 111, n. 23, p. 8551–8566, 1989.
- 21 ALLINGER, N.; LI, F.; YAN, L. Molecular mechanics. the mm3 force field for alkenes. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Online Library, v. 11, n. 7, p. 848–867, 1990.
- 22 ALLINGER, N. et al. Molecular mechanics (mm3) calculations on conjugated hydrocarbons. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Online Library, v. 11, n. 7, p. 868–895, 1990.
- 23 JOHNSTON, H.; PARR, C. Activation energies from bond energies. i. hydrogen transfer reactions. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 85, n. 17, p. 2544–2551, 1963.
- 24 JOHNSTON, H.; JAIN, K. Sulfur dioxide sensitized photochemical oxidation of hydrocarbons. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 131, n. 3412, p. 1523, 1960.
- 25 TERSOFF, J. New empirical model for the structural properties of silicon. *Physical Review Letters*, APS, v. 56, n. 6, p. 632–635, 1986.

- 26 BRENNER, D. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, APS, v. 42, n. 15, p. 9458, 1990.
- 27 REED, M. et al. Conductance of a molecular junction. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 278, n. 5336, p. 252, 1997.
- 28 RODRIGUES, V.; FUHRER, T.; UGARTE, D. Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowires. *Physical review letters*, APS, v. 85, n. 19, p. 4124–4127, 2000.
- 29 OHNISHI, H.; KONDO, Y.; TAKAYANAGI, K. *Nature*, n. 95, p. 780, 1998.
- 30 KIZUKA, T. et al. Cross-sectional time-resolved high-resolution transmission electron microscopy of atomic-scale contact and noncontact-type scannings on gold surfaces. *Physical Review B*, APS, v. 55, n. 12, p. 7398–7401, 1997.
- 31 J.M.van Ruitenbeek, J. H. der B. L. J. In: _____. *Nanowires*. [S.l.]: NATO Advanced Studies Institute, 1997.
- 32 Van Wees, B. et al. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas. *Physical Review Letters*, APS, v. 60, n. 9, p. 848–850, 1988.
- 33 SIRVENT, C. et al. Stm study of the atomic contact between metallic electrodes. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 218, n. 1-4, p. 238–241, 1996.
- 34 LUDOPH, B.; Van Ruitenbeek, J. Conductance fluctuations as a tool for investigating the quantum modes in atomic-size metallic contacts. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 3, p. 2273, 2000.
- 35 BRANDBYGE, M. et al. Quantized conductance in atom-sized wires between two metals. *Physical Review B*, APS, v. 52, n. 11, p. 8499, 1995.

- 36 BETTINI, J. et al. Real-time atomic resolution study of metal nanowires. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Springer, v. 81, n. 8, p. 1513–1518, 2005.
- 37 BRATKOVSKY, A.; SUTTON, A.; TODOROV, T. Conditions for conductance quantization in realistic models of atomic-scale metallic contacts. *Physical Review B*, APS, v. 52, n. 7, p. 5036, 1995.
- 38 OSHIMA, Y.; ONGA, A.; TAKAYANAGI, K. Helical gold nanotube synthesized at 150 k. *Physical review letters*, APS, v. 91, n. 20, p. 205503, 2003.
- 39 RODRIGUES, V.; UGARTE, D. In: WANG, Z. L. (ed). *Nanowires and Nanobelts*. [S.l.]: Kluwer, Dordrecht, 2003. v. 1, p. 177.
- 40 S.P. McGlynn, L. V. M. K. D. C. *Introduction to Applied Quantum Chemistry*. New York: Rinehart e Winston INC.
- 41 BÜTTIKER, M. et al. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Physical Review B*, APS, v. 31, n. 10, p. 6207, 1985.
- 42 LANDRUM, G.; GLASSEY, W. Yaehmop “yet another extended hückel molecular orbital package”, version 2.0. *The YAeHMOP software is freely available on the web at <http://sourceforge.net/projects/yaehmop>*, 1997.
- 43 ROCHA, A. *Modelo Teorico para o Transporte em Nanoestruturas*. 73 p. Tese (Mestrado em Física) — IFGW, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- 44 LAGOS, M. *Efeitos Estruturais na Quantizacao da Condutancia de Nanofios Metalicos*. 80 p. Tese (Mestrado em Física) — IFGW, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- 45 A.PIMPINELLI, J. C. *Physics of Crystal Growth*. Cambridge, England: Cambridge University, 1998.

- 46 EMBERLY, E.; KIRCZENOW, G. Theoretical study of electrical conduction through a molecule connected to metallic nanocontacts. *Physical Review B*, APS, v. 58, n. 16, p. 10911, 1998.
- 47 EMBERLY, E.; KIRCZENOW, G. Electron standing-wave formation in atomic wires. *Physical Review B*, APS, v. 60, n. 8, p. 6028, 1999.
- 48 MARKS, L. Experimental studies of small particle structures. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 57, p. 603, 1994.
- 49 YANSON, A.; YANSON, I. JM v. Ruitenbeek. *Nature*, v. 400, p. 144, 1999.
- 50 MARES, A.; Van Ruitenbeek, J. Observation of shell effects in nanowires for the noble metals Cu, Ag, and Au. *Physical Review B*, APS, v. 72, n. 20, p. 205402, 2005.
- 51 KIZUKA, T. Atomic process of point contact in gold studied by time-resolved high-resolution transmission electron microscopy. *Physical Review Letters*, APS, v. 81, n. 20, p. 4448–4451, 1998.
- 52 KOIZUMI, H. et al. Quantitative high-resolution microscopy on a suspended chain of gold atoms. *Ultramicroscopy*, v. 88, n. 1, p. 17–24, 2001.
- 53 RODRIGUES, V.; UGARTE, D. Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions. *Physical Review B*, v. 6307, n. 7, 2001.
- 54 LAGOS, M. et al. Observation of the smallest metal nanotube with a square cross-section. *Nature Nanotech.*, n. publicado on line em 25 de janeiro de 2009, 2009.
- 55 KONDO, Y.; TAKAYANAGI, K. Synthesis and characterization of helical multi-shell gold nanowires. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 289, n. 5479, p. 606, 2000.
- 56 OSHIMA, Y. et al. Evidence of a single-wall platinum nanotube. *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 12, p. 121401, 2002.

- 57 BETTINI, J. et al. Nanowires and suspended atom chains from metal alloys. *Arxiv preprint cond-mat/0601617*, 2006.
- 58 ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, APS, v. 53, n. 16, p. 10441–10444, 1996.
- 59 SOLER, J. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, p. 2745, 2002.
- 60 PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- 61 TROULLIER, N.; MARTINS, J. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, APS, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, 1991.
- 62 MONKHORST, H.; PACK, J. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, APS, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 1976.
- 63 LAGOS, M. et al. Observation of the smallest square cross-section metal nanotube. *Nature Nanotechnology*, v. 4, p. 149–152, 2009.
- 64 AUTRETO, P. et al. Intrinsic stability of the smallest possible silver nanotube. *Physical Review Letters*, APS, v. 106, n. 6, p. 65501, 2011.
- 65 CHENG, D. et al. Magic structures and quantum conductance of [110] silver nanowires. *Physical review letters*, APS, v. 96, n. 9, p. 96104, 2006.
- 66 YANG, A. et al. Vibrational properties between silver (4, 4) nanotube and nanowire. *Journal of Applied Physics*, v. 110, p. 023514, 2011.
- 67 RODRIGUES, V. et al. Quantum conductance in silver nanowires: Correlation between atomic structure and transport properties. *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 15, p. 153402, 2002.

- 68 AGRAIT, N.; YEYATI, A.; Van Ruitenbeek, J. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Physics Reports*, Elsevier, v. 377, n. 2-3, p. 81–279, 2003.
- 69 ZHAO, X. et al. Smallest carbon nanotube is 3 Å in diameter. *Physical review letters*, APS, v. 92, n. 12, p. 125502, 2004.
- 70 EATON, P.; COLE, T. Cubane. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 86, n. 15, p. 3157–3158, 1964.
- 71 PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- 72 PENG, H. et al. Strong and ductile colossal carbon tubes with walls of rectangular macropores. *Physical Review Letters*, APS, v. 101, n. 14, p. 145501, 2008. ISSN 1079-7114.
- 73 NOVOSELOV, K. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, AAAS, v. 306, n. 5696, p. 666, 2004.
- 74 FLORES, M. et al. Graphene to graphane: a theoretical study. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 20, p. 465704, 2009.
- 75 WITHERS, F.; DUBOIS, M.; SAVCHENKO, A. Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors. *Physical Review B*, APS, v. 82, n. 7, p. 73403, 2010. ISSN 1550-235X.
- 76 PONOMARENKO, L. et al. Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots. *Science*, AAAS, v. 320, n. 5874, p. 356, 2008.
- 77 GUINEA, F.; KATSNELSON, M.; GEIM, A. Energy gaps and a zero-field quantum hall effect in graphene by strain engineering. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 30–33, 2009.

- 78 HAN, M. et al. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, APS, v. 98, n. 20, p. 206805, 2007. ISSN 1079-7114.
- 79 LI, X. et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, AAAS, v. 319, n. 5867, p. 1229, 2008.
- 80 HAN, M. et al. Electronic transport measurements in graphene nanoribbons. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, v. 244, n. 11, p. 4134–4137, 2007. ISI Document Delivery No.: 237EG Times Cited: 6 Cited Reference Count: 18 Han, Melinda Ozyilmaz, Barbaros Zhang, Y. Jarillo-Herero, P. Kim, Philip WILEY-V C H VERLAG GMBH WEINHEIM.
- 81 STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, Elsevier, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007. ISSN 0008-6223.
- 82 GILJE, S. et al. A chemical route to graphene for device applications. *Nano Lett*, ACS Publications, v. 7, n. 11, p. 3394–3398, 2007.
- 83 GOMEZ-NAVARRO, C. et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Lett*, ACS Publications, v. 7, n. 11, p. 3499–3503, 2007.
- 84 RUOFF, R. Graphene: Calling all chemists. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 10–11, 2008. ISSN 1748-3387.
- 85 WU, X. et al. Epitaxial-graphene/graphene-oxide junction: An essential step towards epitaxial graphene electronics. *Physical review letters*, APS, v. 101, n. 2, p. 26801, 2008. ISSN 1079-7114.
- 86 KAISER, A. et al. Electrical conduction mechanism in chemically derived graphene monolayers. *Nano letters*, ACS Publications, v. 9, n. 5, p. 1787–1792, 2009. ISSN 1530-6984.
- 87 SOFO, J.; CHAUDHARI, A.; BARBER, G. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B*, APS, v. 75, n. 15, p. 153401, 2007. ISSN 1550-235X.

- 88 RYU, S. et al. Reversible basal plane hydrogenation of graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 12, p. 4597–4602, 2008. ISSN 1530-6984.
- 89 ELIAS, D. et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, AAAS, v. 323, n. 5914, p. 610, 2009.
- 90 NAIR, R. et al. Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon. *Small*, Wiley Online Library, v. 6, n. 24, p. 2773–2914, 2010. ISSN 1613-6829.
- 91 EDA, G.; CHHOWALLA, M. Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Advanced Materials*, v. 22, n. 22, p. 2392–2415, 2010. Times Cited: 5.
- 92 BAUGHMAN, R.; ECKHARDT, H.; KERTESZ, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp and sp atoms. *The Journal of chemical physics*, v. 87, p. 6687, 1987.
- 93 BAUGHMAN, R. H. G. D. S. C. C. W. Y.; TOMANEK, D. Fullerenes: a new family of porous fullerenes. *Chemical Physics Letters*, v. 204, n. 1,2, p. 8–14, 1993.
- 94 BIERI, M. et al. Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, n. 45, p. 6919–6921, 2009.
- 95 Van Duin, A.; DAMSTÉ, J. Computational chemical investigation into isorenieratene cyclisation. *Organic Geochemistry*, Elsevier, v. 34, n. 4, p. 515–526, 2003. ISSN 0146-6380.
- 96 CHENOWETH, K.; DUIN, A. van; Goddard III, W. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *J. Phys. Chem. A*, ACS Publications, v. 112, n. 5, p. 1040, 2008.

- 97 SCHULMAN, J. M.; DISCH, R. L. A theoretical study of large planar n phenylenes. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, p. 10010–10014, 2007.

Anexos - Artigos e Proceedings arbitrados

Capítulo 2

AUTRETO, P A S; SATO, F; LAGOS, M; COURA, P Z, DANTAS, S O; RODRIGUES, V; UGARTE, D; GALVAO, D S, *Structural Study of the Formation of Linear Atomic Suspended Chains from platinum Nanowires Stretching*, **Symposium EE proceedings, MRS Fall Meeting, 1137-EE09-08-W11-08.R1 2009.**

AUTRETO, P A S; SATO, F; LAGOS, M; COURA, P Z; DANTAS, S O; RODRIGUES, V; UGARTE, D; GALVAO, D S *Linear Atomic Suspended Chains Formed from Platinum Nanowires Stretching*, (submetido)

Capítulo 3

LAGOS, M J; AUTRETO, P A S; LEGOAS, S B; SATO, F; RODRIGUES, V; GALVAO, D S; UGARTE, D; *Temperature effects on the occurrence of long interatomic distances in atomic chains formed from stretched gold nanowires*, **Nanotechnology (Bristol. Print)**, v. 22, p. 095705, 2011.

Capítulo 4

SATO, F; LAGOS, M; AUTRETO, P A S; UGARTE, D.; GALVAO, D, *On the Lifetime of Suspended Atomic Chains Formed from Stretched Metallic Gold Nanowires*, **Physicae (APGF)**, v. 8, p. 7-10, 2009.

LAGOS, M J; SATO, F; AUTRETO, P A S; GALVAO, D S; RODRIGUES, V; UGARTE, D, *Temperature effects on the atomic arrangement and conductance of atomic-size gold nanowires generated by mechanical stretching*, **Nanotechnology (Bristol. Print)**, v. 21, p. 485702, 2010.

Capítulo 5

AUTRETO, P A S; V R; GALVAO, D S; ARTACHO, E *Stability considerations for alloys nanowires*, (artigo submetido)

Capítulo 6

AUTRETO, P; LAGOS, M; SATO F; BETTINI, J; ROCHA, A; RODRIGUES, V; UGARTE, D; GALVAO, D, *Intrinsic Stability of the Smallest Possible Silver Nanotube*, **Physical Review Letters**, v. 106, p. 065501, 2011.

Capítulo 7

LAGOS, M; AUTRETO, P; GALVAO, D; UGARTE, D; *Correlation between Quantum Conductance and Atomic Arrangement of Silver Atomic-Size Nanowires*, **Submetido 2011**

Capítulo 8

AUTRETO, P A S; FLORES, M Z S; LEGOAS, S B; GALVAO, D S, *Carbon nanotube with square cross-section: An ab initio investigation*, **The Journal of Chemical Physics**, v. 133, p. 124513, 2010.

Capítulo 9

FLORES, M Z S; AUTRETO, P A S; LEGOAS, S. B.; GALVAO, D S, *Graphene to graphane: a theoretical study* **Nanotechnology (Bristol. Print)**, v. 20, p. 465704, 2009.

AUTRETO, P A S; FLORES, M Z S; LEGOAS, S B; GALVAO, D S, *A Fully Atomistic Reactive Molecular Dynamics Study on the Formation of Graphane from Graphene Hydrogenated Membranes*, **Fundamentals of Low-Dimensional Carbon Nanomaterials, MRS Proceedings**, 1284, 5, 2011.

SANTOS, R P B; **AUTRETO, P A S**; LEGOAS, S B; GALVAO, D S, *Graphene to Fluorographene and Fluorographane: A Theoretical Study*, (artigo submetido)

AUTRETO, P A S; FLORES, M Z S; LEGOAS, S B; GALVAO, D S, *The Dynamics of Formation of Graphane-like Fluorinated raphene Membranes (Fluorographene): A Reactive Molecular Dynamics Study*, **Proceeding MRS aceito em 2011**

BRUNETTO, G; **AUTRETO, P A S**; MACHADO, L D; SANTOS, R P B dos Santos; GALVAO D S, *A nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene*, (artigo submetido)

Structural Study of the Formation of Suspended Linear Atomic Chains from Platinum Nanowires Stretching

Pedro A. S. Autreto¹, Fernando Sato¹, Maureen Lagos^{1,3}, Pablo Z. Coura², Socrates O. Dantas², Varlei Rodrigues¹, Daniel Ugarte^{1,3}, Douglas S. Galvão¹.

¹Institute of Physics Gleb Wataghin, University of Campinas - UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP, Brazil.

²Department of Physics, Federal University of Juiz de Fora - UFJF, 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brazil.

³Brazilian Synchrotron Light Laboratory - LNLS, 13084-971, Campinas, SP, Brazil.

ABSTRACT

In this work we report results from the study of the atomistic aspects of the elongation and rupture of Pt NWs using real-time atomic-resolution transmission electron microscopy (dynamical HRTEM) and molecular dynamics (MD) simulations. We have observed the formation of suspended linear atomic chains (LACs) for all crystallographic directions investigated with the probability of LAC occurrence following the sequence [110], [100], and [111].

INTRODUCTION

In last few years a considerable number of experimental and theoretical works have been carried out to investigate metallic nanostructures [1]. The refinement of experimental techniques such as scanning tunneling microscopy, mechanically controllable break junction and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) allowed the discovery of new phenomena at nano-scale.

Among nanostructures, metallic nanowires have attracted great interest from many researchers due to observation of very interesting physical phenomena as spin filters, quantized conductance, etc [1]. They can be used as fundamental building block in diverse domains such as nanoelectronics, friction, biological sensors, etc.

From the experimental point to view, two techniques have been mostly used in nanowire investigations; mechanically controllable break junction [2,3,4] and in situ high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) [5]. HRTEM experiments allow the combination of atomic resolution with real-time image acquisition. In these experiments a beam of electrons is focused on thin metallic films generating holes (see Figure 1 (b)). This process is then repeated focusing the beam at other positions of the film (see Figure 1 (c)). As a result of this procedure a nanoscale neck between two holes might be created. This nanoconstriction can evolve in time, leading sometimes, to the formation of nanowires (NWs) (see Figure 1 (d)). If the process is continued the spontaneous NW stretching can lead to the formation of suspended linear atomic chains (LACs), composed of one up to few atoms.

The existence of these nanostructures was demonstrated using scanning tunneling microscope and mechanically controllable break junctions, one year after of the production of the first nanowire in 1998 [5]. Since then, a considerable number of experimental and theoretical

works has been carried out. The LAC existence has been experimentally observed to many face centered cubic (fcc) metals, such as Au [1,3,5], Cu [6] and Au-Ag alloys [7], among others.

In this work we report HRTEM experimental data and molecular dynamics simulations results of the formation of Pt NWs. We have investigated the structural and dynamics aspects of the NW and LAC formation under mechanical stretching.

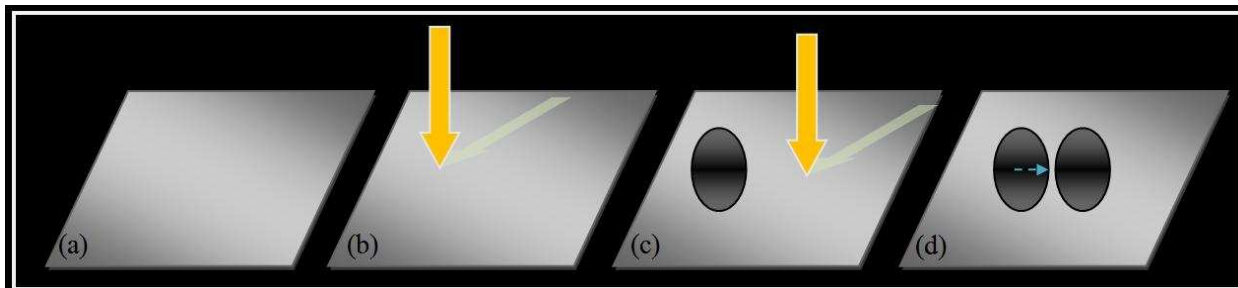


Figure 1 - Scheme of the HRTEM experiments. An electron beam is focused on a very thin metallic film producing holes (a-c). The procedure is repeated at other locations. Sometimes the holes are close enough to generate nanoconstrictions that can evolve in time to form nanowires (d). The spontaneous stretching of the nanowires can evolve to form suspended linear atomic chains.

METHODOLOGY

Platinum NWs were generated in situ in a HRTEM (JEM-3010 URP 300kV, 0.17 nm point resolution at LME/LNLS Campinas, Brazil) using the method developed by Takayanagi's group [5]. This process is recorded with a high sensitive TV camera (Gatan 622SC, time resolution 0.033 s). The dynamic HRTEM observations have been realized at room temperature (~300 K). Due to its intrinsic hardness it is more difficult to perform these experiments on Pt than to other softer metals such Au and Ag.

In order to theoretically address the dynamical aspects of the NW and LAC formation it is necessary to have a realistic description of the experimental conditions. Thus, structures with large number of atoms should be considered, which precludes the use of sophisticated ab initio methods. We have developed a methodology based on tight-binding molecular dynamics (TB-MD) techniques using second-moment approximation (SMA) [8,9] with a small number of adjustable parameters. The methodology allows us to take into account important experimental features, such as; different crystallographic orientations and statistical thermal fluctuations. Other advantages of this methodology it is its low computational cost, no need of using artificial periodic boundary conditions and more realistic pulling velocity values. This methodology has been successfully used to the study of Au [10,11], Cu [6,12] and Au-Ag alloys [7].

The tight-binding molecular dynamics techniques using second-moment is based on the well-known fact that cohesive properties of transition metals and their alloys originate mainly from the large d-band density of states (DOS) [13]. The methodology is completely general and can be used for study of fcc and body centered cubic (bcc) structures.

The cohesive energy E_C based in TB-SMA of the system can be obtained by Equation 1 [8,9]:

$$E_C = \sum_i \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-\rho_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)} - \left[B_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)} \right]^{1/2} \quad (1)$$

The first term is the repulsive contribution, normally assumed as pair wise and described by Born-Mayer type interaction. The second term ensures system stability and it is an attractive interaction (SMA) quantum mechanical in origin that incorporates many-body summations. The Beeman's [14] algorithm was used to integrate the equations of motion, with a time step of 2×10^{-15} s for all simulations. The use of TB-SMA potentials makes our code exceptionally fast, requiring typically only 30 minutes in a good Pentium IV for structures containing hundreds of atoms. For more details about the methodology see ref. [12].

The structures investigated in the simulations are generated as a regular lattice for the different crystallographic directions considered here ([100], [110] and [111]). In order to mimic the influence of the apex crystal orientation on the NW stability and dynamical growth, the frontier layers (two for [100] and [110], and three for [111], for consistency with AB and ABC stacking, respectively) are kept geometrically constrained during the simulations. These numbers are enough for the NWs apices to preserve their epitaxial orientations (Figure 2). These layers are free to move only along the NW elongation direction, but there are no other constraints for the remaining layers. The stretching (pulling) process is simulated increasing the NW length along the directions indicated by the arrows in Figure 2. Before starting the pulling processes the structures are thermally equilibrated in plateau steps from 5 to 300 K (average of 40000 steps).

Various parameters as temperature, size of cluster (up to ~400 atoms) and speed of pulling were varied in order to determine their influence in the NW evolution and LAC formation.

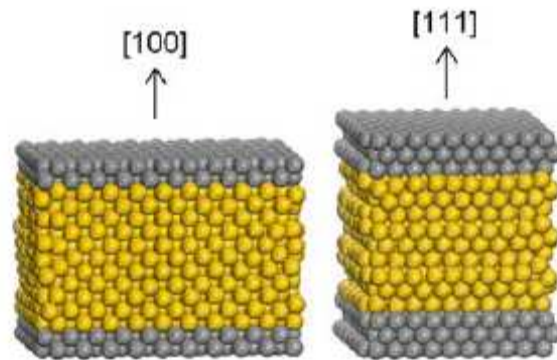


Figure 2 – Examples of the simulated structures of different crystallographic orientations. The darker layers are the buffer layers kept frozen during the simulations in order to preserve the crystallographic directions.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In Figure 3 we present typical HRTEM results showing the Pt NW evolution, LAC formation and rupture. In Figure 4 we present typical results from molecular dynamics simulations. We have run more than 600 simulations for structures with different size, orientations, temperature and pulling velocities in order to verify whether the LAC formation

was possible for the large range of parameters. In contrast to other fcc metals we have observed LAC formation for all investigated crystallographic directions. We have obtained LACs composed of 2 up to 8 atoms, with the occurrence of structures with 2 and 3 atoms the most frequently observed.

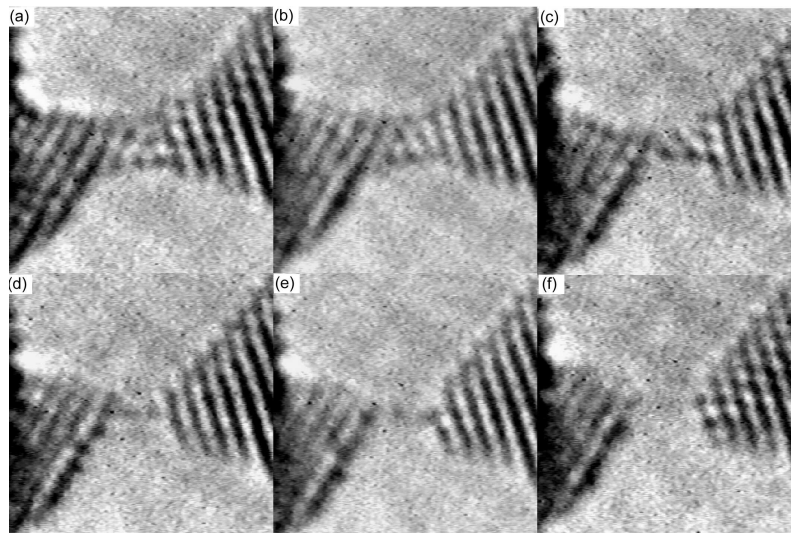


Figure 3 - Snapshots from real-time HRTEM experiments showing the evolution of platinum rod-like NW in [110] crystallographic orientation. Note that the NW evolves (c) into pyramid contacts and (d) (e) finally form a suspended atomic chain before (f) breaking. Atomic positions appear in dark. The initial LAC structure contains two atoms (Fig. 3d).

The theoretical simulations suggest that the general mechanism associated with the LAC formation is the result of two competing processes, one trying to preserve the fcc arrangement against the deformation (elastic) energy. As we increase the NW length we increase the elastic energy, when the fcc is no longer possible (in terms of energy) we observe atomic reconstructions leading to a new and smaller fcc structure. The process is repeated as the length increase continues until a moment where not enough atoms are present and then the LACs start to be formed.

In order to have an estimate of the probability of LAC formation for the different crystallographic orientations we run a subset of 31 simulations (for each orientation, totaling 93 simulations) for structures with the same number of atoms ($4 \times 6 \times 4$), same temperature (300 K) and pulling velocity (0.6 m/s) and a random generator for the initial atom velocities. For these conditions we have observed the LAC formation in 77.4%, 58.0%, and 32.3% of the cases for [100], [110], and [111], respectively. The [100] is the orientation where the LACs (mostly composed of 2 and 3 atoms) are easiest formed. It is followed by the [110] direction. This is also the direction where longer chains were observed (typically 4 and 5 atoms). The [111] direction is the one with the lowest probability of LAC formation, and when it occurs the LACs are short ones. This is in qualitatively good agreement with the available experimental data. It seems that when the LAC structures begin to be formed the different surface energies for the different orientations determine the different statistics. For other fcc metals where the relative energy surface orientations are different it has been reported different statistics which seem to be consistent with our results.

The theoretical simulations suggest that the general mechanism associated with the LAC formation is the result of two competing processes, one trying to preserve the fcc arrangement against the deformation (elastic) energy. As we increase the NW length we increase the elastic energy, when the fcc is not longer possible (in terms) of energy we observe atomic reconstructions leading to a new and smaller fcc structure. The process is repeated as the length increase continues until a moment where not enough atoms are present and then the LACs start to be formed.

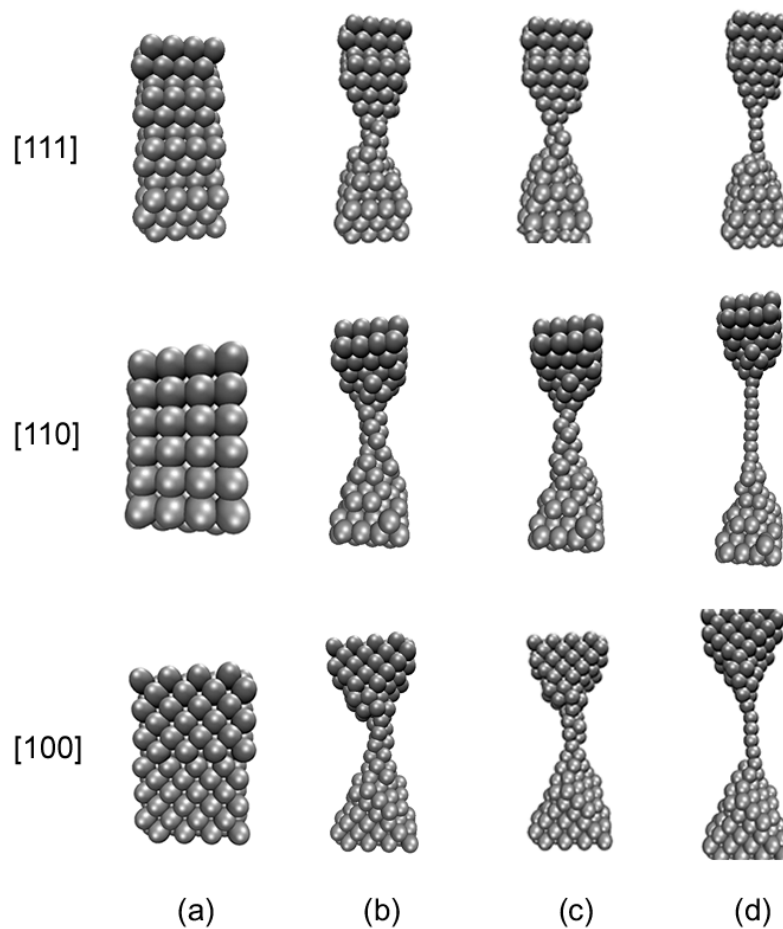


Figure 4 – Typical molecular dynamics results for the stretching simulation of Pt nanowires for the simulated different crystallographic directions ([111], [110], and [100]). Different time stages (a-d) are presented leading to the formation of atomic suspended chains (d).

Although some of the structural features observed for Pt NWs are similar to the ones reported to other metals such as Au, Ag, Cu and Au-Ag alloys, some peculiar features were observed, such as the tendency of appearance of ‘triple helix’ (Figure 5) prior to the LAC formation in simulations. In this Pt NWs is also commonly observed mismatch of grain boundaries in experiments (Figure 3). These aspects need further investigations and work along these lines is in progress.

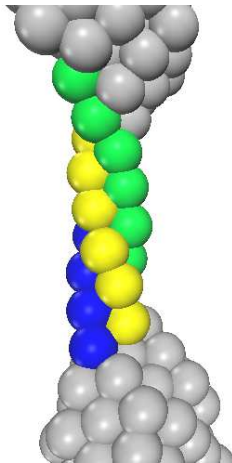


Figure 5 – Snapshot from molecular dynamics simulations showing typical ‘triple helix’ the precedes the formation of suspended atomic chains.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge partial financial support from the Brazilian agencies FAPESP, FAPEMIG, CAPES, and CNPq.

REFERENCES

- [1] N. Agrait, A. Yeyati, and J. Ruitenbeek. *Phys. Rep.*, **81**, 377 (2003) and references therein cited.
- [2] J. M. Krams, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, and L. J. de Jongh *Nature (London)* **375**, 767 (1995).
- [3] V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
- [4] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, L. J. de Jongh. *Physica (Amsterdam)* **191C**, 485 (1992).
- [5] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi. *Nature (London)* **395**, 780 (1998).
- [6] J.C. González, V. Rodrigues, J. Bettini, L. G. C. Rego, A. R. Rocha, P. Z. Coura, S. O. Dantas, F. Sato, D. S. Galvão, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 126103 (2004).
- [7] J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. S. Galvão, and D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* **1**, 182 (2006).
- [8] F. Cleri, V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [9] D. Tomanek, A.A. Aligia, C.A. Balsero, *Phys. Rev. B* **32**, 5051 (1985).
- [10] P. Z. Coura, S. B. Legoas, A. S. Moreira, F. Sato, V. Rodrigues, S. O. Dantas, D. Ugarte, and D. S. Galvão, *Nano Letters* **4**, 1187 (2004).
- [11] F. Sato, A. S. Moreira, P. Z. Coura, S. O. Dantas, S. B. Legoas, D. Ugarte, and D. S. Galvão *Appl. Phys.* **A81**, 1527 (2005).
- [12] F. Sato, A. S. Moreira, J. Bettini, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. Ugarte and D. S. Galvão, *Phys. Rev.B* **74**, 193401 (2006).
- [13] F. Ducastelle, *J. Phys.* **31**, 1055 (1970).
- [14] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, Oxford 1996).

Linear Atomic Suspended Chains Formed from Platinum Nanowires Stretching

P.A.S. Autreto¹, F. Sato¹, Pablo Z, Coura³, Socrates O. Dantas³, Daniel

Ugarte^{1,2}, Maureen Lagos^{1,2}, Varlei Rodrigues¹, and D. S. Galvão^{1*}

¹*Institute of Physics Gleb Wataghin, University of Campinas - UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

²*Brazilian Synchrotron Light Laboratory - LNLS, 13084-971, Campinas, SP, Brazil and*

³*Department of Physics, Federal University of Juiz de Fora - UFJF, 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brazil*

(Dated: January 3, 2012)

In this work we report experimental (high resolution transmission electron microscopy) and modeling (tight-binding second moment molecular dynamics simulations) on the formation of Linear Atomic Chains (LACs) formed from platinum nanowire (NW) mechanical stretching. For Pt NWs it well common to observe LAC formation from structures containing grains with different crystallographic orientations. The MD simulations showed that LAC formation are possible from grains with pure and mixed orientations and for all crystallographic directions. For the mixed configurations the probability of LAC formation is determined mainly by the grain orientation with the largest probability value. These results are in good agreement with the available experimental data. The general physical mechanisms associated with LAC formation are addressed.

PACS numbers: 66.30.Pa,68.37.Lp,68.65.-k,81.07.Lk

INTRODUCTION

In last years a considerable number of experimental and theoretical works have been dedicated to investigate nanostructures [1–8]. Advances in experimental techniques such as scanning tunneling microscopy [2, 9–11], mechanically controllable break junction [3, 8] and high resolution transmission electron microscopy [5, 8, 12–15] have possibilited the discovery of new structures and phenomena at nanoscale.

Metalic nanowires (NWs) are one of these nanostructures and have attracted much interest due to observation of very interesting new physical phenomena as spin filters, quantized conductance, etc. They can be used as buildings blocks in a large variety of applications in nanoelectronics, tribology, sensors, etc. [1].

From the experimental point of view, two major techniques have been used to produce NWs; mechanically controllable break junction (MCBJ) [8] and in situ high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) [5, 16]. The MCBJ is more appropriate for quantum transport experiments while the HRTEM allows real-time visualization [17]. The HRTEM was the first one of these two techniques to be used [16]. It is a very powerful tool because its allows the combination of atomic resolution with real-time image acquisition and, consequently, a better evaluation of the dynamical atomistic aspects of NW mechanical elongations. In HRTEM experiments a beam of electrons is focused on very thin metallic films to create holes. The process is repeated on and on, until that as result of these procedures nanoconstrictions between holes are created leading to the formation of nanowires. As these processes continue, the spontaneous and uncontrolled mechanical stretching of the nanowire undergoes a number of structural rearrangements, which can at the end produce Linear Atomic Suspended Chains

(LACs).

LACs were observed using scanning tunneling microscope and mechanically controllable break junctions, just one year after of the production of the first metallic nanowire in 1998 [1]. Since then, a great number of experiments has been realized and showed that the formation of LACs are possible for many different fcc metals [18–20]. The properties of LACs have attracted a great due to their unusual structures and quantized conductance close to $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ (where e is the charge on a electron and h is Planck's constant) for gold [1].

Although extensive studies have been carried to the study of the LAC electronic and transport properties, the mechanical properties and dynamics of LAC formation are not yet fully understood. The study of these properties it is basic and of fundamental importance for the the understanding of phenomena such as friction, adhesion, and wear.

Many different theoretical techniques have been used to study nanowires and LACs, such as, atomistic [2, 21–23], continuum methods [24, 25], mixed models [26–28], and even first-principles quantum mechanics calculations [29–31]. In this letter we used a methodology that pro-

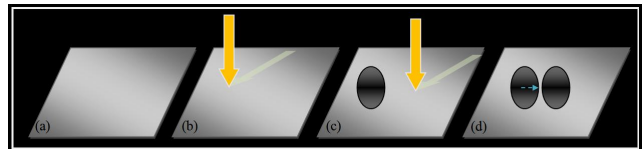


FIG. 1: Scheme of the HRTEM experiments. An electron beam is focused on a very thin metallic film producing holes (a-c). The procedure is repeated at other locations. Sometimes the holes are close enough to generate nanoconstrictions that can evolve in time to form nanowires (d). The spontaneous stretching of the nanowires can evolve to form suspended linear atomic chains.

duced excellent results on the study of LACs of gold and silver [17]. This methodology is based on tight-binding molecular dynamics (MD) techniques using second moment approximations. Due to its relative low computational cost it allows us to consider many cases and to obtain statistical sampling that can be directly contrasted against the experimental data. It has been experimentally observed that NW evolution and LAC formation do not present deterministic behavior and it is important to consider many cases in order to obtain enough statistical data representative of the phenomena. It has also been observed that the probability of LAC formation is dependent on the crystallographic orientation, and these probabilities varies from metal to metal. Besides the low computational cost other advantages of this methodology are that no artificial periodic boundary conditions are needed and that the used NW pulling (stretching) velocities can be more realistic. It can also easily handle defects such as dislocation of the planes that formed the nanowires, which are of fundamental importance in the case of platinum NWs, as we will show below. More details are provided in the methodology section.

In this work we report both experimental HRTEM and MD results of the Pt NW under stretching. We have considered in the simulations perfect Pt clusters (formed by grains with the same crystallographic orientations) and also mismatched clusters (formed by grains with different crystallographic orientations). We have particularly investigated how Pt LACs are formed and how defects affects their structural evolution and probability of formation. Most of the work carried out to NWs did not consider mismatches configurations. In the present study we considered these cases because we have clear evidences from the HRTEM experiments that they are very important for Pt structures.

METHODOLOGY

Platinum NWs were generated in situ in a HRTEM (JEM-3010 URP 300kV, 0.17 nm point resolution at LME/LNLS Campinas, Brazil) using the method developed by Takayanagis group [16]. This process is recorded with a high sensitivity TV camera (Gatan 622SC, time resolution 0.033 s). The HRTEM experiments were performed at room temperature (300 K). Due to its intrinsic hardness it is more difficult to perform these experiments on Pt than to other softer metals such Au and Ag.

In order to theoretically address the nanowire elongation dynamics, it is necessary to have a realistic description of the experimentally generated NWs. Thus, systems with thousands of atoms should be considered, which precludes the use of ab initio or even semiempirical quantum methods [17]. As mentioned above we opted to use a methodology developed based on tight-binding molecular dynamics [32] techniques using second moment

parameters (TB-SMA)[33] with a small set of adjustable parameters. This approach is based on the well-known fact that cohesive properties of transition metal and their alloys originate mainly from the large d-band density of states (DOS). The methodology is completely general and can be used for study of face centered cubic (fcc) and body centered cubic (bcc) structures.

The cohesive energy E_C based on TB-SMA of the system can be obtained by

$$E_C = \sum_i \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-\rho_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)} \quad (1)$$

$$- \left[\sum_j B_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

where:

- $r_0^{\alpha\beta}$ represents the first-neighbor distance in a perfect crystalline $\alpha\beta$ lattice ($\alpha = \beta$ for pure metals and $\alpha \neq \beta$ for alloys);
- $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ is the distance between atoms i and j ;
- $A_{\alpha\beta}$ describes the atom-atom repulsion;
- $\rho_{\alpha\beta}$ represents this repulsion dependence on the relative interatomic distance and is related to the system compressibility;
- $B_{\alpha\beta}$ represents an effective hopping integral;
- $q_{\alpha\beta}$ describes the dependence of the effective hopping integral on the relative interatomic distance.

The first term is the repulsive contribution, normally assumed as pairwise and described by Born-Mayer type interaction and the second term ensures system stability and is an attractive interaction (SMA) quantum mechanical in origin that incorporates many-body summations. The Beerman algorithm was used to integrate the equations of motion, with a time step of 2×10^{-15} s in all simulations. The use of TB-SMA potentials makes our code exceptionally fast, allowing multiple MD runs.

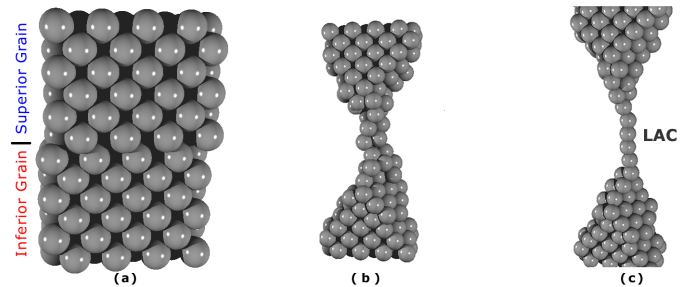


FIG. 2: Molecular Dynamics steps: (a) System thermalization (b) Nanowire Stretching (c) LAC formation

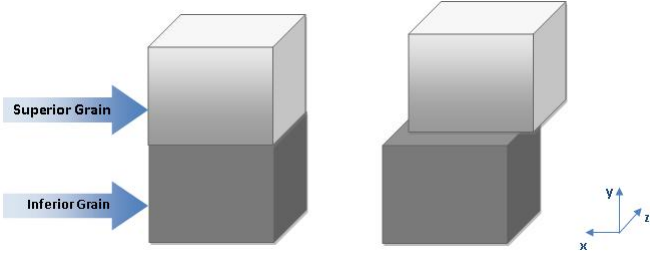


FIG. 3: Cluster configuration for nanowire stretching simulations (a) No displacement (b) Randomly displacement along the xy plane.

The process of simulation of the metallic nanowire stretching is initiated fixing (freezing) the two (for $[100]$ and $[110]$ crystallographic directions) or three (for $[111]$) lowest and highest layers of the metallic cluster. We then heat the cluster, from 0 up to 300 K in steps of 5 K, until the system reaches the thermal equilibrium (average of 40000 steps) (see Figure 2(a)). Then we start to stretch the structure, increase the distance separation between the outmost layers, with constant speed, (see Figure 2(b)). The direction of the pulling is always perpendicular to the plane of the crystallographic direction of reference, here denominated as direction y .

We have considered in the simulations perfect Pt clusters (formed by grains with the same crystallographic orientations) and also mismatched clusters (formed by grains with different crystallographic orientations). We have considered the cases of upper and bottom grains with $[100]$, $[110]$ and $[111]$ crystallographic orientations. The idea is to determine how these mismatches (different crystallographic apices) affect the dynamics and probability of LAC formation. About 500 simulations were performed varying diverse parameters, such as, temperature, size of cluster (up to 400 atoms) and pulling velocities to determine the influence of these variables on LAC formation. After these exploratory investigations for the complete statistical analysis we used clusters containing 96 atoms ($4 \times 6 \times 4$), temperature of 300K, pulling velocity of 0.6 m/s and a random generator for the initial velocity distributions. For the mismatched clusters we generated different configurations ($[100][100]$, $[100][110]$, $[100][111]$, $[110][100]$, $[110][111]$, $[111][111]$ for [superior grain][inferior grain]) randomly displacing (along the xy plane) the superior grain in relation to the inferior one. We considered maximum displacements 1 Å (see Figure 3 following information obtained from HRTEM images. For each crystallographic direction 93 different configurations were considered to the statistical analysis (31 perfect and 62 mismatched Pt clusters, respectively), totaling 276 calculated different analyzed structures.

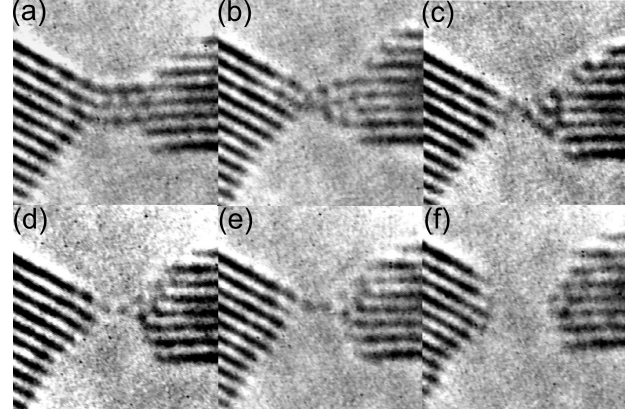


FIG. 4: Snapshots from real time HRTEM experiments showing the evolution of Pt rod-like NWs. The superior grain is in crystallographic orientation $[110]$ while the inferior grain along the $[100]$. Note that the NW evolves (c) into pyramid contacts and finally form a suspended atomic chain ((d) and (e)) before (f) breaking. Atomic positions appear in dark. The initial LAC structure contains one atom (Figure 4d).

RESULTS AND DISCUSSIONS

In Figure 4 we present a sequence of HRTEM snapshots of the LAC formation. Pt NWs elongate spontaneously and become thinner (Figure 4 c); in some cases the apices slide (Figure 4b). Before the NW rupture, linear chains can be formed whose lengths are in the 2-3 atoms range (Figure 4 d and e). These linear chains can last for several seconds before breaking (Figure 4 d) and then the apices retract (Figure 4 f). The whole dynamical process can be better visualized in the movie of the experimental realization (Supporting Information, video 1).

From Figure 4 we can clearly see that the NW is composed of two different grains. The left grain is along the $[110]$ crystallographic orientation while the right one along the $[100]$. These configurations were frequently observed in the nanowires platinum stretching HRTEM experiments and they are suggestive that the mismatched grains can be important to determine the probability of LAC formation.

In Figure 5 we present typical MD results for the dif-

TABLE I: Statistical of LAC formation for pure and mismatched grains, non-displaced (no-disp.) and displaced (disp.)

C.O.	[100]		[110]		[111]	
	no-disp.	disp.	no-disp.	disp.	no-disp.	disp.
[100]	77.4%	68.0%	41.9%	66.1%	61.3%	71,2%
[110]	41.9%	66.1%	58.0%	59.3%	51,6%	58.6%
[111]	61.3%	71,2%	51.6%	58.6%	32,3%	31.3%

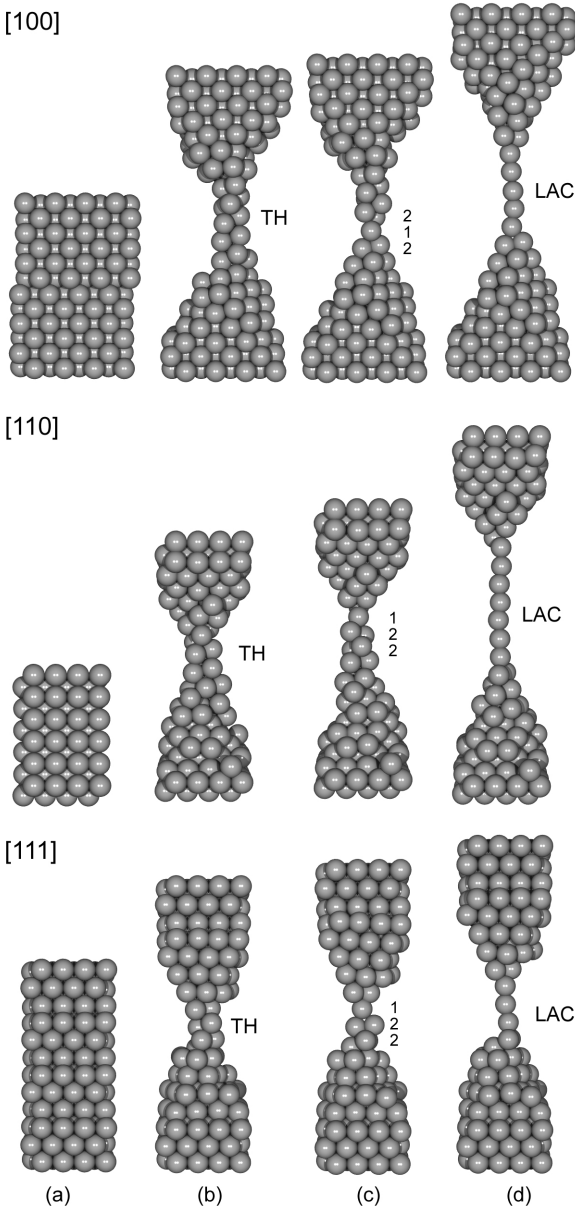


FIG. 5: Typical molecular dynamics results for the stretching simulation of Pt nanowires for the different crystallographic directions ([111], [110], and [100]). Different time stages (a-d) are presented leading to the formation of atomic suspended chains (d).

ferent crystallographic directions. As we can see from Figure 5 LACs can be formed for all the investigated directions. In Table I we present a summary of the statistics of LAC formation for the different crystallographic directions (for pure and mismatched clusters), for the values of simulations mentioned above. As we can see from Table I for the pure cases the probability of LAC formation are 71.6 %, 58.7%, and 31.7% for the [100], [110], and [111] orientations. The [100] is the orientation where the LACs (mostly composed of 2 and 3 atoms) are

easiest formed. It is followed by the [110] direction. This is also the direction where longer chains were observed (typically 4 and 5 atoms). The [111] direction is the one with the lowest probability of LAC formation, and when it occurs the LACs are in general short ones.

When the pure grains are displaced there is a significant decrease in the probability of LAC formation ([100]) or no net effect ([110] and [111]). For the mismatched grains with no displacements, there is no increase in the probability of LAC formation. However, for the mismatched displaced configurations there are always an increase in the probability of LAC formation with relation to the corresponding values of the undisplaced configurations. When we have displaced mismatched configuration the probability of LAC formation is more or less determined by the grain that has the highest probability value. It should be stressed that in the HRTEM experiments aligned (pure and mismatched) structures are rarely seen. For Pt the number of mismatched grains is much higher than the observed for Au and Ag.

These results is in qualitatively good agreement with the available experimental data. It seems that when the LAC structures begin to be formed the different surface energies for the different orientations determine the different statistics. For other fcc metals where the relative energy surface orientations are different it has been reported different statistics which seem to be consistent with our results.

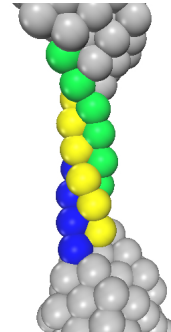


FIG. 6: Snapshot from molecular dynamics simulations showing typical "triple helix" that precedes the formation of suspended atomic chains.

The theoretical simulations suggest that the general mechanism associated with the LAC formation is the result of two competing processes, the preservation of the fcc arrangement against the deformation (elastic) energy. As we increase the NW length we increase the elastic energy, when the fcc is not longer possible (in terms) of energy we observe atomic reconstructions leading to a new and smaller fcc structure. The process is repeated as the length increasing continues until a moment where not enough atoms are present and then the LACs start to be formed.

Although some of the structural features observed for Pt NWs are similar to the ones reported to other metals such as Au, Ag, Cu and Au-Ag alloys, some peculiar features were observed, such as the tendency of appearance of triple helix (Figure 6) prior to the LAC formation in simulations.

ACKNOWLEDGMENTS

Work supported in part by the Brazilian Agencies FAPESP, CNPq and CAPES.

REFERENCES

-
- * Electronic address: autretos@ifi.unicamp.br
- [1] N. Agrait, A. Yeyati, and J. Ruitenbeek, Phys. Rep. p. 377 (2003).
 - [2] U. Landman, W. Luedtke, N. Burnham, and R. Colton, Science p. 454 (1990).
 - [3] J. M. Krans, J. M. Vanruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, and L. J. Dejongh, Nature **375**, 767 (1995).
 - [4] U. Landman, W. Luedtke, B. Salisbury, and R. Whetten, Phys. Rev. Lett. p. 1362 (1996).
 - [5] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, Nature **395**, 780 (1998).
 - [6] A. Yanson, G. Rubio, H. van den Brom, N. Agrait, and J. Ruitenbeek, Nature p. 783 (1998).
 - [7] D. Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejon, A. Garcia, and J. Soler, Phys. Rev. Lett. p. 3884 (1999).
 - [8] V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, Physical Review Letters **85**, 4124 (2000).
 - [9] L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiotz, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, Physical Review Letters **72**, 2251 (1994).
 - [10] N. Agrait, J. G. Rodrigo, and S. Vieira, Physical Review B **47**, 12345 (1993).
 - [11] J. I. Pascual, J. Mendez, J. Gomezherrero, A. M. Baro, N. Garcia, and V. T. Binh, Physical Review Letters **71**, 1852 (1993).
 - [12] V. Rodrigues and D. Ugarte, Physical Review B **6307** (2001).
 - [13] T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse, and N. Tanaka, Physical Review B **55**, R7398 (1997).
 - [14] T. Kizuka, Physical Review Letters **81**, 4448 (1998).
 - [15] H. Koizumi, Y. Oshima, Y. Kondo, and K. Takayanagi, Ultramicroscopy **88**, 17 (2001).
 - [16] Y. Kondo and K. Takayanagi, Phys. Rev. Lett. **79**, 3455 (1997).
 - [17] F. Sato, A. Moreira, J. Bettini, P. Coura, S. Dantas, D. Ugarte, and D. Galvao, Phys. Rev. B **74**, 193401 (2006).
 - [18] S. Bahn and K. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. p. 026101 (2001).
 - [19] R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. I. Yanson, and J. M. Van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. p. 266102 (2001).
 - [20] V. Rodrigues and D. Ugarte, in *Nanowires and Nanobelts*, edited by Z. L. Wang (Kluwer, Dordrecht, 2003), vol. 1, p. 177.
 - [21] T. N. Todorov and A. P. Sutton, Phys. Rev. Lett. p. 2138 (1993).
 - [22] M. R. Sorensen, B. M., and W. Jacobsen, Phys. Rev. B p. 3283 (1998).
 - [23] E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. p. 256102 (2001).
 - [24] C. A. Stafford, D. Baeriswyl, and J. Burki, Phys. Rev. Lett. p. 2863 (1997).
 - [25] C. Yannouleas and U. J. Landman, J.Phys. Chem. B p. 5780 (1997).
 - [26] N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. p. 1357 (1997).
 - [27] C. C. Wan, J.-L. Mozos, G. Taraschi, J. Wang, and H. Go, Appl. Phys. Lett. p. 419 (1997).
 - [28] L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues, and D. Ugarte, Phys. Rev. B p. 045412 (2003).
 - [29] R. N. Barnett and U. Landman, Nature p. 788 (1997).
 - [30] A. Nakamura, M. Brandbyge, L. B. Hansen, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. p. 1538 (1999).
 - [31] S. B. Legoas, D. S. Galvao, V. Rodrigues, and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. p. 076105 (2002).
 - [32] F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. p. 22 (1993).
 - [33] C. A. B. D. Tomnek, A. A. Aligia, Phys. Rev. p. 5051 (1985).

Temperature effects on the occurrence of long interatomic distances in atomic chains formed from stretched gold nanowires

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2011 Nanotechnology 22 095705

(<http://iopscience.iop.org/0957-4484/22/9/095705>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 143.106.72.209

The article was downloaded on 26/07/2011 at 16:46

Please note that [terms and conditions apply](#).

Temperature effects on the occurrence of long interatomic distances in atomic chains formed from stretched gold nanowires

M J Lagos^{1,2}, P A S Autreto², S B Legoas³, F Sato⁴, V Rodrigues²,
D S Galvao² and D Ugarte²

¹ Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP 6192, 13084-971 Campinas, SP, Brazil

² Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, CP 6165, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

³ Departamento de Física, CCT, Universidade Federal de Roraima, 69304-000 Boa Vista, RR, Brazil

⁴ Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330 Juiz de Fora, MG, Brazil

E-mail: dmugarte@ifi.unicamp.br

Received 18 October 2010, in final form 14 December 2010

Published 27 January 2011

Online at stacks.iop.org/Nano/22/095705

Abstract

The origin of long interatomic distances in suspended gold atomic chains formed from stretched nanowires remains the object of debate despite the large amount of theoretical and experimental work. Here, we report new atomic resolution electron microscopy observations acquired at room and liquid-nitrogen temperatures and theoretical results from *ab initio* quantum molecular dynamics on chain formation and stability. These new data are suggestive that the long distances are due to contamination by carbon atoms originating from the decomposition of adsorbed hydrocarbon molecules.

 Online supplementary data available from stacks.iop.org/Nano/22/095705/mmedia

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

The stretching of metal nanowires (NWs) has led to the discovery of the ultimate wire, a suspended linear atomic chain (LAC) [1–4]. These one-atom thick wires represent the ideal physical system to study size effects and low-dimensional physics [2]. Different experimental methods have been used to generate LACs, the most frequently used being the scanning tunneling microscope (STM), mechanically controllable break junction (MCBJ), and high resolution transmission electron microscope (HRTEM) [2].

Since the discovery of LACs, different groups have observed the existence of significantly long interatomic Au–Au distances, 3.6–5.0 Å in comparison with 2.9 Å in bulk gold [3, 5, 6]. These data have been derived from direct observation of atomic structure by HRTEM and also indirectly from the analysis of conductance behavior [4]. The origin of these long interatomic distances has been highly controversial, being attributed to the existence of light

impurity atoms (contaminants) inserted between the gold atoms [2–21]. Due to their low atomic numbers, these contaminants in general do not produce enough image contrast to be discernible in HRTEM experiments [5]. Different groups have reported LAC formation results that sometimes seem to be inconsistent [2, 3, 5, 6]. As these data were generated at very different conditions (temperature, vacuum values, cleanness samples, etc) it is very difficult to directly compare these results, and also to address these apparent inconsistencies.

In general terms, the contrast in HRTEM images is due to elastic scattering of electrons. For these processes, the cross section is much weaker for low atomic number elements (i.e., H, C, N, O, S, etc). Thus, these light atoms cannot be easily detected in conventional HRTEM imaging, as confirmed by image simulations [5]. The LAC contaminants are more likely to have originated from the residual gases of the microscope vacuum chamber. Very light atoms such as hydrogen can be ruled out because they could be very easily swept off from the observed region by the high current

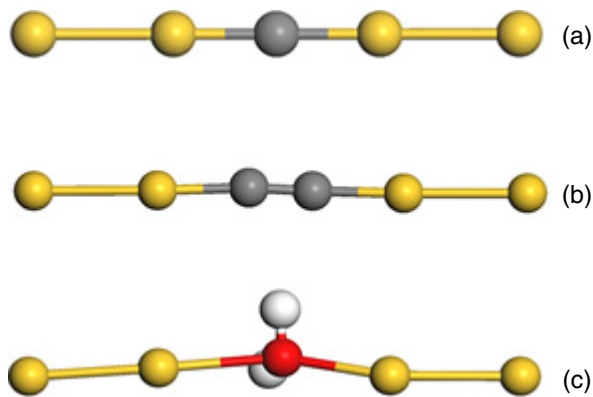


Figure 1. Gold atomic chains with contaminants: (a) carbon; (b) C_2 ; (c) water.

(30–100 \AA cm^{-2}) of high-energy electrons (200–300 kV) that is necessary to acquire the LAC images. This beam effect, actually based on momentum transfer (‘knock-on’), is a well-known phenomenon in the electron microscopy analysis of low atomic number systems [22].

It is important to remark that, at the conditions of the HRTEM experiments, the atoms in the LACs experience fluctuating stress/strain values and are in a non-equilibrated thermal regime, due to the continuous electron beam irradiation. *Ab initio* quantum molecular dynamics (MD) simulations [12, 13], mimicking these experimental conditions, have showed that H contaminated Au–Au bonds would break long before the observed experimental values. O and S atoms can also be ruled out based on the fact that the values associated with their contaminated Au–Au bond-lengths are inconsistent with the available experimental data [11, 21].

In this work we have reinvestigated this problem by carrying out new HRTEM experiments in controllable conditions at different temperatures. Further theoretical analysis (*ab initio* quantum MD simulations) were also performed in order to interpret the experimental data and to test the structural models. We have analyzed stressed gold atomic chains in the presence of carbon (single atom and dimer) and water molecules (see figure 1) as possible contaminants. We have included water molecules in our study (these have not been considered before in the literature) because in the HRTEM experiments at room temperature the vacuum environment is composed mainly of water ($\sim 80\%$). By combining these experimental and theoretical tools we have been able to obtain very precise information on the atomic species causing the anomalous long Au–Au interatomic distances.

2. Methodology

Experimentally, we generated atomic chains *in situ* from stretched Au NWs in a HRTEM (JEM 3010-URP 300 kV, 1.7 \AA resolution) following the procedure developed by Takayanagi’s group [23]. Low temperature experiments were realized

using a liquid-nitrogen (LN_2) sample holder (Gatan 613-DH), which allows the reduction of the sample temperature to ~ 150 K [24, 25]. Images were acquired using a TV camera (Gatan 622SC-30 frames s^{-1}) and recorded by on a DVD (details of the experimental procedures can be found in [25, 26]). Atomic positions were measured using the center of mass approach by calculating the center of mass coordinates of the intensity distribution of the region around each single atom [27]. This approach allowed us to determine Au–Au distances with small error bars (~ 0.02 \AA). The LAC lifetime can be also measured from the video recording, which represents a sequence of frames acquired each 33 ms. In this sense, lifetimes are easily obtained by counting the number of frames where the LACs are present. The analysis of possible contaminants incorporated by LACs was based on measurements of gas composition from a vacuum chamber with similar characteristics to the HRTEM environment. The residual gas analysis used a quadrupole mass spectrometer (PrismaTM QMS 200 M1, resolution at 10% peak height 0.5–2.5 amu, detection limit in C-SEM mode 1×10^{-14} mbar).

Theoretically, in order to address the effect of impurities on the Au–Au distances, we have carried out *ab initio* quantum molecular dynamics (MD) calculations in the framework of the density functional theory (DFT). We used the DMol³ package [28], with the density functional treated in the local density approximation (LDA) and the Wang–Perdew exchange–correlation functional [29]. All simulations were performed by considering a relativistic all-electron description of the potential, with a double numerical basis set with polarization functions. The LDA approach was used, despite its well-known tendency to overbind and to underestimate bond-lengths, because, as showed by Legoas *et al* [11], this approach presented the best fitting to the experimental value of the bond distance of the gold dimer. The calculations were carried out in the microcanonical ensemble for different initial temperatures (150 and 300 K), and the contaminated stressed gold chains were generated using the same procedure cited in the literature [12]. In the simulations the stress was imposed on the chains by freezing the positions of the terminal gold atoms during a calculation step, and then increasing the chain length in steps of 0.1 \AA (0.05 \AA for each termination) until a rupture is observed. We performed cycles of thermal equilibration of 1 ps after each chain length increment. The suspended gold chains were considered in the naked cluster approach, where no hydrogen or dummy termination atoms are used. This has been a standard procedure to study LACs (see [11, 12], and references therein cited).

3. Results and discussions

In figure 2 we present some snapshots, from HRTEM experiments, of the gold LAC formation and time evolution from Au NWs, at temperatures of ~ 150 and ~ 300 K. These sequences were chosen to illustrate the thermal effects on the typical features of LACs (i.e., lifetime and length of interatomic distances). The structural evolution from nanometer-wide wires into chains is slower at low temperature (~ 2 –3 s), while the increased atomic mobility at room

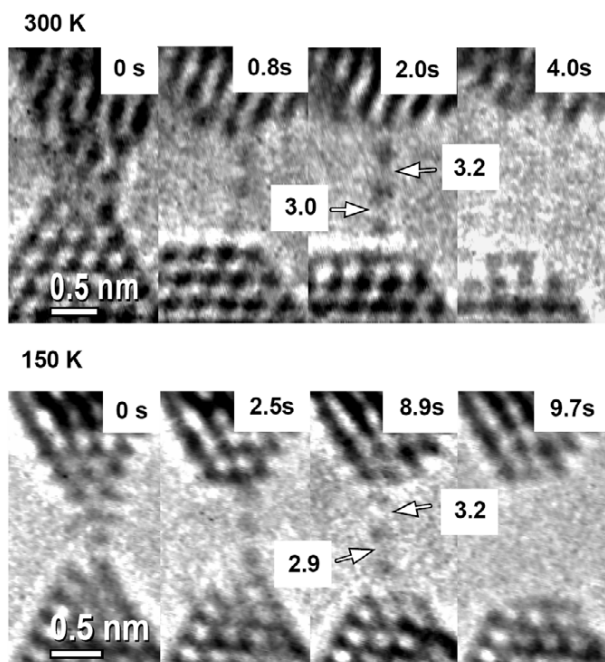


Figure 2. Snapshots from HRTEM experiments showing the dynamical temporal evolution of LACs formed at approximately 300 and 150 K, respectively. Interatomic distances are indicated in Å; atomic positions appear dark.

temperature induces a rather fast and abrupt transition, usually taking less than a second (~ 0.6 s). The LAC lifetime is significantly longer at low temperature (these aspects can be better visualized in videos 1 and 2, which are included in supplementary material available at stacks.iop.org/Nano/22/095705/mmedia).

Histograms of bond-length distributions represent an efficient way of analyzing the properties of LACs [11] (see figure 3). We can see that, at low temperature, a wide peak centered around ~ 3 Å dominates the histogram. This contrasts with the results for chains generated at 300 K, where two peaks coexist (short and long distances, ~ 3.1 and ~ 3.6 Å, respectively) [11, 26]. The shorter distances are attributed to clean Au–Au bonds [26], while the longer ones are attributed to the presence of impurities. As mentioned before, for light elements (H, C, O, etc), HRTEM observations cannot be easily used either to visualize or to identify the chemical nature of the spurious atoms. An intense theoretical effort has been directed towards determining the impurity agent responsible for the peak at ~ 3.6 Å [9–11, 15–19, 21].

Experimental and theoretical studies indicate that the inclusion of impurities (ex., oxygen [18, 20]) generate stronger bonds than the clean ones. In a strongly contaminated environment, all bonds should contain impurities; hence, chains should be longer [20] and present an extended lifetime. This means that the analysis of lifetime may provide a tool to study the occurrence of contaminated bonds. In order to test this hypothesis, we analyzed the correlation between the LAC lifetime and interatomic distances. The measured lifetime corresponds to the last structural stage of the LAC

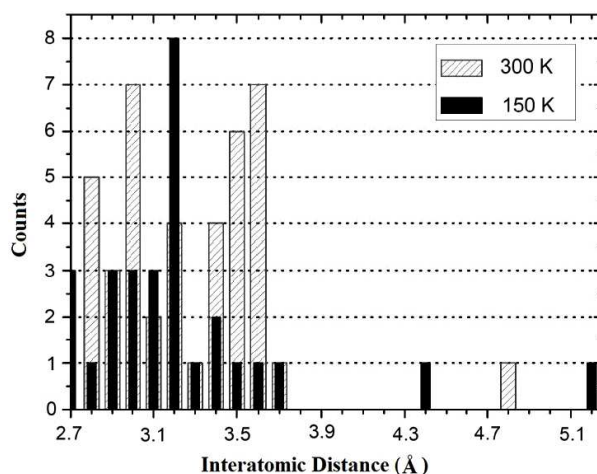


Figure 3. Interatomic distance histograms obtained from gold LACs observed at 300 and 150 K. Note that both histograms exhibit a peak at ~ 3.0 Å, but the peak at ~ 3.6 Å is only observed for the histogram derived from LACs generated at 300 K. The histogram data for 300 K was taken from our previous work [11], which displays an error bar ~ 0.2 Å. Distance measurements for the LACs formed at low temperature were made with higher precision (error bar ~ 0.02 Å).

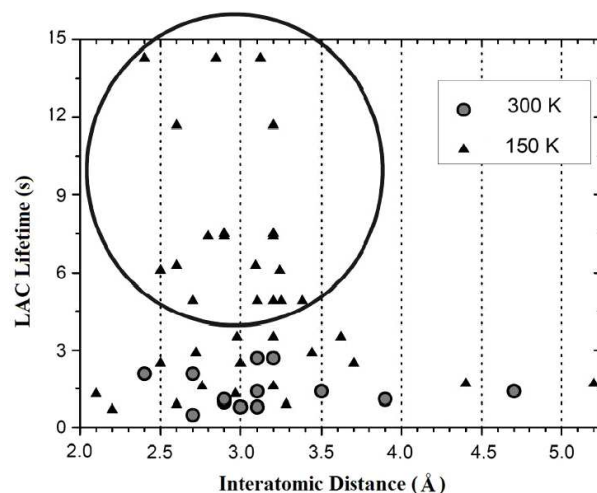


Figure 4. Plot of LAC lifetime versus interatomic distance for LACs formed at 300 and 150 K, respectively. A significant increase of lifetime for LACs formed at 150 K can be clearly observed in the region highlighted by the circle.

existence, where it displays the longest observed bond-length. When generated at ~ 150 K, LACs display a 5–10 times enhancement of their lifetimes in relation to room temperature experiments. However, this temporal stability increase is mostly associated with LACs whose interatomic distances correspond to clean Au–Au bonds (~ 3.0 Å, see figure 4). Thus, we can confidently conclude that the enhanced temporal stability of LACs generated at low temperature is not induced by impurities.

The thermal energy difference between 300 and 150 K is rather low (~ 13 meV), it is not enough to produce an electronic effect on the LAC and influence their lifetime values.

Molecular dynamics simulation studies [30, 31] have indicated that the atom chain rupture occurs when both apexes attain a stable atomic configuration (i.e., when they become stiff). HRTEM studies have emphasized that, at room temperature, gold nanowires maintain a defect free atomic structure during stretching [32]. At LN₂ temperature, the structural evolution is completely different, and planar defects (stacking faults and twins) are frequently observed [25]. Defect generation provides a mechanism to release elastic energy and absorb part of the deformation inside the apexes during the elongation. Thus, the LAC does not absorb all the strain, and its lifetime at 150 K will be longer.

The significant reduction of the number of contaminated bonds (3.6 Å) in HRTEM experiments realized at 150 K (figure 3) indicates that LACs are formed in a cleaner environment. In fact, this should be expected because LN₂ cooled surfaces (traps) are routinely used to improve the vacuum level [33]. A HRTEM sample is a thin film (5–20 nm thick); in our low temperature experiments, the metal film is kept cooled by the ~ millimeter-thick sample holder tip. The Au sample is also slightly heated by the electron beam; in consequence, it represents the hottest region of the sample holder. The holder tip can be considered as a trap surrounding the sample which reduces the number of gas molecules reaching the LAC forming regions. A LN₂ HRTEM experiment not only modifies the nanowire structural evolution [25], but also changes the environment of the LAC formation in relation to experiments carried out at room temperatures. This fact is very important, because the vacuum level provides an experimental way to obtain information on the origin of LAC contamination.

We have analyzed the chemical nature of residual gases by mass spectrometry (see supplementary materials available at stacks.iop.org/Nano/22/095705/mmedia). At room temperature, the vacuum environment is composed mainly of water molecules (H₂O, ~80%). Many other kind of molecules, such as N₂, O₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, Ar, hydrocarbons, etc, are also present, but in reduced amounts [33]. When the LN₂ trap is activated (cooled), molecules such as H₂O, CO₂ and heavy hydrocarbons (mainly coming from pumping system), show a significant decrease in abundance, while the presence of molecular species such as H₂, N₂, O₂, CO, CH₄ show just small changes. These results can be understood by considering that water will condense on a surface with a temperature below 150 K. However, at this temperature the condensation of H₂ is not a reliable process owing to its lower detachment temperature (~4 K for a pressure of 10⁻⁴ Pa [33]). (For the other gas molecules the values are: 150 K for H₂O, 25 K for N₂, 29 K for O₂, 80 K for CO₂, 34 K for CH₄.) Taking into account the major changes in the environment composition at low temperature, we can infer that the atomic species carried by the most strongly adsorbed molecules may be considered the source of LAC contamination at room temperature; in regard to small molecular species, H₂O should be considered the most probable impurity.

Another important point to consider is how a LAC incorporates atomic species. The natural question is how gas molecules are decomposed: (i) by an interaction with electrons

from the microscope high-energy beam, in the gas phase or when adsorbed on the sample surface; (ii) catalytically, by the sample or the atomic chain. Several factors suggest that decomposition of molecules in the gas phase is not a good candidate: (a) the low density of molecules at a pressure of 10⁻⁵ Pa; (b) HRTEM work involves high-energy beams (200–300 keV), it is expected that the excitation of low-energy molecular levels leading to decomposition should be extremely low; finally, (c) the decomposition products must afterward reach the sample region around the LAC. The catalytic decomposition of molecules is a complex issue that is rather difficult to evaluate [10, 17, 19]. A reasonable prediction requires extensive modeling, which is out of the scope of our work. Catalytic decomposition on a LAC requires precise localization of a molecule from a rarefied gas, which should significantly reduce the occurrence rate and its relevance. Next, we will discuss in detail the decomposition of adsorbed molecules. In fact, theoretical simulations have shown that the atoms that mainly compose the final stage (LACs) of a nanowire elongation originate from the outer layers [34]. Then, decomposition products attached to the surface in the first stage of stretching move to the narrowest junction regions during elongation. In these terms, they represent a very good candidate for being the source of the impurities. Considering atomic H generation, water is the most abundant molecule at 300 K; but the decomposition of H₂O must also generate O atoms. However, experimental results do not show a significant population of the interatomic distances expected for oxygen (3.8–4.0 Å), even though O is easily incorporated into LACs [18, 20]. Therefore, a dominant role for water molecules as a H source can be ruled out. A similar conclusion can be reached concerning CO₂ molecules as a source of C atoms. Finally, it is appealing to consider that the decomposition of adsorbed hydrocarbon molecules generate impurity atoms, because in fact, these large molecules attach strongly to the sample surface. Hydrocarbons contain roughly similar numbers of C and H atoms, so further analysis is necessary. As the matter stands, we think that hydrogen should make a weaker bond to the surface and, due to its lower mass, it is easily swept away by the electron beam. In contrast, carbon should be strongly attached to the surface and, most important, it is the unique element with a solid phase among the impurity candidates. Therefore, the decomposition of hydrocarbons can generate many carbon atoms on the surface of the nanowire. These atoms will hardly detach or re-evaporate, and they will migrate into the LAC during the stretching.

The detection of carbon impurities is not an easy task with the HRTEM instrument used here, but it is expected that the new range of aberration-corrected microscopes will allow the identification of low atomic number specimens due to its inherently higher signal-noise ratio (see recent study in [35]). However, the acquisition of high spatial information with higher signal-noise ratio must still be associated with high temporal resolution in order to realize an appropriate study of the dynamical processes associated with LAC formation.

Finally, we have significantly improved the accuracy of the interatomic distance measurement for chains generated at 150 K, which allows the assessment of other LAC properties.

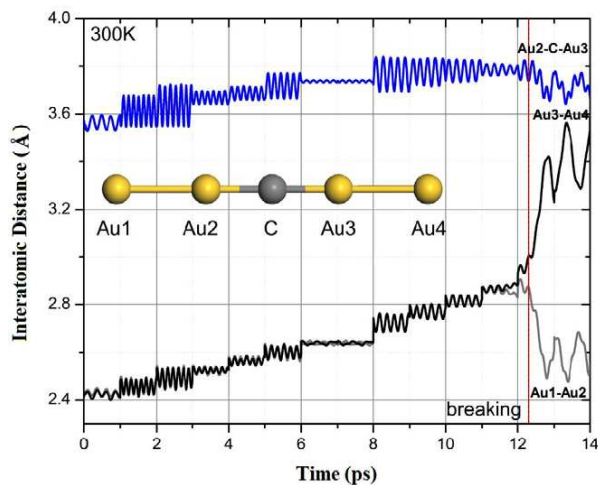


Figure 5. Typical bond-length evolution of the LAC stretching procedure from molecular dynamics simulations. See text for discussions.

Firstly, the population of bond distances associated with clean Au–Au bonds at 150 K (peak ~ 3.1 Å, figure 3) displays an asymmetric shape with a larger contribution of shorter distances. The maximum of the peak should be associated with the longest distance of an Au–Au bond just before the rupture peak (~ 3.2 Å). Secondly, most of the analyzed LACs consisted of three suspended atoms, both at room and low temperature; consequently only two interatomic distances can be obtained from each single chain analysis. We have noticed that, in a few cases, there are slight variations among the two Au–Au distances on the LAC (see example in figure 2, 150 K, 8.9 s image). *A priori*, we could expect a symmetrical position of the suspended central atom; however, the LAC is attached to two different apexes. The upper apex can be described as a truncated pyramid (flat facet is a compact {111} plane), while the lower apex seems to be better described by a sharper pyramid. Therefore, the bond asymmetry could be the result of the different apex morphologies. This is also observed in the simulations when stretching unevenly shaped nanojunction structures. Our simulations have also shown that thermal fluctuations may generate an asymmetrical position of the central atom in mirror-like NWs.

Most theoretical studies concerning the origin of the 3.6 Å distances have considered light monatomic impurities (C, H, O, N, S, etc [2, 10, 11, 15–19, 21]). Surprisingly, water molecules have not yet been analyzed as a possible contaminant agent, although this molecule is the most abundant in the HRTEM environment. We have used *ab initio* theoretical calculations to analyze the inclusion of different atomic and molecular species in an Au atom chain, considering temperatures of 300 and 150 K (see figure 1). Typical molecular dynamics results for the time evolution of the stressed LAC bonds, when the chain is continuously elongated, are presented in figure 5, for the case of a single carbon atom contaminant. As we can observe from figure 5, between two LAC length changes, the bond-length values fluctuate but have enough time to reach a

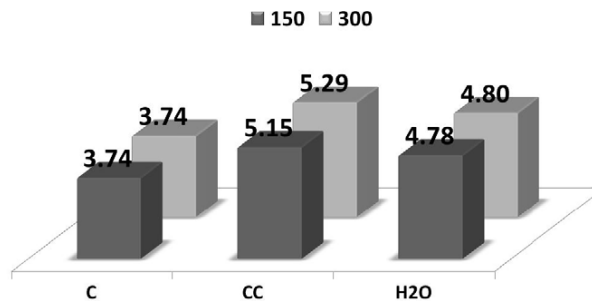


Figure 6. Breaking bond distance values for the studied contaminants. Results from molecular dynamics simulations. Values are in Å.

thermal equilibrium. As the stress process continues, the Au2–Au3 distance (where the contaminant is inserted) will reach a ~ 3.7 Å value, just at the moment where Au3–Au4 bond starts to break. We have considered, as a bond breaking criterion, an irreversible bond distance increase followed by a simultaneous chain length contraction.

In figure 6 we present a summary of our results for the maximum interatomic distances, just before the bond breaking, for the different contaminants studied here. As we can observe from the figure, the rupture distances are basically temperature independent. The obtained values for C and C₂ are also consistent with previous quantum molecular dynamics results for 300 and 500 K [12]. For the water molecule, similarly to the case of carbon impurities, the temperature does not affect the maximum interatomic distances before LAC breaking. The observed bond distances around ~ 5.0 Å (see figure 3) are consistent with the presence of water as a contaminant. The Au–Au breaking bond patterns of the water contaminated bonds are similar to those presented in figure 5, but with the difference that the breaking occurs at the Au–water bond. This can be explained by considering that the electronic valence of water molecules is satisfied, giving rise to a less strong bond with Au than C atoms.

These theoretical results suggest that the differences observed in the histograms of figure 3, at 150 and 300 K, are mainly due to change in the relative number of clean and contaminated Au–Au bonds, since their rupture values do not change in the range of investigated temperatures. The ~ 3.6 Å value can be attributed to C contamination while the values ~ 5.0 Å can be attributed to either C₂ or water.

4. Summary and conclusions

In summary, by comparing the room and LN₂ temperature formation of suspended gold atom chains, we have been able to produce new data suggesting that C, produced by the decomposition of hydrocarbon molecules and adsorbed on the nanowire, is the more plausible impurity to explain the long bonds observed in Au LACs. The theoretical data suggest that the increased temporal stability of the LACs, observed experimentally at low temperature, cannot be associated with the presence of contaminants.

Acknowledgments

J Bettini and P C Silva are acknowledged for assistance during HRTEM work. Supported by LNLS, CNPq, FAPEMIG, and FAPESP.

References

- [1] Landman U, Luedtke D, Burnham W N and Colton R J 1990 *Science* **248** 454
- [2] Agrait N, Yeyati A L and van Ruitenbeek J M 2003 *Phys. Rep.* **377** 81
- [3] Ohnishi H, Kondo Y and Takayanagi K 1998 *Nature* **395** 780
- [4] Scheer E, Agrait N, Cuevas J C, Yeyati A L, Ludoph B, Martin-Rodero A, Bollinger G R, van Ruitenbeek J M and Urbina C 1998 *Nature* **394** 154
- [5] Koizumi H, Oshima Y, Kondo Y and Takayanagi K 2001 *Ultramicroscopy* **88** 17
- [6] Rodrigues A and Ugarte D 2001 *Phys. Rev. B* **63** 73405
- [7] Takai Y, Kawasaki T, Kimura Y, Ikuta T and Shimizu R 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 106105
- [8] Kizuka T 2008 *Phys. Rev. B* **77** 155401
- [9] Hakkinen H, Barnett R N and Landman U 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8814
- [10] Bahn S R, Lopez N, Norskov J K and Jacobsen K W 2002 *Phys. Rev. B* **66** 81405
- [11] Legoas S B, Galvao D S, Rodrigues V and Ugarte D 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 76105
- [12] Legoas S B, Rodrigues V, Ugarte D and Galvao D S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 216103
- [13] Legoas S B, Rodrigues V, Ugarte D and Galvao D S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 169602
- [14] Hobi E Jr, da Silva A J R, Novaes F D, da Silva E Z and Fazzio A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 169601
- [15] Skorodumova N V and Simak S I 2003 *Phys. Rev. B* **67** 121404
- [16] Novaes F D, da Silva A J R, da Silva E Z and Fazzio A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 36101
- [17] Barnett R N, Hakkinen H, Scherbakov A G and Landman U 2004 *Nano Lett.* **4** 1845
- [18] Novaes F D, da Silva A J R, da Silva E Z and Fazzio A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 16104
- [19] Jelinek P, Perez R, Ortega J and Flores F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 46803
- [20] Thijssen W H A, Marjenburgh D, Bremmer R H and Van Ruitenbeek J M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 26806
- [21] Anglada E, Torres J A, Yndurain F and Soler J M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 96102
- [22] Reimer L 1997 *Transmission Electron Microscopy (Springer Series in Optical Sciences)* (Berlin: Springer)
- [23] Kondo Y and Takayanagi K 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3455
- [24] Oshima Y, Onga A and Takayanagi K 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 205503
- [25] Lagos M, Rodrigues V and Ugarte D 2007 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **156** 20
- [26] Rodrigues V and Ugarte D 2005 *Structural Studies of Metal Nanowires (Nanowires and Nanobelts: Materials, Properties and Devices)* vol 1 (New York: Springer) p 177
- [27] Seitz H, Ahlborn K, Seibt M and Schroter W 1998 *J. Microsc.* **190** 184
- [28] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [29] Wang Y and Perdew J P 1991 *Phys. Rev. B* **43** 8911
- [30] da Silva E Z, da Silva A J R and Fazzio A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 256102
- [31] Rubio-Bollinger G, Bahn S R, Agrait N, Jacobsen K W and Vieira S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 26101
- [32] Rodrigues V, Fuhrer T and Ugarte D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4124
- [33] Roth A 1990 *Vacuum Technology* Third, Updated and Enlarged Edition (Amsterdam: Elsevier)
- [34] Sato F, Moreira A S, Coura P Z, Dantas S O, Legoas S B, Ugarte D and Galvao D S 2005 *Appl. Phys. A* **81** 1527
- [35] Kisielowski C *et al* 2008 *Microsc. Microanal.* **14** 454

On the Lifetime of Suspended Atomic Chains Formed from Stretched Metallic Gold Nanowires

F. Sato,^{1,*} M. J. Lagos,^{2,3} P. A. S. Autreto,² D. Ugarte,² and D. S. Galvão²

¹*Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brazil*

²*Instituto de Física Gleb Watagin, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

³*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

Metallic nanowires have been object of intense theoretical and experimental works in the last years. In spite of the large number of studies for such systems some fundamental aspects remain open and polemical questions. In this work we report preliminary results for the study of the final steps of Au suspended atomic chains (LACs) with different number of atoms as a function of temperature. We have carried out classical molecular dynamics simulations using tight-binding models with a second moment approximations. Our results suggest a more complex phenomenon than previously anticipated. The dynamics of chain rupture seems to be determined beyond thermodynamics contributions and the bond breaking patterns were observed to be chain-length dependent.

PACS: 61.46, 62.25.g, 8.37.Lp

1. INTRODUCTION

In the last years a great effort has been devoted to better understand fundamental aspects of nanostructures. Advances in experimental techniques have generated new and more detailed information about structures and dynamical processes at nanoscale.

Among nanostructures metallic nanowires (NWs) have received special attention due to the observation of very interesting new phenomena, as well as, by their potential technological application [1]. Since the pioneering theoretical investigations from indentation and tribology studies [2] followed by experimental realization from high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) [3, 4], NWs remain one of most important subjects in nanosciences [1]. However, in spite of the large amount of theoretical and experimental works, some fundamental aspects about NW formation and stability remain open and polemical questions and unexpected findings continue to be produced [5, 6].

From the experimental point of view two major techniques have been used to study NW under mechanical stretching; HRTEM [3, 4, 7–10] and mechanically controllable break junctions (MCBJ) [7, 11, 12]. HRTEM experiments provide structural and dynamics information from real-time imaging and MCBJ can address electronic transport phenomena. There are fewer studies using other techniques, such as, scanning tunneling microscopy (STM) and atomic force microscopy (AFM) [1].

Stretching NWs up to rupture limit can generate nanostructures of many different shapes and forms. Rod-like, helicoidal, tubular, and linear atomic chains have been reported from theoretical and experimental studies [1, 3, 5, 6, 13–18]. Many and diverse theoretical techniques [5, 15, 16, 19–22, 26–32] have been used to study

these systems; continuous, mixed models with empirical potentials, and even *ab initio* ones. In this work we have theoretically investigated the lifetime of suspended atomic chains (LACs) formed from stretched gold NWs. Experimental LAC formation involves stochastic aspects which implies the need of considering many cases at different conditions (temperature, pulling velocities, crystallographic orientations, etc.). The large number of cases and size of the structures (hundreds of atoms) precludes the use of full *ab initio* methods due to the high computational cost. A natural choice to study these systems could be to use embedded atom potential (EAM) [31, 32] or tight-binding model with second moment approximations (TB-SMA) [33, 34]. EAM and TB-SMA have good records of well describing metallic structures. Our choice was to use TB-SMA by the reasons detailed in the methodology section.

2. METHODOLOGY

The problem of LAC formation is very complex. From the experimental point of view factors such as temperature, stress/strain values, grain crystallographic orientations, etc., play an important role determining NW morphology and dynamics formation. In order to investigate this problem from a theoretical point of view we need a methodology capable of reliably addressing these aspects, as well as, being cost effectively handling structures containing hundreds of atoms. As mentioned above our choice was to use TB-SMA. We have successfully used this methodology to study NW of different elements (Au, Ag, Pt, Cu) and even alloys (Au-Ag, Cu-Au) [5, 15–18]. Also, a recent comparative study of potentials to describe metallic nanostructures [35] showed that TB-SMA is a good and reliable choice.

TB-SMA methodology is based on moment theory [36, 37] within a tight-binding approximation [33, 34]. It has been successfully used to obtain fusion temperatures and

*fernando.sato@ufjf.edu.br

cohesive energies of transition metals. It has also been used to study crystalline field effect and stacking fault energies of hexagonal closed packed (hcp), face-centered cubic (fcc) and body-centered cubic (bcc) metals [38–40].

The cohesive properties of transition metals is related to the density of states (DOS) of d-bands, but the thermodynamics structural properties are not very sensitive to details of the electronic DOS. The local DOS (LDOS) expansion in moments is possible calculating the electronic Hamiltonian terms along specific directions of the Brillouin zone [36, 37]. In particular, the first moment is associated with the center energy-band value (in general set to zero for pure systems) and the second moment is proportional to the mean DOS width value. Higher moments can be obtained using recursive methods [33, 39].

The cohesive energy E_c of the system can be written as [30]:

$$\begin{aligned} E_R^i &= \left[\sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)} \right] \\ E_A^i &= - \left[\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)} \right]^{1/2} \\ E_c &= \sum_i (E_R^i + E_A^i) \end{aligned} \quad (1)$$

- $r_0^{\alpha\beta}$ is the first neighbor distances in perfect crystalline lattice $\alpha\beta$ ($\alpha = \beta$ in pure systems and $\alpha \neq \beta$ for alloys);
- $r_{ij} = | \vec{r}_j - \vec{r}_i |$ is the distance between i and j atoms;
- $A_{\alpha\beta}$ is the repulsive energy term between atoms;
- $p_{\alpha\beta}$ describes the repulsive dependence on the relative interatomic distances and it is related to the system compressibility;
- $\xi_{\alpha\beta}$ represents the effective integral hopping;
- $q_{\alpha\beta}$ describes the dependence of the effective integral hopping on the relative interatomic distance.

For conservative systems the force (F) can be related to the potential energy as: $\vec{F} = -\vec{\nabla}U$, and the acceleration by $\vec{a} = -\vec{\nabla}U/m$. Once we have obtained the forces and accelerations, we can solve the temporal Newton's equations integrating the accelerations to obtain the velocities and positions. For TB-SMA models we can write [31]:

$$\begin{aligned} F_a &= -\frac{2Ap}{r_0} e^{-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \\ F_b &= \left[\sum_L e^{-2q \left(\frac{r_{jL}}{r_0} - 1 \right)} \right]^{-1/2} \\ F_c &= \left[\sum_L e^{-2q \left(\frac{r_{jL}}{r_0} - 1 \right)} \right]^{-1/2} \\ F_d &= \frac{q\xi}{r_0} e^{-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \\ F_{ij} &= F_a + (F_b + F_c)F_d \\ F_i &= \sum_{j \neq i} F_{ij} \end{aligned} \quad (2)$$

In order to integrate Newton's equations we have used the Velocity Verlet (VV) method [41–44] (Eqs. 3). The Verlet expressions were obtained from Fourier expansions and the associated errors in positions and velocities are in orders of Δt^4 and Δt^2 , respectively.

$$\begin{aligned} \vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t^2 \\ \vec{v}(t + \Delta t/2) &= \vec{v}(t) + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t \\ \vec{a}(t + \Delta t) &= -(1/m)\Delta \vec{U}(\vec{r}(t + \Delta t)) \\ \vec{v}(t + \Delta t) &= \vec{v}(t + \Delta t/2) + (1/2)\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t \end{aligned} \quad (3)$$

From integration processes the velocities and positions were obtained and they define the system kinetic and potential energies for time $t + \Delta t$. Using a canonical ensemble (NVT, number of particles, volume and temperature are kept constant), the temperature is directly related to system kinetic energy from energy equipartition theorem (EET):

$$\sum_i^N \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 = \frac{3}{2} N k_b T \quad (4)$$

where m_i and \vec{v}_i are the mass and velocity of particle i , N is the number of particles, k_b is the Boltzmann constant and T the temperature.

To maintain the temperature constant during simulations we use a thermal bath, through scaling velocities periodically during the simulations, as indicated in Eq. 5. More sophisticated thermostats as Langevin, Berendsen Predictor-corrector, etc., can be used, but in general:

$$\vec{v}_{in} = \frac{T_T}{T_I} \vec{v}_i \quad (5)$$

in this way the new velocity (\vec{v}_{in}) is obtained multiplying the old velocity (\vec{v}_i) by a factor that depends on the target temperature (T_T) and the instantaneous temperature (T_I) can be obtained from Eq. 4 isolating the temperature T .

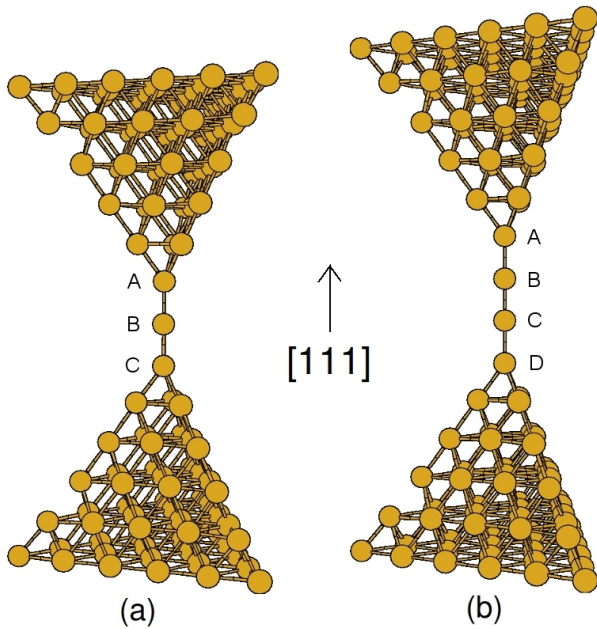


Figure 1: Formed NW (a) 3 atoms and (b) 4 atoms in chain.

In order to improve velocity calculations and to optimize simulations we have used the Verlet Neighbor List (VNL) [41, 43, 44]. The optimum time step value (Δt) to be used in the simulations is dependent on the investigated system. For metals, in general, the used time step is 2.0×10^{-15} s [30, 31]. For non-heavy atoms typical time steps are of the order of 0.5×10^{-15} s.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

In this work we report preliminary results for the problem of LAC lifetime formed from stretching Au NWs. In particular, we have analyzed how LAC lifetime is dependent on temperature and on chain-length. We restricted our analysis to the cases of LACs formed by 3 and 4 atoms (figure 1), or 1 and 2 atoms if we did not consider the atoms in the apexes as being part of the LACs. Although LACs with larger number of atoms have been reported by different groups [1, 7, 8], 3 and 4-atoms are the mostly found LACs. Also, here we only considered [111] NWs, since [111] is the crystallographic direction that statistically more LACs are observed [15].

We started from idealized structures assuming that the LACs were formed between two sharper lips along the [111] crystallographic direction, as shown in figures 1a and 1b, which contain 113 and 114 atoms, respectively. The starting configurations for the simulations are with the LACs already formed (containing 3 and 4 atoms). The choice for these specific structures were based on information obtained from previous theoretical and experimental works [1, 15]. These structures are then stretched

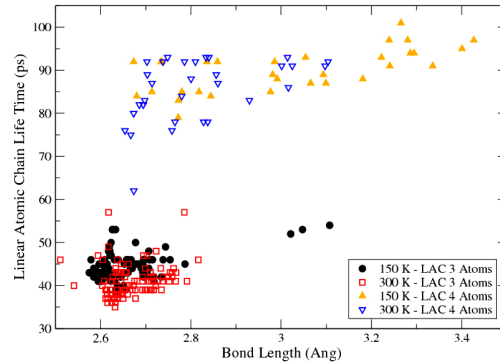


Figure 2: LAC lifetime for chains composed of 3 and 4 atoms. See text to discussions.

until rupture/breaking. The instant of rupture/breaking is determined by monitoring in time the force profile obtained from the simulations. The stress is created in the NS structures increasing systematically the distance among the outmost NW layers. These outmost layers are kept frozen during the simulations in order to mimic and to preserve the [111] configuration. We used a pulling velocity of 1.0 m/s (0.5 m/s for each apex). We have considered two temperatures, 300 and 150 K (room and cryogenic liquid nitrogen temperatures). These values were chosen because LAC lifetime experimental data are available for these temperatures [45]. For more details about the simulation protocols, see [15, 18].

We have run 260 simulations for the structures shown in figure 1, 130 for each temperature. In figure 2 we present the results for LAC lifetime for the structures shown in figure 1.

In figure 2 we present the lifetime results of the 260 simulations as a function of the longest bond-length before rupture/breaking. The chain with 3 atoms are represented by circles and squares, for temperatures of 150 and 300 K, respectively. For the same temperatures the 4-atom chains are indicated by up and down triangles. As we can see from the figure for 3-atom chains the LACs tend to slightly last longer at 150 K. Also, at 150 K the bond-length rupture distances tend to be slightly larger than at 300 K. For 4-atom chains the lifetime distinction at 150 and 300 K is less clear but the rupture at larger bond-length values is more evident at 150 K, than in the case of 3-atom chains. These results are the first theoretical evidences that the temperature can play a much important role in the breaking mechanisms of metallic nanowires than previously anticipated. Further evidences of the importance of temperature can be evidenced by the bond-breaking patterns during the final stages of NW rupture. For 4-atom chains we observed that the rupture always occurs at the A-B or C-B bonds (see figure 1), but never at B-C bonds. Also, it seems that B-C dimerization bonds occur before NW breaking. The thermal energy difference from 150 to 300 K is too small (in comparison with the elastic energy contributions) to explain such dif-

ferentiated dynamics. These preliminary results suggests that temperature variations affect the NW breaking beyond pure thermodynamics contributions and remain to be fully explained. Further studies with the use of more sophisticated methodologies are necessary in order to obtain a better understanding of these phenomena. Works along these lines are in progress.

Acknowledgments

We would like to acknowledge the financial support from FAPESP, FAPEMIG, CAPES, and CNPq. The au-

thors wish to thank Profs. S. O. Dantas, P. Z. Coura, V. Rodrigues, and S. B. Legoas, for helpful discussions and previous collaborative work on metallic nanowires.

-
- [1] N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (20003).
- [2] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, and R. J. Colton, *Science* **248**, 454 (1990).
- [3] Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455-3458 (1997).
- [4] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998).
- [5] J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. S. Galvão, and D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* **1**, 182 (2006).
- [6] M. J. Lagos, F. Sato, J. Bettini, V. Rodrigues, D. S. Galvão, D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* **4**, 149 (2009).
- [7] V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
- [8] V. Rodrigues and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **63**, 073405 (2001).
- [9] T. Kizuka, S. Umehaa, and S. Fujisawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **240**, L71 (2001).
- [10] H. Koizumi, Y. Oshima, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Ultramicroscopy* **88**, 17 (1002).
- [11] J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, and L. J. de Jongh, *Nature* **375**, 767 (1995).
- [12] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, and L. J. de Jongh, *Physica (Amsterdam)* **191C**, 485 (1992).
- [13] E. Tosatti and S. Prestipino, *Science* **289**, 561 (2000).
- [14] Y. Kondo and K. Takayanagi, *Science* **289**, 606 (2000).
- [15] P. Z. Coura, S. B. Legoas, A. S. Moreira, F. Sato, V. Rodrigues, S. O. Dantas, D. Ugarte, and D. S. Galvão, *Nano Letters* **4**, 1187 (2004).
- [16] F. Sato, A. S. Moreira, J. Bettini, S. O. Dantas, P. Z. Coura, D. Ugarte, and D. S. Galvão, *Phys. Rev. B* **74**, 193401 (2006).
- [17] J. C. González, V. Rodrigues, J. Bettini, L. G. C. Rego, A. R. Rocha, P. Z. Coura, S. O. Dantas, F. Sato, D. S. Galvão, D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 126103 (2004).
- [18] F. Sato, A. S. Moreira, P. Z. Coura, S. O. Dantas, S. B. Legoas, D. Ugarte, and D. S. Galvão, *App. Phys. A, Mat. Sci. & Proc.* **81**, 1527 (2005).
- [19] M. R. Sorensen, M. Brandbyge, W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **87**, 3283 (1998).
- [20] E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256102 (2001).
- [21] J. W. Kang, H. J. Hwang, *Nanotech.* **13**, 503 (2002).
- [22] C. A. Stafford, D. Baeriswyl, J. Bürki, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2863 (1997).
- [23] C. Yannouleas, U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5780 (1997).
- [24] N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1357 (1997).
- [25] C. C. Wan, J.-L. Mozos, G. Taraschi, J. Wang, H. Go, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 419 (1997).
- [26] L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues, D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **67**, 045 412 (2003).
- [27] R. N. Barnett, U. Landman, *Nat.* **87**, 788 (1997)
- [28] A. Nakamura, M. Brandbyge, L. B. Hansen, K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1538 (1999).
- [29] S. B. Legoas, D. S. Galvão, V. Rodrigues, D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 076 105 (2002).
- [30] D. Kruger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 186 402 (2002).
- [31] H. S. Park and J. A. Zimmerman, *Script Materialia* **54**, 1127 (2006).
- [32] H. S. Park and J. A. Zimmerman, *Phys. Rev. B* **72**, 054106 (2005).
- [33] F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22-33 (1993).
- [34] V. Rosato, M. Guillope, and B. Legrand, *Phil. Mag. A* **59(2)**, 321-336 (1989).
- [35] Q. Pu, Y. Leng, L. Tsetseris, H. S. Park, S. T. Pantelides, P. T. Cummings, *J. Chem. Phys.* **126**, 144707 (2007).
- [36] F. Cyrot-Lackmann, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1235 (1968).
- [37] F. Cyrot-Lackmann, *Suf. Sci.* **15**, 535 (1969).
- [38] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press Inc, Oxford, 1996.
- [39] F. Ducastelle and F. Cyrot-Lackmann, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1295 (1970).
- [40] F. Ducastelle and F. Cyrot-Lackmann, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 285 (1971).
- [41] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation - Elementary Methods*, John Willey & Sons, Inc., New York, 1992.
- [42] D. C. Rapaport, *The Art Of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [43] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [44] F. Ercolessi, *A molecular dynamics primer*. <http://www.ud.infn.it/~ercolessi/md/md>, <http://www.freescience.info/books.php?id=225>, 1997.
- [45] M. L. Lagos *et al.* - unpublished data.

Temperature effects on the atomic arrangement and conductance of atomic-size gold nanowires generated by mechanical stretching

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2010 Nanotechnology 21 485702

(<http://iopscience.iop.org/0957-4484/21/48/485702>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 143.106.72.209

The article was downloaded on 17/11/2010 at 22:29

Please note that [terms and conditions apply](#).

Temperature effects on the atomic arrangement and conductance of atomic-size gold nanowires generated by mechanical stretching

M J Lagos^{1,2}, F Sato^{1,3}, P A S Autreto¹, D S Galvão¹, V Rodrigues¹
and D Ugarte¹

¹ Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas, Unicamp,
13083-970 Campinas São Paulo, Brazil

² Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192, 13084-971 Campinas SP, Brazil

³ Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330 Juiz de Fora MG,
Brazil

E-mail: dmugarte@ifi.unicamp.br

Received 17 August 2010, in final form 14 October 2010

Published 10 November 2010

Online at stacks.iop.org/Nano/21/485702

Abstract

We have studied the changes induced by thermal effects in the structural and transport response of Au nanowires generated by mechanical elongation. We have used time-resolved atomic resolution transmission electron microscopy imaging and quantum conductance measurement using a mechanically controllable break junction. Our results showed remarkable differences in the NW evolution for experiments realized at 150 and 300 K, which modifies drastically the conductance response during elongation. Molecular dynamics and electronic transport calculations were used to consistently correlate the observed structural and conductance behavior. These results emphasize that it is essential to take into account the precise atomic arrangement of nanocontacts generated by mechanical stretching to understand electrical transport properties. Also, our study shows that much care must be taken when comparing results obtained in different experimental conditions, mainly different temperatures.

1. Introduction

Recent advances in science and technology has improved our capacity to reduce objects to the nanometric scale in a controlled manner; in this size regime, new and intriguing behavior has been observed. This context has motivated one increasing amount of experimental and theoretical studies, which has also opened important possibilities for potential applications, such as, for example, molecular electronics [1]. However, it is important to have in mind that to electrically connect any possible tiny devices, atomic-size metallic contacts and nanowires (NWs) are required. In this sense, the study of metal NWs is essential for the design and construction of future nanodevices.

In experimental studies, nanoscale metal wires have been obtained by a simple procedure: joining two clean

metal surfaces and then carefully separating them apart; then, the contact is stretched until rupture, when atomic-size contacts are formed [2]. By applying a voltage across the junction, we can measure the electronic transport behavior simultaneously during the deformation process. In particular, the conductance displays flat plateaus separated by abrupt jumps of approximately an integer multiple of the quantum of conductance $G_0 = 2e^2/h$, where e is the electron charge and h is Planck's constant [2].

In spite of the simplicity of the NW generation procedure, each new measurement is performed with a new fresh NW, which probably presents a different atomic arrangement and, most importantly, follows a different structural evolution. In fact, each conductance curve presents a particular profile, although all them show conductance plateaus [2, 3]. In order to overcome these difficulties, statistical analysis are used

where each curve is represented by a histogram of conductance occurrence (so a plateau appears as a peak) and then a global histogram (GH) is constructed by a linear addition of all individual histograms. The GH describes the general tendency of the ensemble of NW conductance measurements [4].

Several groups have studied the NW transport properties of several metal species and in different experimental conditions (temperature and pressure) and the reported GHs have shown strong and clear evidence of quantum conductance behavior in NWs [2]. Despite this common conclusion, several controversial results have been obtained [5] and many independent models have been tested in order to interpret the discrepancies. Unfortunately, most of those models do not take into account the NW atomic structure, which certainly will determine the NW evolution.

To elucidate these difficulties, several powerful techniques have been used. Among them, the main ones are scanning tunneling microscopy (STM) [6, 7, 4] and mechanically controllable break junctions (MCBJ) [2, 8–10] for electrical transport measurements; time-resolved high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) for NW atomic arrangement studies [3, 11–15] and atomic force microscopy (AFM) to force measurements [6, 16]. Moreover, possible combinations of these three kinds of instruments have been used to simultaneously measure conductance, structure and mechanical NW properties [6, 11]. Also, interesting studies have been done using independent results from HRTEM and MCBJ experiments correlated by means of theoretical calculations [3, 17, 18]. Nevertheless, the direct correlation between atomic arrangement and electrical transport remains a challenging task, achieved only in rare cases [11, 6], and none of these experimental techniques have provided clear and direct NW quantum conductance evidence as that obtained by GH [2, 4, 19, 3], which unfortunately hides the NW structure.

In particular, it is expected that temperature plays an important role in the NW behavior under mechanical stretching because it is directly related to the defect formation, diffusion processes, etc [20, 5]. In this work, we have studied the changes induced by thermal effects in the structural and transport responses of Au nanowires generated by mechanical elongation. We have used HRTEM imaging and quantum conductance measurement using MCBJ. Our results showed remarkable differences in the NW evolution for experiments realized at 150 and 300 K. Molecular dynamics and electronic transport calculation were used to consistently correlate the observed structural and conductance behavior.

2. Methodology

The atomic arrangement of Au wires was studied using an HRTEM JEM-3010 URP, 0.17 nm point resolution, equipped with a standard and liquid nitrogen (LN) sample holder (Gatan 613-DH, sample temperature attains ~ 150 K [21, 5]). The wires were generated *in situ* following the method developed by Takayanagi's group [22]. In this approach, holes are created in a self-supported polycrystalline thin film (~ 5 nm in thickness) by focusing the HRTEM electron beam.

Nanoconstrictions are formed between the holes, evolving spontaneously into atomic-sized NWs. Real-time evolution was recorded using a high sensitivity TV camera (Gatan 622SC-30 frames s^{-1}) coupled to a commercial DVD recorder. Images were acquired close to Scherzer defocus with a current density of ~ 10 – 30 A cm^{-2} . The HRTEM images presented here are snapshots extracted from DVD recordings. It must be emphasized that *in situ* HRTEM NW experiments at room temperature have been realized previously with high efficiency for different metal systems (Au [22, 3], Ag [17], Cu [18]); however, studies performed at low temperature conditions present a higher degree of difficulty due to mechanical instabilities induced by the liquid nitrogen cooling process, which render them more difficult and time-consuming [21, 5].

Electrical conductance measurements were performed using an MCBJ operating at ultra-high-vacuum conditions (UHV, $<10^{-10}$ mbar). In this method, a very thin gold wire ($\phi = 90$ μm , 99.99% pure) is glued onto a flexible substrate (Cu–Be alloy) and notched. In UHV conditions, the substrate is bent by means of a piezoelectric-based bending mechanism. This allows us to break the wire in the notched position, producing two fresh clean surfaces. NW formation and rupture is achieved by putting into contact these surfaces and subsequently separating them using the piezo-mechanism. Before the wire rupture, it is essential to perform a careful degassing process of the metal wire in order to avoid contaminants during the NW studies. The procedure consists in Joule heating the wire (a current of ~ 2 A); this initially raises the pressure in the vacuum chamber, but after several days/weeks the optimum pressure conditions are recovered. Our MCBJ can be operated at room temperature, or cooled using LN [5] to a temperature of about 150 K. Also, the local low temperature conditions of the MCBJ head improves vacuum conditions around the sample [5]. Conductance measurements are realized simultaneously in a mechanical deformation process by means of a home-made voltage source and a current–voltage converter coupled to an eight-bit digital oscilloscope (Tektronic TDS540C). The acquisition system input impedance and time response were optimized to perform conductance measurements in the 0 – $4G_0$ range with a relative error of $\Delta G/G \sim 10^{-4}$.

The influence of temperature on the structural evolution of NWs under mechanical stretching was also analyzed using molecular dynamics simulations in a tight-binding framework (TB-MD) [23], using second-moment approximations [24]. This approach is based on the fact that cohesive properties of transition metals and their alloys originate mainly from the large d-band density of states, and can be used to study face (fcc) and body (bcc) centered cubic structures [25]. Briefly, an fcc cluster is heated from 5 K to the final temperatures (150 and 300 K, to mimic the experimental conditions), and then kept at this temperature until reaching thermal equilibrium. After that, the system is pulled with constant speed along the desired NW crystallographic orientation in order to simulate NW formation.

Finally, in order to be able to perform a consistent correlation between the conductance measurements and structural data derived from HRTEM images, we have

estimated the conductance of selected NW structures by means of a Landauer–Buttiker formalism coupled to an extended Hückel Hamiltonian [18, 26, 27]. This approach has been already applied with success in studies of metal NWs [17, 3, 28]. In our simulations, the NWs were coupled at both sides to two semi-infinite leads; molecular orbitals were calculated taking into account s, p and d orbitals of gold, as well as overlap and energy matrix elements extending beyond the first-neighbor atoms.

3. Experimental results

The analysis of several hundred recordings shows that, both at 300 and 150 K during the elongation, the [111], [100] and [110] crystallographic axes become parallel to the stretching direction [3]. Wires elongated along [110] axes (hereafter denoted [110] NWs) tend to be rod-like while [100] and [111] NWs show a bi-pyramidal shape. Nevertheless, the atomic arrangement shows major differences, while at 300 K the wires seem to stay defect-free and at 150 K they display planar defects during mechanical stretching [5, 24]. Figures 1((a)–(c)) show typical examples of Au wires containing planar defects when elongated at 150 K. The final rupture of [110] NWs is also drastically affected by temperature: at 300 K, the rod-like wires break abruptly below a certain size (see figure 1(d)) and, at 150 K, the wire evolves to form bi-pyramidal contacts and subsequently generates a suspended atomic chain just before rupture (see figure 1(e)).

As for the conductance behavior of Au NWs during mechanical elongation, figure 2(a) shows the conductance GH obtained at 300 and 150 K. The histograms show a prominent peak at $1.0G_0$, indicating an easy formation of atomic chains in gold NWs [2, 11, 3] and another two smaller ones at $\sim 1.7G_0$ and $2.8G_0$, respectively. Low conductance peaks ($0.1\text{--}0.3G_0$) were not observed, suggesting the absence of contaminants during NW formation [28]. The peaks at $\sim 1.7G_0$ and $2.8G_0$ present a slight intensity reduction in relation to the $1.0G_0$ peak for measurements performed at 150 K (figures 2(a) and (b)). Another feature to be remarked on is the fact that the GH peaks display a slight shift to lower values of conductance for 150 K measurements. Finally, the $1.7G_0$ GH shows a clearer splitting and two peaks at about 1.6 and $1.8G_0$ can be detected; this is more notorious for the LT experiment. This will be discussed in detail in section 4.

4. Discussion

Our time-resolved atomic resolution observations of Au NW elongation at 150 and 300 K reveal that the main difference in structural behavior is the frequent observation of planar defects during the NW deformation process (figure 1(a)). This behavior has also been observed in theoretical simulations by Bratkovsky *et al* and it is due to lowering the kinetic energies of the atoms when thermal energy is reduced [20]. Figure 3 shows some snapshots extracted from a simulation of a [110] NW being stretched at 150 K, which evolves into an atomic chain. A careful analysis of the atomic arrangement allows an easy identification of planar defects generated by

Table 1. Number Y/X of ATCs obtained in a series of simulations for [100], [110] and [111] NWs at 150 and 300 K. Y refers to the number of LACs observed out of X simulations carried out.

Temperature (K)	[100]	[111]	[110]
150	57/60 (95%)	57/60 (95%)	29/40 (72%)
300 [32]	50/60 (83%)	55/60 (92%)	6/40 (15%)

the glide of compact (1 1 1) atomic planes (indicated by arrows), in excellent agreement with experimental data. This behavior has also been observed in other molecular dynamics simulations [3]. It seems that the common planar defects observed at lower temperature are related to the reduction in atomic kinetic energy.

The formation of planar defects in stretched NWs at low temperature is expected to affect the electron conductance of the nanowires. In fact, it is natural to think that planar defects are in the region of NW contacts, where these defects play an important role as backscattering agents during the process of charge transport. Consequently, the formation of defects must account for the observed slight down-shift of conductance peaks of the GH acquired at low temperature (figure 2(a)). To test this hypothesis, we have performed conductance calculations and quantitatively analyzed the effect of planar defects located at the nanocontact apexes. Figure 4(a) present a [111] NW built from the perfect ABC stacking of compact (1 1 1) planes in an fcc metal such as Au. The thinnest NW region was composed of planes containing 7, 3, 3 and 7 atoms (for details of this atomic arrangement construction see Rego *et al* [28]). Figure 4 compares the expected conductance of the same structure with and without planar defects at the apexes. Effectively, a decrease of approximately ~ 0.25 and $\sim 0.5G_0$ conductance is observed when one and two planar defects are introduced in the junction structure.

Gold nanowires easily form suspended atom chains [29, 11, 30, 31]. The pronounced peak observed at $1.0G_0$ is a direct consequence of this phenomenon. If the GH obtained at different temperatures are normalized with respect to the $1.0G_0$ peak, it becomes clear that peaks at $\sim 1.7G_0$ and $2.8G_0$ display a slight intensity decrease (figure 2(a)). Looking at this in a different way, we can deduce that atomic chain formation is enhanced at 150 K when compared to room temperature experiments. In fact, this should be expected, because at 300 K only two possible NW structures ([100] and [111] NW) evolves into atomic chains, while at 150 K all three possible NWs (also the [110] wires) form atomic chains just before rupture.

To corroborate our interpretation, we have performed molecular dynamic simulations of the Au NW elongation process for all three crystallographic orientations. These simulations were carried out to estimate the ATC formation probability. In order to make a direct comparison with experiments we have analyzed the structural evolution at 150 and 300 K; the results are summarized in table 1. Almost all [100] and [111] NWs ($\sim 90\%$) evolve into ATCs before rupture and this is independent of the temperature. On the other side, [110] NWs show a clear enhancement (15% into 72%) of ATC formation at 150 K, in excellent agreement with our experimental results.

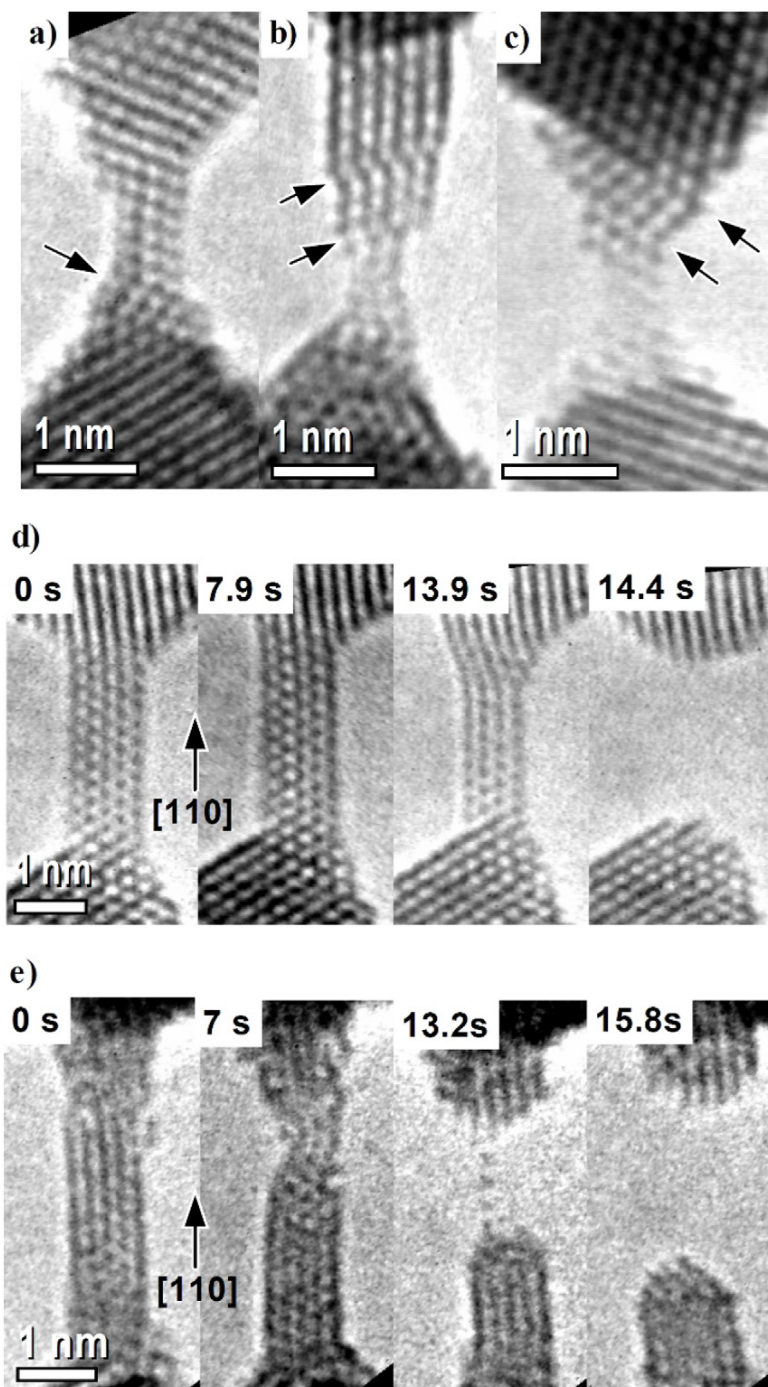


Figure 1. ((a)–(c)) Snapshots of Au NWs being stretched at 150 K (arrows indicate planar defects). (d) Thinning of a rod-like [110] NW at 300 K; the wire is crystalline, defect-free and breaks abruptly when formed by four atomic planes. (e) At ~ 150 K and just before rupture, the [110] NW forms bi-pyramidal contacts and generates a suspended atomic chain. Atomic positions appear dark.

A deep understanding of conductance measurements performed in metal wires generated by mechanical stretching requires a detailed correlation between atomic arrangement and transport properties. In these terms, the observed splitting of the GH peak just below $2G_0$, which is $\sim 1.7G_0$, is into two peaks at about 1.6 and $1.8G_0$. The split is clearer in the LT

experiments, and even the weight of the peaks seems to reverse with temperature (the $1.6G_0$ peak is stronger at 150 K, but at 300 K the peak at $1.8G_0$ seems to be enhanced).

The conductance curves shown in figure 2((b), inset) show examples of NW stretching where three plateaus at about 1.8 , 1.6 and $1.0G_0$ are observed. Each plateau should be

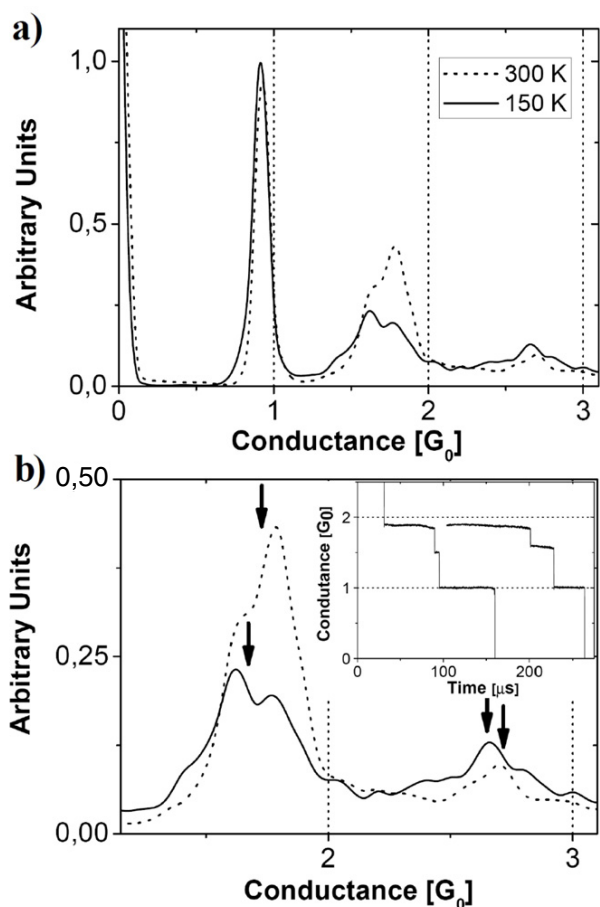


Figure 2. (a) Global histograms obtained from 1000 conductance curves measured at ~ 300 and 150 K (the curves were normalized using the $1G_0$ peak as reference basis). (b) Closer view of GH peaks around ~ 2 and $\sim 3G_0$ (arrows approximately indicate the GH peak center). Inset: typical conductance curves evolving through plateaus separated by abrupt jumps.

associated with different stable NW structures visited during the mechanical deformation process of the same NWs. Au NWs may adopt three different kinds of atomic structures: $[100]$, $[111]$ and $[110]$ [3]. This means that the atomic arrangements generating the 1.6 and $1.8G_0$ peaks arise during the evolution of the same kind of Au NWs. Considering the reported analysis of possible Au NW structures, only $[111]$ and $[110]$ NWs present conductance plateaus close to $2G_0$ [3, 28]. Moreover, the $[110]$ NWs are to be the most affected kind of Au wires when temperature changes. Then they seem to be the best candidate to show temperature-dependent structural behavior changes. However, we must note that we should also expect a minor $[111]$ NW contribution to the peak around $1.7G_0$ [28]. In fact, previous studies have shown that $[110]$ NWs have two possible and quite similar atomic arrangement structures whose conductance should be around $2G_0$ [28] (denoted $2/0$ and $1/1$ structures in figures 5 ((a) and (b))). We have estimated theoretically their conductance (figure 5(c)): the $2/0$ NW conductance is $\sim 1.9G_0$ while for the $1/1$ it is $\sim 1.6G_0$. This agrees quite well with the two peaks observed

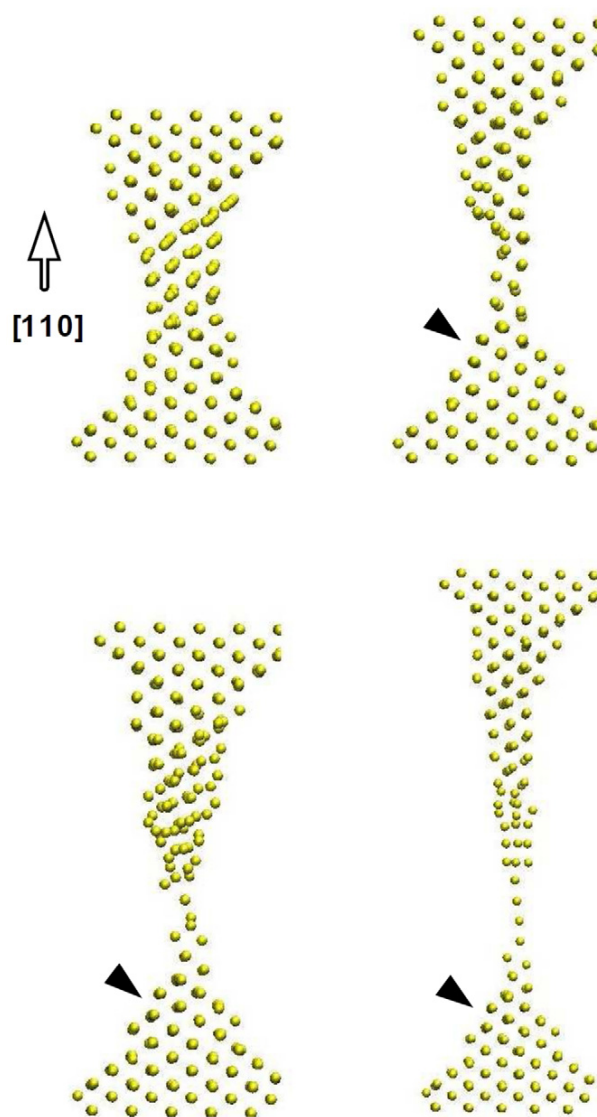


Figure 3. Snapshots extracted from molecular dynamics simulations of the elongation of $[110]$ Au NWs at low temperature. During stretching, the wire shows a rather elongated rod-like morphology and finally evolves into a suspended atomic chain. Note that planar defects are generated at the apices (indicated by arrows).

(This figure is in colour only in the electronic version)

experimentally (1.6 and $1.8G_0$) and provides a very good structural and transport correlation.

At this point we must analyze if the proposed structural evolution represents a reasonable elongation behavior for the NWs. The $2/0$ structure is composed by two lines of atoms arranged in a square pattern, whose side is the nearest-neighbor distance in Au ($d_{NN} = a\sqrt{2}/2$, where a is the Au lattice parameter). During the elongation, one of the lines of atoms can glide longitudinally by $d_{NN}/2$ in the sense of the tension and simultaneously moving d_{NN} perpendicularly to it. This generates the $1/1$ structure where the atoms are distributed on a series of regular triangles of side d_{NN} . This structural

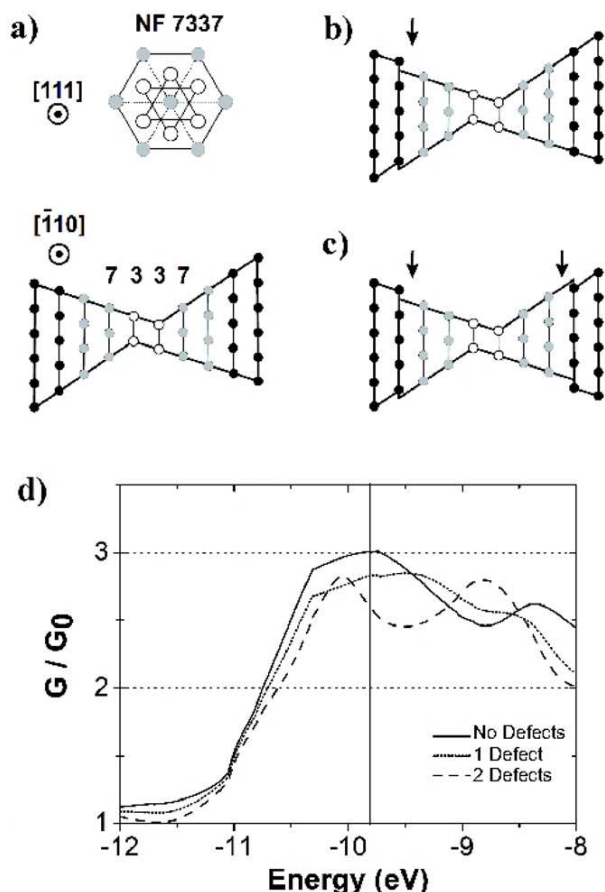


Figure 4. Theoretical estimation of the influence of planar defects on the NW conductance. (a) Scheme of a defect-free [111] NW. Configurations for the same NW with one planar defect located at one apex (b) and two defects (each one located in one apex) (c). The atomic (111) planes are represented by vertical lines and planar defects are indicated by arrows. (d) Theoretical conductance calculation for the three atomic arrangements in (a)–(c). The conductance value must be estimated by looking at the vertical line that indicates the Fermi level.

evolution allows the NW elongation by $\frac{d_{NN}}{2}$ and the generation of a more compact atomic structure (the atomic lines became closer). Following the Sharvin semiclassical model [2] the reduction of the NW cross section should lead to the lowering of NW conductance, corresponding to the reduction from 1.8 to $1.6G_0$ observed in the experiments. This allows a consistent interpretation of the structural and conductance evolution.

5. Summary

Briefly, we have used HRTEM and MCBJ transport measurements to show that the NW structural and conductance behavior display drastic changes when they are probed at 300 and 150 K. The reduction of 150 K in the experiment temperature has had a much more major effect than expected. In particular, our observations reveal the frequent observation of planar defects during the NW deformation process at 150 K,

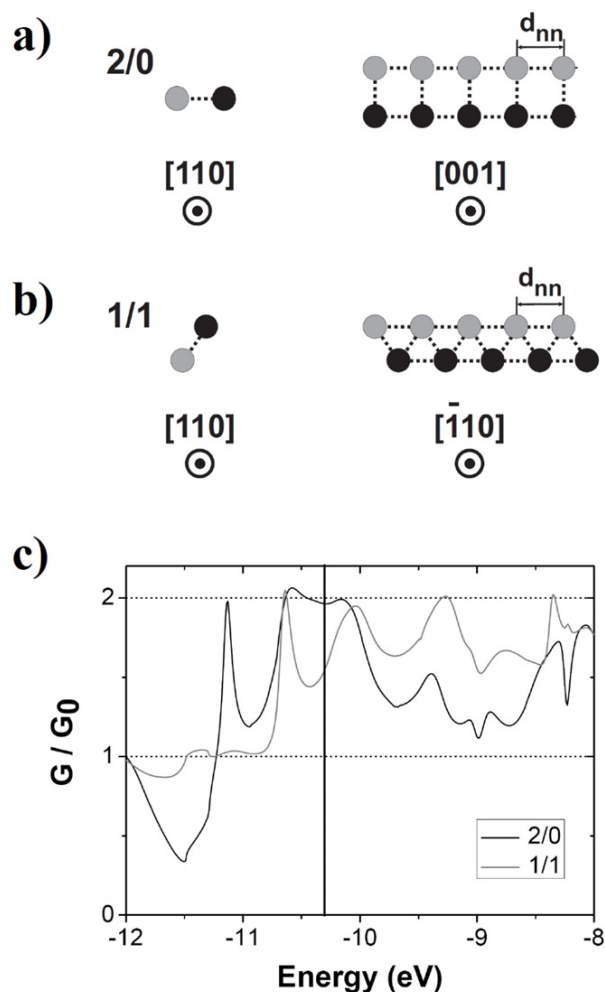


Figure 5. (a) and (b) Possible [110] NW atomic structures whose conductance should be around $2G_0$ (see text for explanations). (c) Theoretical conductance curves, where the vertical line indicates the Fermi level position where conductance must be estimated.

while at room temperature nanowires stay defect-free. Wires along the [110] direction show a rod-like morphology and they break as being brittle [3] at 300 K. In contrast, at 150 K they seem ductile, forming a bi-pyramidal contact and evolving to form suspended atom chains. These differences play an important role in the conductance evolution, in particular in enhancing the $1G_0$ plateau occurrence, which is associated with suspended atomic formation. Also, at 150 K, we observe the lowering of conductance values of the GH peaks due to the frequent formation of planar defects. Molecular dynamics and electronic transport calculation were used to consistently correlate the observed structural and conductance behavior.

These results emphasize that it is essential to take into account the precise atomic arrangement of nanocontacts generated by mechanical stretching to understand electrical transport properties. Also, our study shows that much care must be taken when comparing results obtained in different experimental conditions, mainly different temperatures.

Acknowledgments

We are very grateful to P C Silva for providing assistance in the preparation of gold thin films and J Bettini for providing assistance during HRTEM experiments. This work was funded by CNPq and FAPESP.

References

- [1] Reed M A, Zhou C, Muller C J, Burgin T P and Tour J M 1997 Conductance of a molecular junction *Science* **278** 252–4
- [2] Agraït N, Yeyati A L and van Ruitenbeek J M 2003 *Phys. Rep.* **377** 81–279
- [3] Rodrigues V, Fuhrer T and Ugarte D 2000 Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowires *Phys. Rev. Lett.* **85** 4124–7
- [4] Brandbyge M, Schiøtz J, Sørensen M R, Stoltze P, Jacobsen K W, Nørskov J K, Olesen L, Laegsgaard E, Stensgaard I and Besenbacher F 1995 Quantized conductance in atom-sized wires between two metals *Phys. Rev. B* **52** 8499–514
- [5] Lagos M, Rodrigues V and Ugarte D 2007 Structural and electronic properties of atomic-size wires at low temperatures *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156–158** 20–4
- [6] Rubio G, Agraït N and Vieira S 1996 Atomic-sized metallic contacts: mechanical properties and electronic transport *Phys. Rev. Lett.* **76** 2302–5
- [7] Olesen L, Laegsgaard E, Stensgaard I, Besenbacher F, Schiøtz J, Stoltze P, Jacobsen K W and Nørskov J K 1994 Quantized conductance in an atom-sized point contact *Phys. Rev. Lett.* **72** 2251–4
- [8] Costa-Krmer J L, Garca N, Garca-Mochales P and Serena P A 1995 Nanowire formation in macroscopic metallic contacts: quantum mechanical conductance tapping a table top *Surf. Sci.* **342** L1144–9
- [9] Yanson A I, Yanson I K and van Ruitenbeek J M 2000 Supershell structure in alkali metal nanowires *Phys. Rev. Lett.* **84** 5832–5
- [10] Muller C J, van Ruitenbeek J M and de Jongh L J 1992 Conductance and supercurrent discontinuities in atomic-scale metallic constrictions of variable width *Phys. Rev. Lett.* **69** 140–3
- [11] Ohnishi H, Kondo Y and Takayanagi K 1998 *Nature* **395** 780
- [12] Kizuka T, Yamada K, Deguchi S, Naruse M and Tanaka N 1997 Cross-sectional time-resolved high-resolution transmission electron microscopy of atomic-scale contact and noncontact-type scanings on gold surfaces *Phys. Rev. B* **55** R7398–401
- [13] Kizuka T 1998 Atomic process of point contact in gold studied by time-resolved high-resolution transmission electron microscopy *Phys. Rev. Lett.* **81** 4448–51
- [14] Kondo Y and Takayanagi K 2000 Synthesis and characterization of helical multi-shell gold nanowires *Science* **289** 606–8
- [15] Lagos M, Sato F, Bettini J, Rodrigues V, Galvao D S and Ugarte D 2009 Observation of the smallest metal nanotube with a square cross-section *Nat. Nano* **4** 149–52
- [16] Marszalek Piotr E, Greenleaf William J, Li H, Oberhauser Andres F and Fernandez Julio M 2000 Atomic force microscopy captures quantized plastic deformation in gold nanowires *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **97** 6282–6
- [17] Rodrigues V, Bettini J, Rocha A R, Rego L G C and Ugarte D 2002 Quantum conductance in silver nanowires: correlation between atomic structure and transport properties *Phys. Rev. B* **65** 153402
- [18] González J C, Rodrigues V, Bettini J, Rego L G C, Rocha A R, Coura P Z, Dantas S O, Sato F, Galvão D S and Ugarte D 2004 Indication of unusual pentagonal structures in atomic-size Cu nanowires *Phys. Rev. Lett.* **93** 126103
- [19] Hansen K, Lægsgaard E, Stensgaard I and Besenbacher F 1997 Quantized conductance in relays *Phys. Rev. B* **56** 2208–20
- [20] Bratkovsky A M, Sutton A P and Todorov T N 1995 Conditions for conductance quantization in realistic models of atomic-scale metallic contacts *Phys. Rev. B* **52** 5036–51
- [21] Oshima Y, Onga A and Takayanagi K 2003 Helical gold nanotube synthesized at 150 K *Phys. Rev. Lett.* **91** 205503
- [22] Kondo Y and Takayanagi K 1997 Gold nanobridge stabilized by surface structure *Phys. Rev. Lett.* **79** 3455–8
- [23] Cleri F and Rosato V 1993 Tight-binding potentials for transition metals and alloys *Phys. Rev. B* **48** 22–33
- [24] Tománek D, Aligia A A and Balseiro C A 1985 Calculation of elastic strain and electronic effects on surface segregation *Phys. Rev. B* **32** 5051–6
- [25] Coura P Z, Legoas S B, Moreira A S, Sato F, Rodrigues V, Dantas S O, Ugarte D and Galvão D S 2004 On the structural and stability features of linear atomic suspended chains formed from gold nanowires stretching *Nano Lett.* **4** 1187–91
- [26] Emberly E G and Kirczenow G 1998 Theoretical study of electrical conduction through a molecule connected to metallic nanocontacts *Phys. Rev. B* **58** 10911–20
- [27] Emberly E G and Kirczenow G 1999 Electron standing-wave formation in atomic wires *Phys. Rev. B* **60** 6028–33
- [28] Rego L G C, Rocha A R, Rodrigues V and Ugarte D 2003 Role of structural evolution in the quantum conductance behavior of gold nanowires during stretching *Phys. Rev. B* **67** 045412
- [29] Yanson A I, Rubio Bollinger G, van den Brom H E, Agraït N and van Ruitenbeek J M 1998 *Nature* **395** 783
- [30] Smit R H M, Untiedt C, Yanson A I and van Ruitenbeek J M 2001 Common origin for surface reconstruction and the formation of chains of metal atoms *Phys. Rev. Lett.* **87** 266102
- [31] Rodrigues V and Ugarte D 2001 Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions *Phys. Rev. B* **63** 073405
- [32] Sato F, Moreira A S, Bettini J, Coura P Z, Dantas S O, Ugarte D and Galvão D S 2006 Transmission electron microscopy and molecular dynamics study of the formation of suspended copper linear atomic chains *Phys. Rev. B* **74** 193401

Stability considerations for alloys nanowires

Pedro Alves da Silva Autreto,^{1,2} D. S. Galvao,¹ and Emilio Artacho²

¹*Institute of Physics Gleb Wataghin, University of Campinas,
UNICAMP Cidade Universitaria, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

²*Department of Earth Sciences, University of Cambridge, Downing Street, Cambridge CB2 3EQ, UK*

(Dated: December 8, 2010)

Nanowires have been experimentally obtained from metallic alloys. Here we address the question of what would be the wire composition if in equilibrium with the bulk alloy. The relevant energetics are obtained from density functional theory for a Au/Ag nanowire. Our results are in good agreement with the experimentally observed gold enrichment of wires for Ag/Au alloys of high Ag concentration.

PACS numbers:

I. INTRODUCTION

Metal nanowires have attracted great interest from many researchers with the increasing miniaturization of electronic and mechanical devices². This has occurred because these nanostructures have presented very interesting physical properties as spin filters, quantized conductance, etc³.

From experimental point to view, two techniques have been mostly used in nanowires investigations: mechanically break junctions (MCBJ)⁴⁻⁶ and, *in situ* high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM)⁶⁻¹¹.

The HRTEM was the first one to be used, still for Kondo and Takayanagi in 1997¹². While MCBJ is used to obtain electronic properties of nanowires, HRTEM has been transformed in one of the most powerful technique to investigate nanowires because allows the combination of atomic resolution with real-time image acquisition. In general a combination of these two techniques has been used and its have been proved a intrinsic relationship between atomic arrangements and conductance.

Since 1997 these techniques have revealed the existence of some spectacular structures such as smallest metal nanotube with a square cross-section¹³, helical multishell gold nanowires¹⁴, single-walled metal nanotubes^{15,16} and the ultimate nanowire - the linear atomic chains (LAC)¹⁰.

However in all of these experiments is not possible to have control over which structures will be visualized. In this way, as the first step toward nanodevices, it would be of great importance to be able to predict and control the stability of nanowires with specific atomic arrangement.

Experimentally the stability of these structure were inferred through statistic over number of observed structures (for HRTEM) and, based on characteristic periods in the conductance histograms from a large number of contact-breaking forces (for MCJB). These experimental analysis have been indicated stable nanowires for alkali metals and noble metals.

From theoretical point of view to study of nanowires and LACs, divers models have been applied as atomistic, continuous or mixed model and, even first-principles quantum mechanics calculations. These simulations has

showed the importance of several parameters in the formation of some nanostructures like crystallographic orientation, temperature, pulling velocity. Two kind of approaches have been used in order to simulate possible structures from HRTEM experiment. The first one focus to mimimic experimental approach via stretching of a metallic nanocluster and so observing the resulted structures. The second one searches for energetical favorable structures in a set of possible ones. This second approach has been modified because many of experimentally observed structures do not represent an equilibrium state and its existence depends of contacts with which it exchanges atoms.

In this way Tosatti et. al has showed that the contact with gold tips at either end of the wire plays a crucial role and that local minima in a thermodynamical variable, string tension, rather than the total wire free energy determine the nanowire stability. Using this approach the author has been able to predict the stability of magic gold linear atomic chains nanowires.

However, beside of this capacity of predicting the most favorable geometries for pure materials, new experiments using alloys¹ and industrial applications, where chemical doping or alloying is often used to enhance the electrical or mechanical properties, require to predict the most stable structure formed in the stretching of bulk composed for different atomic species .

Due to it, in this work we have carried out a generalization of string tension approach which connect thermodynamical and geometrical properties of linear atomic chains composed for different atomic species. With this approach we should be able to predict in a specific concentration what would be the most probable LAC formed in stretching of nanowire. This method taking in account that structure exchanges atoms with tips.

II. METHODOLOGY

We considered freestanding infinite nanowires which one-dimensional infinite wires modeled by the three dimensional periodic tetragonal supercells with the wires aligned along the x-axis. The supercell was constructed to be suffice large perpendicully to the wire axis direction

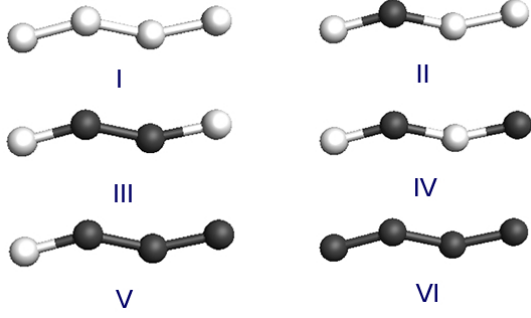


FIG. 1: Studied Structures. Dark balls indicates silver (or copper) atoms and light balls indicates gold atoms

to remove interaction between nanowires. The unit cell consisted of 4 atoms its are composed by gold, silver and copper. The studied geometries was presented in Figure II.

We kept fix the LAC lenght for geometry optimization using Density functional theory (DFT) as implemented in the Siesta method^{17,18}. Using the previous geometry we have increase in 0.05 Å the unit cell to generate the next structure. The calculations was carried out from 6.00 Å until to breaking.

The DFT calculations were done within the generalized gradient approximation (GGA) using Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrizations. for exchange and correlation¹⁹. Norm-conserving pseudopotentials²⁰ were used, considering normal cores for Ag, Au and Cu. Double- ζ polarized bases were used for valence electrons²¹. Integrals in real space were performed on a mesh of 250 Ry cutoff¹⁸. The integration over the Brillouin zone was carried out using the special k-points method²² with k-meshes of $1 \times 1 \times 30$ and $10 \times 10 \times 10$ for wire and bulk structures.

In order to calculate the nanowire stability we have carried out a generalization of string tension analysis to different atomic species. In this way Ω which describes the generalized wire string tension that a tip-suspended wire will seek to minimize is:

$$\Omega = E_{LAC} - n_{Au}(\mu_{Au} + \mu_{Au}^{Bulk}) - n_{Ag}(\mu_{Ag} + \mu_{Ag}^{Bulk}) \quad (1)$$

, where n_{Au} and n_{Ag} represents the number of gold and other specie atoms in LAC, L is the LAC length, and μ_{Au} and μ_{Ag} , are bulk chemical potential of gold and silver. μ_{Au}^{Bulk} and μ_{Ag}^{Bulk} are the chemical potential for gold and silver in a pure bulk of gold and silver.

$$\Omega = E_{LAC} - n_{Au}\mu_{Au}^b - n_{Ag}\mu_{Ag}^b \quad (2)$$

If we define $n = n_{Au} + n_{Ag}$ and $\Delta n = n_{Au} - n_{Ag}$ we obtain:

$$n_{Au} = \frac{1}{2}(n + \Delta n) \quad (3)$$

$$n_{Ag} = \frac{1}{2}(n - \Delta n) \quad (4)$$

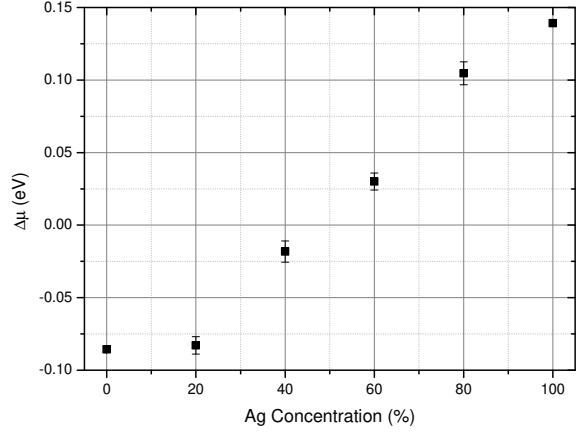


FIG. 2: Chemical potential for alloy formed by gold and silver. The percentage is related to number of silver atoms.

and

$$\begin{aligned} n_{Au}\mu_{Au}^b + n_{Ag}\mu_{Ag}^b &= \frac{1}{2}(n + \Delta n)\mu_{Au}^b + \frac{1}{2}(n - \Delta n)\mu_{Ag}^b = \\ &= \frac{1}{2}n(\mu_{Au}^b + \mu_{Ag}^b) + \frac{1}{2}\Delta n(\mu_{Au}^b - \mu_{Ag}^b) = \\ &= n\bar{\mu} + \Delta n\frac{1}{2}\Delta\mu \end{aligned}$$

In this way:

$$\Omega = E_{LAC} - n\bar{\mu} - \frac{1}{2}\Delta n\Delta\mu \quad (5)$$

We will compare LACs that have equal number of atoms and equal length. Due to it we will consider:

$$\Omega = E_{LAC} - \frac{1}{2}\Delta n\Delta\mu \quad (6)$$

Chemical potential will be calculated:

$$\Delta\mu = \langle (E(n+1, m) - \mu_{Au}^{bulk}) - (E(n, m+1) - \mu_{Ag}^{Bulk}) \rangle \quad (7)$$

where n and m are related to number of gold and another species respectively.

To simulate the chemical potential we have considere average over 10 different alloy cluster with 32 atoms with same concentration. After geometry optimization one of gold atoms was replaced for silver or copper and the difference of energy is the chemical potential. We have considered the following concentrations of another species in gold bulk: 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100%

III. RESULTS AND DISCUSSION

In general the LACs composed by gold-copper can be longer than LACs with gold-silver. The exception occurred when the LAC is composed for two neighbors (LAC number III), which indicate the fragility of Cu-Cu bond.

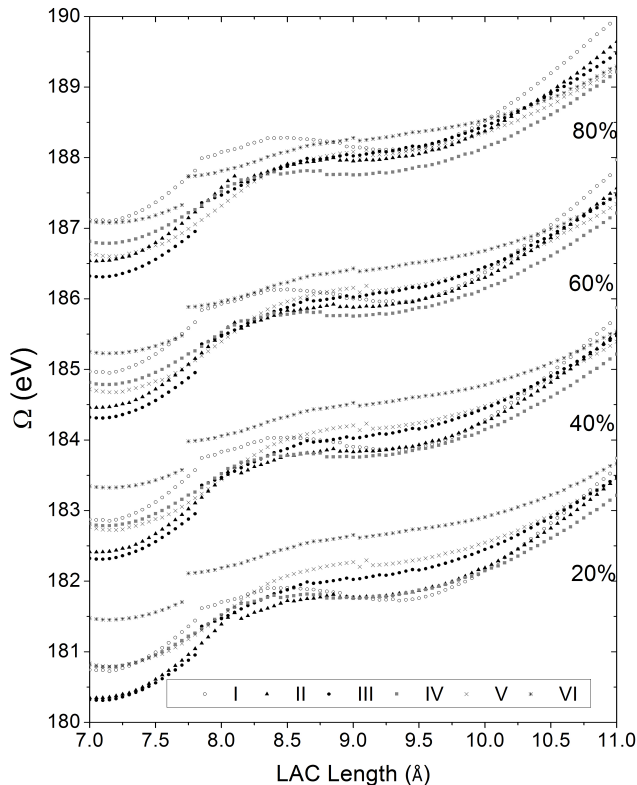


FIG. 3: Omega versus LAC Length for different bulk composition. The total energy of gold bulk has been taken as reference.

In all cases the inclusion of Ag and Cu results in bigger breaking distances than pure gold. The disposition of silver alternating (IV) or in sequence (IV) does not interfere with breaking distance and shape of LAC alloy. The inverse occurs when you consider copper. In this case the alternating disposition can be longer than in sequence

disposition and it is more linear than the other.

It is interesting to highlight that the linear shape is not a stable shape for any of the studied cases. It is also showed in Figure III.

In Figure II we show the calculated chemical potential for different concentrations. The chemical concentration shows almost a linear dependence with concentration.

The Omega versus LAC Length for each composition is showed in Figure III. For low concentration of silver the composition number I is the most stable for zig-zag geometry (9.2Å). It is clear to see in this composition the segregation of silver atoms when the LAC is stretching. The alloy number III has the lowest omega for short LAC Length and it change completely when LAC is stretched.

For another concentrations the minina omega occurred is the alloy number IV (gold and silver alternating disposed). It is in very good agreement with Bettini et al¹ who showed the suspended atomic chain can be for mixed atoms. Surprisingly and in very good agreement with atomically resolved micrographs of LACs, the LACs may be formed by a mixture of Ag and Au atoms even when low Au (80% of silver) was considered. In this case the minina omega occurred to alternating disposition of gold and silver (LAC number IV). This composition should account for the experimental observation that Au-Ag bimetallic wire tends to exhibit the mechanical or quantum conductance behavior of pure Au Nws even with low Au content¹. The gold enrichment in the final stages of nanowire elongation can still verified when it is considered the second omega minina in 80%. In this case even with high concentration of Ag the second minina is composed by three gold atoms and one silver. This results is in excellent agreement with experimental data.

IV. REFERENCES

- ¹ J. Bettini, F. Sato, P. Coura, S. Dantas, D. Galvão, and D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* **1**, 182 (2006).
- ² J. Jia, D. Shi, J. Zhao, and B. Wang, *Physical Review B* **76**, 165420 (2007).
- ³ N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* p. 81 (2003).
- ⁴ A. Yanson and I. Yanson, *Nature* **400**, 144 (1999).
- ⁵ A. Mares and J. Van Ruitenbeek, *Physical Review B* **72**, 205402 (2005).
- ⁶ V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, *Physical Review Letters* **85**, 4124 (2000).
- ⁷ T. Kizuka, *Physical Review Letters* **81**, 4448 (1998).
- ⁸ T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse, and N. Tanaka, *Physical Review B* **55**, 7398 (1997).
- ⁹ H. Koizumi, Y. Oshima, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Ultramicroscopy* **88**, 17 (2001).
- ¹⁰ H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998).
- ¹¹ V. Rodrigues and D. Ugarte, *Physical Review B* **6307** (2001).
- ¹² Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
- ¹³ M. Lagos, F. Sato, J. Bettini, V. Rodrigues, D. Galvao, and D. Ugarte, *Nature nanotechnology* **4**, 149 (2009).
- ¹⁴ Y. Kondo and K. Takayanagi, *Science* **289**, 606 (2000).
- ¹⁵ Y. Oshima, H. Koizumi, K. Mouri, H. Hirayama, K. Takayanagi, and Y. Kondo, *Physical Review B* **65**, 121401 (2002).
- ¹⁶ Y. Oshima, A. Onga, and K. Takayanagi, *Physical review letters* **91**, 205503 (2003).
- ¹⁷ P. Ordejón, E. Artacho, and J. Soler, *Physical Review B* **53**, 10441 (1996).

- ¹⁸ J. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745 (2002).
- ¹⁹ J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).
- ²⁰ N. Troullier and J. Martins, *Physical Review B* **43**, 1993 (1991).
- ²¹ E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, and E. Artacho, *Physical Review B* **66**, 205101 (2002).
- ²² H. Monkhorst and J. Pack, *Physical Review B* **13**, 5188 (1976).

Intrinsic Stability of the Smallest Possible Silver Nanotube

P. A. S. Autreto,¹ M. J. Lagos,^{1,2} F. Sato,³ J. Bettini,² A. R. Rocha,⁴ V. Rodrigues,¹ D. Ugarte,¹ and D. S. Galvao^{1,*}

¹*Applied Physics, UNICAMP, 13083-859, Campinas-SP, Brazil*

²*LNLS, 13083-970, Campinas-SP, Brazil*

³*Physics Department, UFJF, 36036-330, Juiz de Fora-MG, Brazil*

⁴*CCNH, Federal University of ABC, 09090-400, Santo André-SP, Brazil*

(Received 21 July 2010; revised manuscript received 9 November 2010; published 9 February 2011)

Recently, Lagos *et al.* [*Nature Nanotech.* **4**, 149 (2009)] reported the discovery of the smallest possible Ag nanotube with a square cross section. *Ab initio* density functional theory calculations strongly support that the stability of these hollow structures is structurally intrinsic and not the result of contamination by light atoms. We also report the first experimental observation of the theoretically predicted corrugation of the hollow structure. Quantum conductance calculations predict a unique signature of $3.6G_0$ for this new family of nanotubes.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.065501

PACS numbers: 61.46.Fg, 61.46.Np, 68.37.Og

In spite of many years of investigation, the study of stretched atomic size metal wires [nanowires (NWs)] continues to produce unexpected results, such as the existence of atomic chains [1–3], the unusual behavior of nanoalloys [4], and the discovery of the smallest possible nanotube with a square cross section [5] (Fig. 1), reported from *in situ* high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) experiments. Even from a pure theoretical point of view, the existence of these Ag tubes has never been considered.

The precise origin of the stability of these nanostructures remains to be determined. It is possible that these nanotubes are not naturally hollow [5] but a direct consequence of impurity atoms (C, N, O, etc.), inside and/or outside the tubes or substitutionally replacing Ag atoms. From the experimental point of view it is very difficult to determine whether this in fact occurs because of the low contrast generated by light atoms in HRTEM images [6–8]. In order to address these issues we carried out *ab initio* calculations to determine whether the structural presence of impurities or contaminants is consistent with the available experimental HRTEM data [5].

We have carried out *ab initio* density functional theory using the well-known SIESTA code [9–11] in the framework of local density approximation [12]. In order to guarantee high precision results we have used double-basis set plus polarization function and norm-conserving pseudopotentials built on Troullier-Martins scheme [13] and considering scalar relativistic effects. We first tested the SIESTA parameters for Ag perfect crystalline bulk structures, relaxing both cell lattice vectors and atomic positions. The obtained values are in very good agreement with the available experimental values (4.014 and 4.087 Å, for theoretical and experimental [14] values, respectively).

We have considered tubes formed by 6 Ag lattice parameters (24.08 Å long) with two buffer frozen layers at both tube ends (see Fig. 2). In principle, any number of

frozen layers can be used, but for [110] structures two has been proved sufficient. For more details about the choice and importance of frozen layers in NW simulations, see Refs. [15,16]. As these tubular structures can only exist due to high stress generated by the crystallographic apexes in the experiments, the use of buffer layer is necessary to mimic these conditions. If let to freely relax in the geometric optimization calculations, the tubular structures would collapse, evolving to a more (amorphous) globular configuration. In this work, the tubes were generated from an ideal fcc structure where one central atom is removed in alternating layers following the proposed model for their atomic arrangement [5]. This peculiar structure is formed by the stacking of 2 different layers containing 4 atoms each ($4_A/4_B$), instead of a ($5_A/4_B$) in an expected fcc square rod along the [001] direction (see Fig. 1 and supplementary materials [17]).

Many possible contaminant configurations have been considered (see Fig. 2). The cases of impurities occupying all removed Ag atoms from an ideal fcc arrangement, as well as cases of single impurities, inside and outside the tube were all taken into consideration. We have chosen as possible contaminants H, C, N, and O atoms, which are the most probable contaminants [6–8] considering the experimental conditions in the HRTEM experiments.

In Fig. 2 we show the schematic initial configurations and the obtained optimized geometries for the different contaminants. As we can see from Figs. 2(b)–2(e), for all the cases of multiple impurities inside the metal tube, the structures collapsed. For the cases of single impurities inside the tube, the presence of H and N atoms also leads to tube collapse, while C and O atoms produce a local structural rearrangement that would be possible to detect in the HRTEM experiments. Impurities located outside the tube [Figs. 2(l)–2(o)] generate significant structural distortions that would also be easily detectable in electron microscopy images. The case of a single O atom attachment

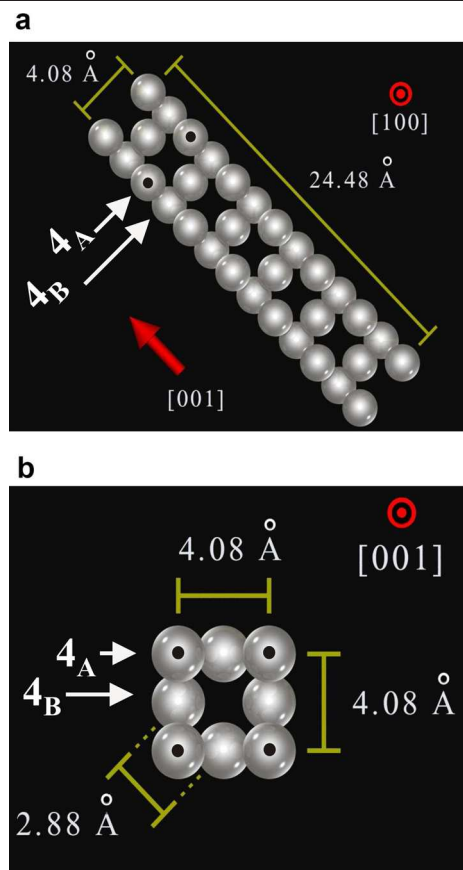


FIG. 1 (color online). Atomistic representation [shown along longitudinal (a) and perpendicular (b) views] of the smallest possible Ag tube with a square cross section [5]. The dark points on the silver atoms indicate atoms on the same plane. See text for discussions.

on the Ag tube [Fig. 2(o)] is very interesting: the structure is completely reorganized along the whole tube length considered in our calculations. The new atomic arrangement [Figs. 3(a)–3(c)] is formed by the stacking of atomic planes containing 4 atoms, where one atomic plane having a square shape in the tubular structure [indicated as 4_A , Fig. 3(d)] has been reorganized into a triangular morphology. A more detailed analysis shows that this configuration can be misleading because its projection [Fig. 3(b)], when observed along the [010] direction [vertical direction in Figs. 3(c) and 3(d)], may erroneously suggest that the hollow structure has been preserved (see supplementary materials [17]).

In a strict sense, our theoretical calculations predict that pure Ag tubes besides being hollow should also exhibit a slight corrugation [see Fig. 4(a)] of lateral {010} facets due to the contraction of the atomic layers [indicated as 4_A , Fig. 3(d)], where a vacancy was generated [5]. The detection of this kind of relaxed tubular structure would represent an additional and convincing evidence for the stability of the hollow metal nanostructure.

In order to confirm this hypothesis, we have carried out further HRTEM analysis and experiments. We have

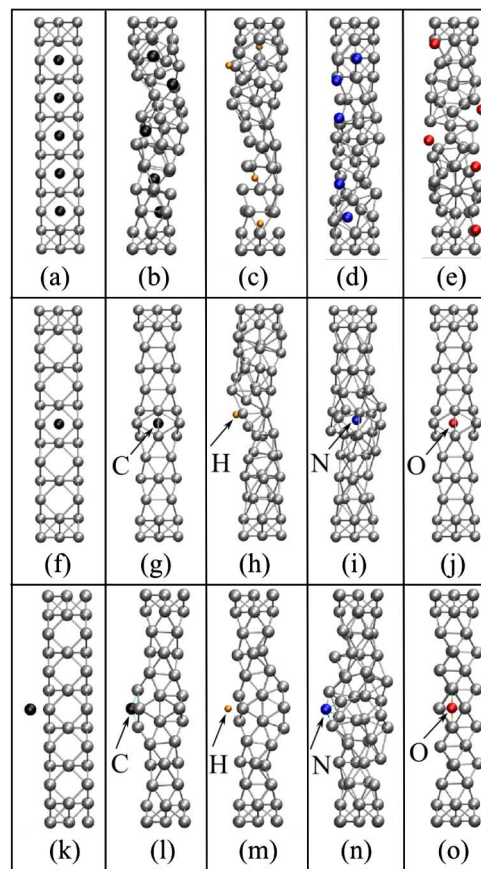


FIG. 2 (color online). Schematic initial configuration for multiple contaminants (a), single contaminant inside (f), and single contaminant outside (k). Their corresponding optimized geometries are presented in the second (carbon), third (hydrogen), fourth (nitrogen), and fifth (oxygen) columns, respectively.

generated silver NWs *in situ* in a HRTEM (JEM 3010-URP 300 kV, resolution of 1.7 Å) following the procedure developed by Takayanagi and co-workers [18,19]. Experiments were realized at room and liquid nitrogen

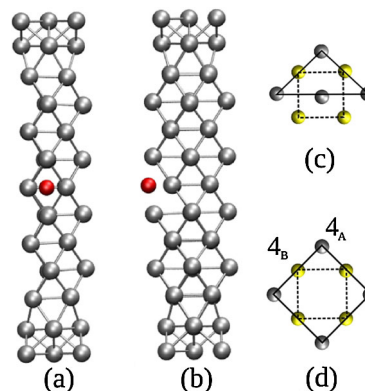


FIG. 3 (color online). (a) Frontal ([100]) and (b) 90° rotated ([010]) views of the structure shown in Fig. 2(o) (initial tubular axis along [001] direction). Its cross section (c) and the expected (d) cross section for the Ag tubular atomic arrangement [17].

temperature (300 and ~ 150 K) [20,21]. Images were acquired using a TV camera (Gatan 622SC, 30 frames/sec) and recorded by a DVD (detailed experimental procedures can be found in Ref. [4]). In order to measure distances with high precision (subpixel accuracy), atomic positions were determined using the center of mass approach by calculating the mass center coordinates of the intensity distribution of the region around each single or column atom. This approach allows us to determine Ag-Ag distances with small error bars (~ 0.02 Å) [22].

In Fig. 4 we present HRTEM results of the spontaneous formation of a Ag nanotube with a square cross section at ~ 150 K. It can be seen from Fig. 4(b) that the nanotube displays the typical bamboolike contrast pattern, generated by a supposed hollow structure. The dynamics of Ag tube formation and more detailed structural information can be obtained from video2 in the supplementary materials [17]. In Fig. 4(c) we present a zoomed view of the highlighted square region indicated in Fig. 4(b), where 4 atomic layers, perpendicular to the wire axis, are highlighted. We have measured the width of the planes from the atomic positions on the wire surface or facets (indicated by white dots). An alternating pattern of atoms up and down can be seen, indicated by the triangular arrows, which evidences the corrugation of lateral [010] NW facets. Notice that layers

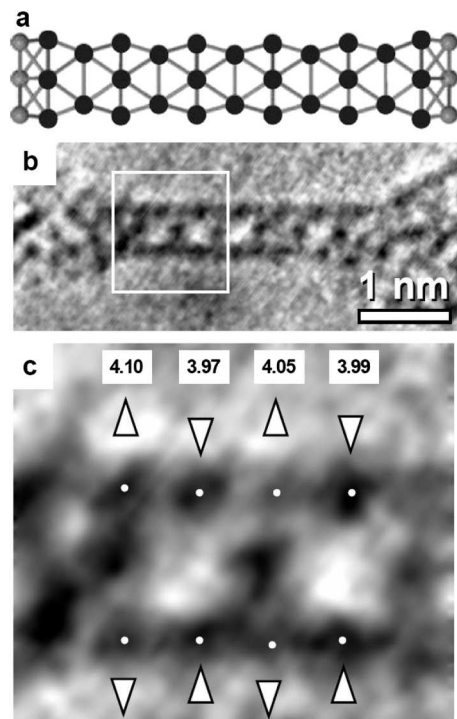


FIG. 4. (a) Predicted corrugated tubular structure from *ab initio* calculations. (b) High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of the spontaneously formed smallest possible Ag nanotube with a square cross section (~ 4 Å wide). (c) Zoomed image of the square highlighted region indicated in Fig. 4(b). The atomic positions are indicated by white dots. The triangular arrows show the expanded (up) and contracted (down) interatomic distances.

where vacancies were created (second and third layers from left to right) exhibit a distance contraction of ~ 0.1 Å with respect to first and third layers, respectively. The tube stability (at least as a metastable configuration) is a direct consequence of the Ag surface energy minimization. The square cross section, as a result of a loss of an inner tubular Ag atom, minimizes the surface energy because it maximizes the [100] Ag surfaces.

In principle, it would also be possible to form these hollow tubes from mechanically controllable break junction (MCBJ) experiments (putting two clean silver surfaces into contact and pulling them apart) [1,23]. From MCBJ experiments it is possible to obtain data about quantum conductance. For completeness, we have also calculated the predicted quantum conductance for these tubes using the well-known Landauer scattering formalism [24]. We have performed the conductance calculations using extended Huckel theory. The molecular orbitals were calculated taking into account the *s*, *p*, and *d* Ag atomic orbitals, as well as, overlap and energy matrix elements extending beyond first-neighbor atoms [25]. More details about the formalism can be found in Refs. [25,26].

In our simulations, two semi-infinite silver bulk (leads) structures were coupled to the Ag nanotube (inset of Fig. 5). The tubular structure was generated using geometrical data from bulk lattice spacings [5]. In principle, we could have used the geometry obtained from the SIESTA calculations. However, the extended Huckel methodology used to calculate the conductance uses several approximations in such a way that the conductance absolute value can have an uncertainty in the 0.2–0.4 range. Considering these error bars, the use of an idealized geometry or the one obtained from the SIESTA calculations is not expected to produce significantly different results. For comparison purposes we have also carried out transport data calculations using the SIESTA geometry and different

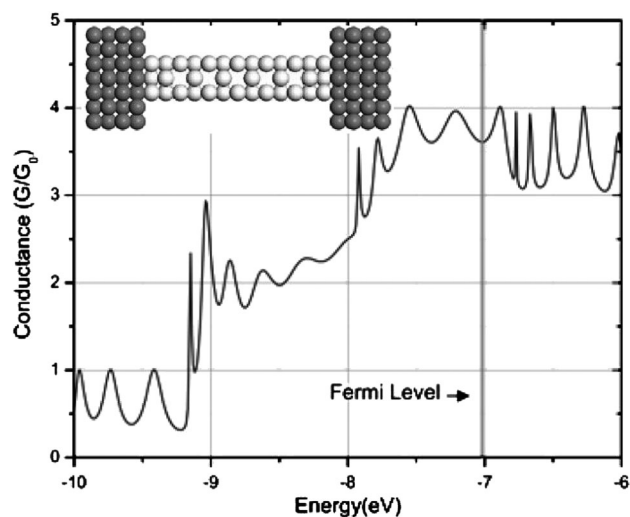


FIG. 5. Theoretical quantum conductance for the silver tube with square cross section. The inset shows the structural model used in the conductance calculations. See text for discussions.

leads. The obtained results are basically the same (see in Fig. 5).

In Fig. 5 we present the conductance results. The model predicts a conductance at the Fermi level of $\sim 3.6G_0$. This is a distinct “signature,” different from other values predicted and/or observed in other silver nanostructures [23]. This could provide valuable information to look for corrugated hollow tubes in MCBJ experiments. A natural question is how we can confidently identify the structures once we have intrinsic (and different) error bars in the calculations and in the MCBJ experiments. Our calculations suggest that conductance around $3.6G_0$ should be expected for tubular Ag structures. However, in principle, it must be accepted that several atomic arrangements may produce conductance plateaus with this particular value. From the experimental point of view, the conductance measurement is based on a two-contact approach. This approach does not allow performing the subtraction of the series resistance corresponding to the electrical contacts (or apexes for a nanowire system); as a consequence, the conductance plateau can be observed with a downward shift up to $0.4G_0$ value. It should be noticed that during the wire thinning the conductance evolution (usually called conductance curve in the literature) shows a series of conductance plateaus associated with the most favorable atomic structures. Here, we must emphasize that the appearance of a series of plateau values (or curve profiles) is not random at all; a careful analysis of several hundreds curves clearly shows that a few families (~ 3 – 4) of plateau sequences represent usually more than 95% of the measured conductance curves. These few statistically relevant conductance evolutions (which we call a “signature”) are interpreted as a sequence of atomic structures, usually using information derived from atomic resolution HRTEM imaging. The calculated conductance of these atomic arrangements must explain the whole conductance curve (sequence of observed conductance plateaus). The important point to be noted is that we do analyze many possible structural evolutions, which must be reasonable from the point of view of HRTEM results and structural considerations (symmetry, surfaces energy, etc.). We do not use the calculated conductance of a single structure as proof of structural identification. The calculated transport values must form a sequence in agreement with the few signatures that are statistically relevant in the transport experiments. This methodology allows us to confidently associate a specific structure with the conductance plateaus of the sequence (or signature).

In summary, our results strongly support that the tubes are corrugated and their stability is structurally intrinsic. The completely unexpected discovery of this new family of noncrystallographic structures reinforces the importance of studying mechanically stressed nanostructures. The interplay between surface energies and elastic deformations allows their metastable existence. Their study is of fundamental importance to better understanding and

applications in nanomechanics and nanotribology experiments, where contacts are formed and stretched.

The authors acknowledge support from the Brazilian Agencies FAPESP, FAPEMIG, CNPq, and CAPES.

*galvao@ifi.unicamp.br

- [1] N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. Ruittenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
- [2] O. Gulseren, F. Ercolessi, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3775 (1998).
- [3] V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
- [4] J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. S. Galvao, and D. Ugarte, *Nature Nanotech.* **1**, 182 (2006).
- [5] M. J. Lagos, F. Sato, J. Bettini, V. Rodrigues, D. S. Galvao, and D. Ugarte, *Nature Nanotech.* **4**, 149 (2009).
- [6] S. B. Legoas, D. S. Galvao, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 076105 (2002).
- [7] S. B. Legoas, V. Rodrigues, D. Ugarte, and D. S. Galvao, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 216103 (2004).
- [8] S. B. Legoas, V. Rodrigues, D. Ugarte, and D. S. Galvao, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 169602 (2005).
- [9] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
- [10] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 453 (1997).
- [11] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745 (2002); see also <http://www.uam.es/siesta>.
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13 244 (1992).
- [13] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [14] F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [15] P. Z. Coura *et al.*, *Nano Lett.* **4**, 1187 (2004).
- [16] F. Sato *et al.*, *Appl. Phys. A* **81**, 1527 (2005).
- [17] See supplementary material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.106.065501> for movies of the structural evolution of silver nanowire under stretching and an animated cartoon sequence of the hollow formed tube.
- [18] Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
- [19] Y. Kondo and K. Takayanagi, *Science* **289**, 606 (2000).
- [20] Y. Oshima, A. Onga, and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205503 (2003).
- [21] M. Lagos, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156**, 20 (2007).
- [22] H. Seitz, K. Ahlborn, M. Seibt, and W. Schroter, *J. Microsc.* **190**, 184 (1998).
- [23] V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego, and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **65**, 153402 (2002).
- [24] R. Landauer, *J. Appl. Phys.* **28**, 227 (1957).
- [25] E. G. Emberly and G. Kirczenow, *Phys. Rev. B* **58**, 10911 (1998); **60**, 6028 (1999).
- [26] L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **67**, 045412 (2003).

Correlation between Quantum Conductance and Atomic Arrangement of Silver Atomic-Size Nanowires

M. J. Lagos,¹ P. A. S. Autreto,² D. S. Galvao,² and D. Ugarte²

¹*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS, CP 6192, CEP 13083-970, CampinasSP, Brazil*

²*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP,
Rua Sérgio Buarque de Holanda 777, 13083-859 Campinas SP, Brazil*

(Dated: December 22, 2011)

We have studied the effect of thermal effects on the structural and transport response of Ag atomic-size nanowires generated by mechanical elongation. Our study involves both time-resolved atomic resolution transmission electron microscopy imaging and quantum conductance measurement using an ultra-high-vacuum mechanically controllable break junction. We have observed drastic changes in conductance and structural properties of Ag nanowires generated at different temperatures (150 and 300 K). By combining electron microscopy images, electronic transport measurements and quantum transport calculations, we have been able to obtain a consistent correlation between the conductance and structural properties of Ag NWs. In particular, our study has revealed the formation of metastable rectangular rod-like Ag wire (3/3) along the [001] crystallographic direction, whose formation is enhanced. These results illustrate the high complexity of analyzing structural and quantum conductance behaviour of metal atomic-size wires; also, they reveal that it is extremely difficult to compare NW conductance experiments performed at different temperatures due to the fundamental modifications of the mechanical behavior.

PACS numbers: 61.46.Fg, 61.46.Np, 68.37.Og

I. INTRODUCTION

The intense work of the nanoscience and nanotechnology community has increased the capabilities of researchers to produce, in a surprising controlled way, new materials and objects at nanometric scale. As a result, novel physical and chemical behaviours are frequently reported opening new opportunities for devices and practical applications. For example, at present, electronics systems play an essential role in our life and the search to improve performance at low energy cost, suggests that systems based on molecules as active parts must be studied in detail¹. These future devices will require a precise knowledge of the physical properties of atomic-size contacts and tiny nanowires/ interconnects.

We must note that the mechanical and electrical properties of nanoscale metal wires (NWs) have been studied both theoretically and experimentally by different groups². Atomic-size metal junctions can be easily generated using a simple procedure. Initially, we put into contact two clean metal surfaces and then we carefully separate them apart. The formed metal junction is stretched until rupture, when atomic-size contacts are spontaneously generated² by the elongation induced necking³. Applying a voltage across the junction, it is possible to assess the electric transport response during the deformation process. For nanoscale junctions, the conductance curve exhibits a well defined behaviour as a function of time (hereafter called conductance curve, CC), containing typically flat plateaus separated by abrupt jumps. These discrete conductance values are approximately integer multiples of the quantum of conductance $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ (where e is the electron charge and h is Planck's constant)². This method seems to be very simple and

straightforward; however each CC is associated with a different NW and probably with a different atomic arrangement. Although all CCs show plateaus and jumps, the curve profile indicates a different evolution (in fact representing the structural evolution)⁴. In these terms, a statistical analysis is frequently used to analyze an ensemble of CCs, where each curve is represented by a histogram of conductance occurrence (a plateau appears as a peak). Then, the so called global histogram (GH) is constructed by a linear addition of all individual curve histograms. The GH describes the average tendency of the NW conductance measurements^{1,4,5}, where strong peaks are related to more frequent (and probably more stable) atomic structures.

The generation of atomic-size metal wires by the mechanical stretching has allowed the study of a wide range of metals², including for example, Au⁶⁻¹¹, Cu^{12,13}, Pt^{14,15}, Pd^{11,15}, Al¹¹, alkaline metals¹⁶, metal alloys^{17,18}, etc. Nevertheless, the comparison of data obtained from different experimental conditions (temperature or vacuum level) has produced some discrepancies and controversial interpretations of GH peaks^{6,12}. In particular, the mechanical elongation induces the formation of a sequence of more favorable atomic structures during the wire thinning. Due to the dominant role of surface energy in this size regime, several anomalous wire structures have already been reported to be formed during the thinning of very tiny wires, as for example helical¹⁹ and tubular metal²⁰ wires.

The direct and simultaneous measurement of atomic arrangement and electrical transport represents quite a challenging task, achieved only in rare cases²¹⁻²⁴. Recently, a few studies have compared the structural and/or conductance behavior of gold NWs generated at differ-

ent temperatures^{25–27} and significant modifications were observed. This is in fact expected, because it is obvious that temperature should play a major role in the NW mechanical behavior, defect generation/annihilation, etc.²⁸. Although significant progress has been achieved on the understanding of metal NW properties, the majority of the available experimental data is related to gold-based wires due to their easy sample preparation and manipulation. In order to obtain more broad-ranging insights, we should study other model systems, as for example another metal with different surface properties (in order to induce different atomic structure during elongation). Silver represents an excellent candidate, because it is also a noble metal with identical crystal structure (face centered cubic, fcc) and almost the same lattice parameter as gold. In contrast, silver facets with the minimal energy facets are the (100) instead of the (111) ones in Au²⁹. It must be emphasized that the higher reactivity of silver certainly renders much more difficult the studies and analysis. Here, we present an experimental and theoretical study of thermal effects on electronic transport and structural behavior of atomic-size Ag wires generated by mechanical elongation. We have used dynamical atomic resolution transmission electron microscopy (HRTEM), conductance measurements, and quantum transport calculations, to consistently understand the origin of the observed remarkable modifications of GH from experiments realized at ~ 150 and $\sim 300K$.

II. METHOD

As mentioned above, in this work we have used different approaches to carry out an extensive study of the transport properties of silver NWs generated at 300 and 150K. Firstly, we have performed electrical conductance measurements at both temperature conditions. Also, the atomic arrangement of atomic-scale Ag wires was analyzed using in situ transmission electron microscopy observations. Finally, we have used theoretical calculations of quantum conductance for different NW structures to interpret the most significant peaks in GH of Ag NWs.

Electrical conductance measurements were performed in a dedicated instrument: mechanically controllable break of junctions (MCBJ), which operates in ultra high vacuum conditions (UHV, $< 10 - 10$ mbar). In this technique, a very thin silver wire ($75\mu m$ in diameter and 99.99% pure) is notched and attached to a flexible substrate (Cu-Be alloy), then the substrate is slowly bent by means of a piezoelectric-based linear mechanism, producing the rupture of the wire at the notch. In this way, two clean surfaces are generated, as the breaking process is performed in situ in UHV environment. The formation and rupture of NWs is achieved by putting into contact the generated surfaces and subsequently retracting them. The UHV-MCBJ allowing the measurement at 300 and 150K has been thoroughly described elsewhere³⁰. The measurement electronics is basically

composed of a home-made voltage source and a current-voltage converter coupled to an eight-bit digital oscilloscope (Tektronic TDS540C). The acquisition system input impedance and time response were optimized to perform conductance measurements in the $(0 - 5.5G_0)$ range with a relative error³⁰ of $\Delta G/G \sim 10^{-4}$. It must be emphasized that before the start of the conductance measurements, degassing/cleaning process is performed in order to reduce contaminant presence in the Ag NWs during conductance measurements. A Joule heating of the filament is realized by passing a $1 - 2$ A current for few weeks. Initially, the wire degassing generates a pressure increase inside the UHV chamber; finally optimal vacuum conditions are afterwards recovered (period of 15 – 20 days).

The atomic structure of the Ag wires was directly observed using a HRTEM microscope (JEM-3010 URP, 0.17 nm point resolution) equipped with a standard and liquid nitrogen (LN) sample holder (Gatan 613-DH, sample temperature attains $\sim 150K$ ^{26,31}). The wires were generated in situ following the procedure proposed by Kondo and Takayanagi³², where nanometric holes are created in a self-supported polycrystalline thin metal film ($\sim 40 - 50$ nm in thickness) by focusing the HRTEM electron beam. The metal nanobridges formed between neighboring holes, spontaneously thin and break, generating atomic-size Ag NWs. The dynamical evolution of the Ag NW was recorded using a high sensitivity TV camera (Gatan 622SC, 30 frames/s) coupled to a standard DVD recorder. The atomically resolved images were acquired close to Scherzer defocus with a current density of $\sim 10 - 30$ A cm^{-2} . The HRTEM images presented here are snapshots extracted from DVD recordings; a detailed description of the HRTEM procedures to study metal nanowires has already been presented elsewhere⁵.

Finally, in order to establish a consistent correlation between the conductance and structural information, we have carried out theoretical conductance calculations using the procedures introduced by Emberly and Kirczenow³³ based on Extended Huckel Theory (EHT). In this methodology, the electronic quantum transport is simulated within the Landauer scattering formalism using the molecular orbitals (MO) obtained via EHT. This approach has been already applied with success in studies of metal NWs^{4,13,25,34}. In this study, the NWs were coupled at both sides to two semi-infinite leads; MOs were calculated taking into account s, p and d Ag orbitals, as well as, overlap and energy matrix elements extending beyond first-neighbor atoms. The experimental results are contrasted with the conductance values at Fermi energy (E_f).

III. RESULTS

Figure 1(a) and (b) show typical quantum conductance curves of silver NWs acquired at 300K and 150K, respectively. Note that these curves exhibit approximately flat

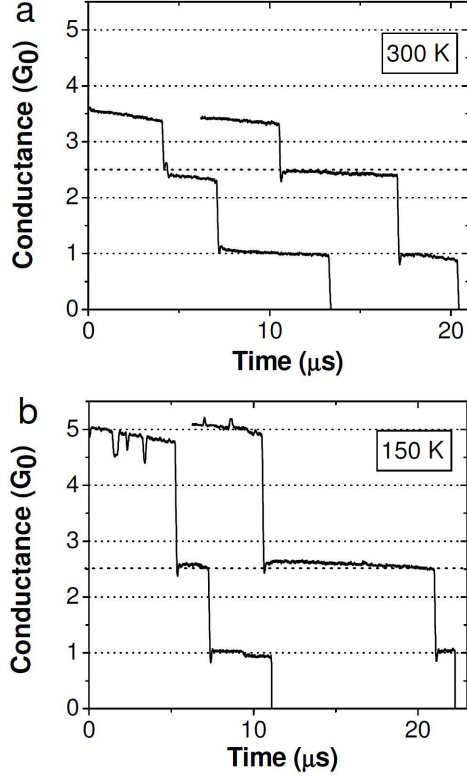


FIG. 1. Typical conductance curves obtained during the elongation and rupture of Ag nanowires with plateaus spaced by abrupt jumps acquired (by means of a UHV-MCIBJ) at (a) 300 K and (b - c) 150 K.

plateaus spaced by abrupt jumps. These curves profiles have been selected because they appear frequently during the wire thinning in the electric transport experiments. At room T, we have noted that about $\sim 5 - 10\%$ of the curves show a series of three plateaus, one at ~ 3.5 , a second plateau just below 2.5 and, a final one at $1.0 G_0$ (see Figure 1(a)). This plateau sequence is rarely observed at $150K$; in contrast CCs with plateaus at ~ 5.0 , slightly above 2.5 and $1.0 G_0$, are observed with similar percentage. The results obtained at different temperatures show unambiguously that thermal energy induces substantial variations on the NW conductance behavior, what in fact is just a conductance representation of the structural evolution during wire stretching.

Figure 2 displays the derived global histograms using the conductance curves measured at $300K$ and $150K$. The main feature of both GHs is the peak located at $\sim 1G_0$, which is associated with one-atom-wide contacts and suspended linear atomic chains (LACs)^{2,22}. A simple visual inspection shows that the $300K$ GH exhibits also two important peaks located at $\sim 2.4 G_0$ and $\sim 4 G_0$, in agreement with a previous report by Rodrigues et al.³⁴. As expected, the significant changes in CC profiles shown in Fig. 1 are reflected in the important modifications in the 300 and $150K$ GHs. For example, note that the prominent narrow peak, located between 2.0 and $3.0 G_0$,

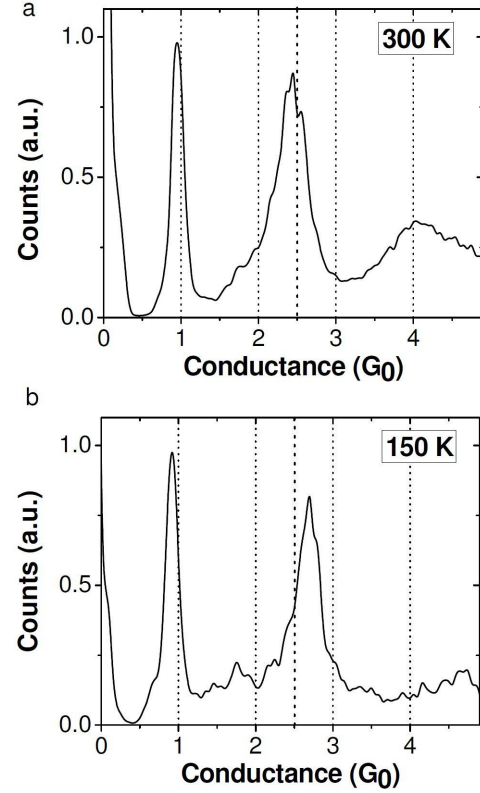


FIG. 2. Conductance global histograms obtained from 500 curves measured at $300K$ (a) and $150K$ (b). Both histograms have been normalized in relation to the peak at $1G_0$; dotted lines indicate conductance which are integer multiples of G_0 and the dashed line indicate a conductance value of $2.5 G_0$. Note that prominent peaks appear at $\sim 2.4G_0$ in (a), seem to be upwards-shifted to $\sim 2.7G_0$ in (b) (see text for discussions).

appears somewhat upwards shifted at low temperature, with a maximum located at $\sim 2.7 G_0$. In addition, the room T wide peak present at $\sim 4 G_0$ has disappeared at $150K$, while a small peak located at $\sim 1.8G_0$ has become easily discernible.

Considering the atomic structure of Ag NWs generated at different temperatures, we have also observed major differences by means of in situ HRTEM experiments. During the elongation of silver junctions at $300K$, rod-like wires oriented along $[110]$ directions are frequently observed (hereafter noted as $[110]$ NW, see Fig. 3(a)); in addition, $[001]$ silver rods can also be observed, but they mostly break abruptly at room temperature^{5,34}. This contrasts with low temperature observations where rod-like NWs along $[100]$ showed higher occurrence rate than $[110]$ ones (Fig. 3(b)-(c)). Finally, we have also observed the formation of one-lattice-parameter-wide $[100]$ silver rods, which can show a bamboo-like contrast both at room- and low-temperature experiments (see Fig. 3(c)); Lagos et al.^{20,35} have shown that this $[100]$ wires display an anomalous tubular atomic arrangement.

IV. DISCUSSION

The conductance results described above are quite different from those ones obtained for gold NWs, where the experimentally observed peaks are located at $1G_0$, $\sim 1.8G_0$ and $\sim 2.8G_0$ ^{25,36}. The formation of GH peaks located at different positions is expected due to the fact that gold and silver show different surface properties and, in consequence, we must expect the formation of NWs with different morphologies³⁷.

We must keep in mind that a particular GH peak reflects statistically relevant conductance plateaus (which are associated with the most frequently occurring atomic arrangements). These plateaus represent just one intermediate stage in a conductance curve; or in structural terms, an intermediate atomic arrangement in a series of more favorable structures generated during the stretching. It must be emphasized that the consistent explanation of the physical origin of a conductance plateau, requires understanding of the whole conductance curve, i.e., all plateaus in the curve (and the associated structures) sequentially appearing until the wire rupture. For example, it has already been demonstrated that at room temperature the Ag GH peak at $\sim 2.4G_0$ is associated with the formation of one stable [110] rod-like Ag NW^{5,34}. In fact, a sequence of three atomic arrangements whose conductance displayed values of $\sim 3.8G_0$, $\sim 2.4G_0$ and $1G_0$ was proposed in order to correlate structural and electronic properties of Ag NWs deformed at 300K. Our experimental data (see the conductance curve in figure 1(a) and GH in figure 2(b)) is in excellent agreement with these previous reported results.

The main difference between the Ag NW conductance behavior at 300 or 150K is the shift of the prominent GH peaks located around $2.4G_0$, which moves up to $2.7G_0$ (see Figure 2). This upward shift of conductance measured at low temperature has somewhat puzzled us. This contrasts with previous experimental studies on Au NWs, where it has observed that, at low temperatures, the Au histogram peaks move slightly downward due to the formation of structural defects in the wire and leads (apexes) at 150K^{25,27}. These defects act as back-scattering agents inducing a slight decrease of quantum conductance^{25,33}. In contrast, our transport experiments do not show a downward shift of GH peaks, and then another effect must be taken into account. In these terms, we must examine if another silver NW atomic arrangement may account for the $2.7G_0$ peak and the related CC results. As mentioned above, rod-like NWs along [001] axes were more frequently observed in HRTEM images at 150K; we will then analyze this family of wires in more detail below.

In order to propose possible three-dimensional structures of silver NWs, the geometrical Wulff construction³⁷ can be used. This method yields the crystal shape by predicting the relative size of the lower-energy facets of a nanocrystal; for example, it is well-known that for Au compact (111) facets are the preferred ones and, then,

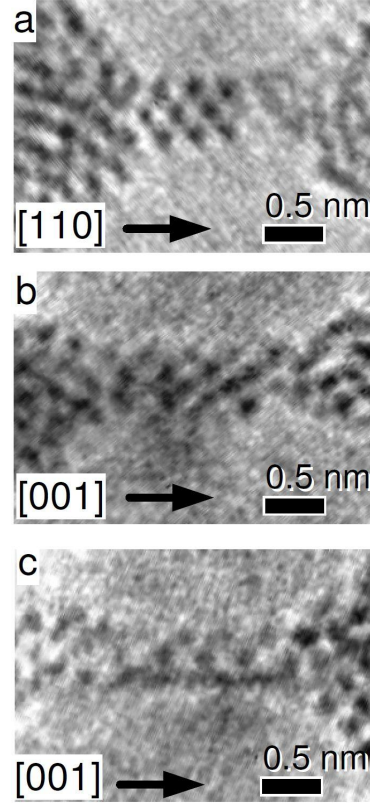


FIG. 3. HRTEM images of Ag NWs being stretched at 300 (a) and 150K (b,c). At room temperature Ag rod-like wires (a) are crystalline, defect-free and their axis follows the [110] direction; in contrast at low temperature (a) pillar-like wires show an axis along the [001] direction. The nano-rod displayed in (c) shows the bamboo-like contrast expected for the Ag tubular structures reported by Lagos et al.²⁰. The images represent snapshots extracted from video recordings; atomic positions appear dark.

gold nanosystems evolve to expose mainly these low energy facets. Fig. 4(a) shows the expected morphology of a Ag nanoparticle³³, a truncated cuboctahedron with regular triangular 111 facets. Recently, the same approach has been successfully applied to model metal nanojunctions generated by mechanical elongation^{4,13,34}. We must keep in mind that, in order to get a realistic description of the NW conductance, it is mandatory to attach the NW to two pyramidal apexes at its ends. As NW apexes must also follow the same metal surface energy constrains, they were also derived according to Wulff method, as already applied to study Au, Cu, or Pt NWs^{4,10,13,14}.

Figure 4 shows the application of the Wulff approach to estimate the morphology of [001] rod-like Ag wires (0.5 to 2 lattice parameter (a_0) in width). From Figure 4(a), it is possible to easily note the high relevance of the square 100 facets over 111 facets. In these terms, surface energy minimization predicts [100] and [010] facets (which parallel to the wire axis), then the rod-like wire cross-section should be square (see Fig. 4(b)). The [001]

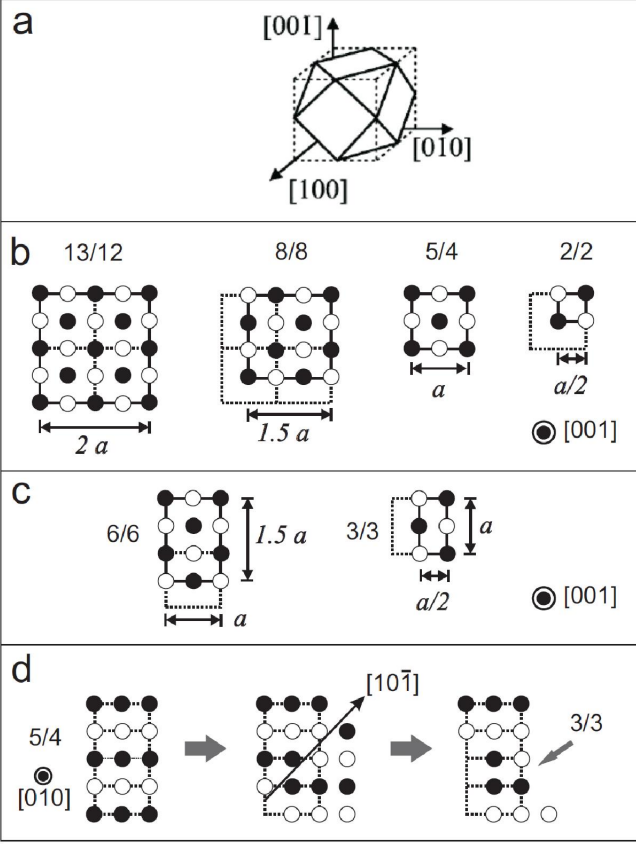


FIG. 4. Application of the Wulff method to determine the shape of silver NWs. (a) Expected morphology of a silver nanoparticle. (b) Cross-sectional view of NWs elongated along $[001]$ direction with 2, 1.5, 1, and 0.5 lattice parameter (a_0) width; the square wires shape is generated by (100) and (010) facets. Note that $[001]$ NWs are formed by the stacking of two (200) planes along the axis (displayed with different colors). (c) Cross-sectional view of NWs elongated along $[001]$ direction with rectangular shape; the wire shape is also determined by $[100]$ and $[010]$ facets. (d) Proposed mechanism for the generation of rectangular rod-like Ag wires (see text for discussions).

NWs are formed by the stacking of two (002) planes along the axis (displayed with different colors in Fig. 4(b)). Hereafter, we will name them using the number of atom in each of these planes (ex. $5/4$ for the a_0 -wide $[001]$ NW, see Fig. 4(b)). On this basis, it is intuitive to think that squared-cross-section $[001]$ NW should represent the preferred atomic arrangement to be generated during the mechanical elongation of a face centered cubic (FCC) metal such as silver²⁰. The structures displayed in Figure 4(b) constitute a sequence of atomic arrangements that should appear during the thinning of square Ag $[100]$ NW (sequentially with 2, 1.5, 1, and 0.5 a_0 in width). They must finally lead to the formation of a suspended atom chain.

At this point, we must try to use the proposed atomic structures of $[001]$ NWs to explain the quantum con-

ductance curve behaviour at 150K. Figure 5(a) shows the calculated conductance associated with the proposed wire structures shown in Figure 4(b). Initially, we observe that the square $[001]$ NWs show conductance values at Fermi energy of about 5.0, 3.3 and 2.1 G_0 for the 8/8, 5/4 and 2/2 wires respectively. These results indicate the expected sequence of conductance plateaus from $[100]$ NWs and, finally a $1G_0$ plateau associated with LACs (we have also performed this calculation, not shown here). The conductance curves in Figure 1b do show the 5 and 1 G_0 plateaus; also the 150K GH (Figure 2b) indicates the existence of rather small wide peak around 4.8 G_0 . Surprisingly, no significant GH intensity or peak is present in the 3 – 4 G_0 region, somewhat suggesting the low statistical relevance of the very intuitive one-lattice-parameter $5/4$ Ag rod. Also, the occurrence of the 2/2 wire does not seem to be statistically meaningful, but it might be related to the subtle peak around 1.8 G_0 .

In view of the fact that square $[001]$ Ag wires based on the macroscopic fcc structure can not account for the major GH peak at 2.7 G_0 , we must put forward another hypothesis; in this sense, HRTEM images provide very important information. Figure 3c shows the formation of an anomalous one-lattice parameter-wide tubular $[100]$ Ag wire, which was recently reported by Lagos et al.²⁰. The atomic arrangement of this tubular NW, is derived from the $5/4$ square rod displayed in Figure 4(b) and, removing the central atom of the plane containing 5 atom. In this way, we generate a 4A/4B stacking sequence along the $[100]$ direction²⁰. Our calculations predict that this tubular atomic arrangement should display a conductance of about 3.1 – 3.2 G_0 (Figure 5(b)). As mentioned above, the GH acquired at 150K do not show any peak in the 3 – 4 G_0 region, indicating a low occurrence of this structure in MCBJ experiments. We must keep in mind that the formation of the Ag nanotube was associated with high deformation rates²⁰, a parameter that can not be controlled/reproduced accurately in our MCBJ experiments.

As matter stands, the experimental conductance measurements can not be correlated satisfactorily by square rod-like Ag wires (fcc or tubular). The recent paper of Lagos et al.²⁶ uncovering the existence of the anomalous tubular Ag wire, also highlights the important fact that the mechanical deformation of nanoscale systems may lead to the formation of high-symmetry metastable atomic arrangements fulfilling surface energy minimization requirements. Following these ideas and looking carefully at the square $[001]$ NW structures in Figure 4(b), it becomes obvious that we can not rule out the formation of intermediate $[001]$ wires with rectangular cross-section, when (010) and (001) facets are considered. These wires should represent local minima of surface energy minimization within Wulff criterion during the process of mechanical elongation; Figure 4 (c), show two examples of rectangular wires (marked as 6/6 and 3/3 ones). From the plastic deformation point of view, the

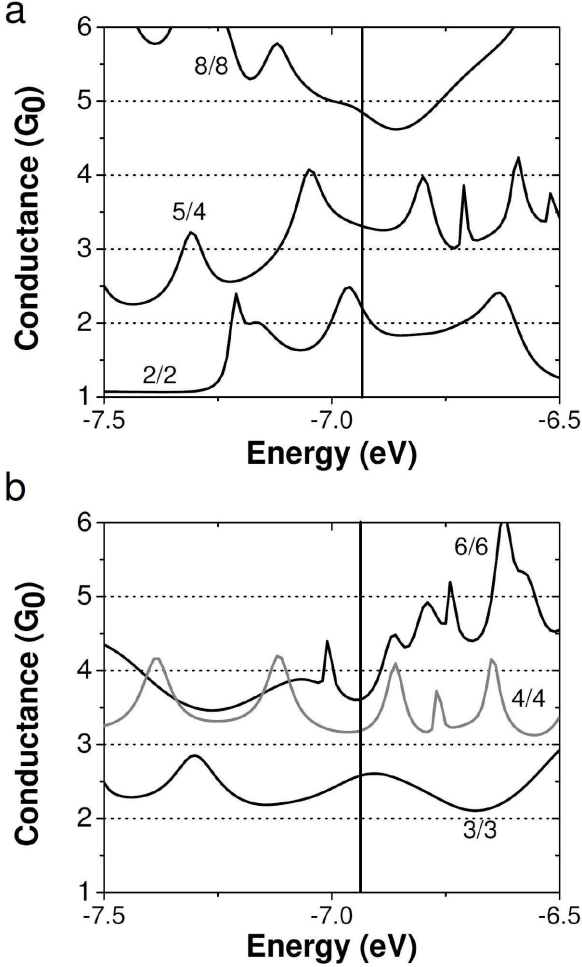


FIG. 5. Theoretical calculations of quantum conductance as a function of energy for silver nanowires with different morphologies. (a) conductance associated with the atomic arrangements shown in Figure 3(b) (8/8, 5/4, 2/2 [100] NWs). (b) conductance associated with rectangular wires (6/6 and 3/3) and, also the tubular (4A/4B) Ag nanotube, see text for discussions). The conductance is plotted in units of G_0 and, the vertical line indicates the Fermi energy.

generation of rectangular [001] NWs is not surprising; in fact the expected structural flow of a square Ag [001] rod is the glide over any one of the four possible 111 compact atomic planes. For a total [110] dislocation glide, wires with rectangular cross section should be spontaneously be generated from a square Ag rods (see schematic deformation in Fig. 4(d), where a 5/4 wire transforms into a 3/3 one). Our calculations indicate that the rectangular [001] NWs, 6/6 and 3/3 wires, display a conductance of about 3.9 and 2.6 G_0 , respectively (Figure 5(b)).

Thus, combining square and rectangular wires, the calculated conductance sequence associated with a $8/8 \rightarrow 3/3 \rightarrow LAC$ ($5.0 \rightarrow 2.7 \rightarrow 1 G_0$), allows a consistent correlation between atomic arrangement and quantum conductance for whole structural evolution of [001] NWs at low temperature. This sequence is in excellent agreement

with the experimental CC shown in Fig. 1(b), confirming a correlation between the proposed geometric models and the GH peaks. The rectangular 3/3 NW must be associated with the formation of the prominent peaks around $2.7 G_0$ in the 150K GH (Figure 2(b)). In these terms, the lowering of the temperature has led to a drastic modification of the preferred or energetically favoured structure during elongation or, in more general terms, significant changes of the Ag NW structural behaviour: a) the dominant kind of wire changes from [110] wires at 300K to [001] ones at 150K; b) the major peak in the 150K GH ($\sim 2.7 G_0$), which should be associated with the more frequent (and probably more stable) atomic structure, is accounted for a presumably metastable rectangular rod-like wire.

In order to further elucidate this issue, we must first remind that the NWs studied here are generated by means of mechanical stretching and the conductance is measured simultaneously to the wire thinning. Then, in this work, the drastic changes in mechanical response are revealed through the conductance GHs, which in addition provide statistical averaging of possible atomic structures. As in many other physical phenomena, size effects have strong influence on the active deformation mechanisms in nanoscale materials and, also, thermal effects may induce drastic changes in mechanical response. For example, time-resolved atomic resolution transmission electron microscopy (HRTEM) has revealed that no extended defect could be observed in 1-nm-wide gold nanorods stretched at room temperature, while at 150K, planar defects are frequently generated²⁶. The planar defects are generated by the compact glide of the (111) planes as predicted by simulations performed by Landman et al.³⁸. These authors have concluded that, for each temperature, the active plasticity deformation mechanisms (and the derived mechanical behavior) in gold nanowires are strongly dependent on wire size and shape. Extending these ideas to Ag wires, it would not be surprising to observe similar behavior modification in Ag NW structures with the glide over 111 planes as the main deformation mechanism. When a nanowire is allowed to generate defects (as observed in low temperature HRTEM experiments) its strength is reduced and the stress-strain curve indicates the start of plastic flow for smaller strain values. The application of tensile force along the 001 direction in a fcc crystal as Ag, provide four possible (111) glides planes, making [001] NWs much more ductile and easy to elongate that along another crystallographic directions. This may be at the origin of the higher statistical occurrence of [001] NWs in silver for stretching processes at 150K. Also, as gliding on (111) planes should be the deformation mechanism leading to rectangular wires (ex. 3/3); the fact that there are four family of gliding planes available for [001] NWs could explain the proposed high occurrence of rectangular 3/3 rod-like Ag wires, reinforcing the interpretation of the dominant $2.7 G_0$ GH.

In summary, we have observed drastic changes in con-

ductance and structural properties of Ag nanowires generated by mechanical elongation for experiments realized at different temperatures (150 and 300K). By combining atomic resolution HRTEM images, UHV-MCIBJ transport data and theoretical calculation we have been able to obtain a consistent correlation between the conductance and structural properties of Ag NWs. Significant changes of the Ag NW structural behaviour with temperature have been observed. Firstly, the main peak of the GH kind is associated with [110] wires at 300K and changes to [001] ones at 150K. Secondly, the major peak in the 150K GH ($\sim 2.7 G_0$), associated with the more frequent atomic structure, is accounted for a metastable rectangular rod-like wire (3/3) along [001] direction, whose formation is enhanced due to a favored geometrical symmetry considering the main active deformation mechanism in atomic size fcc wires (i.e com-

pact glide over (111) atomic planes). The occurrence of this kind of rod-like wire would have been rather difficult to predict without its quantum conductance signature. These results demonstrate the high complexity of analyzing structural and quantum conductance behaviour of metal atomic-size wires generated by mechanical stretching. In particular, our study reveals that it is extremely difficult to compare of NW conductance experiments performed at different temperatures due to the crucial modifications of the mechanical behavior.

The authors are grateful to FAPESP, CNPq and, LNLS for financial support

V. REFERENCES

- ¹ M. Reed, C. Zhou, C. Muller, T. Burgin, and J. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
- ² N. Agrait, A. Yeyati, and J. Van Ruitenbeek, *Physics Reports* **377**, 81 (2003).
- ³ W. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction* (1999).
- ⁴ L. Rego, A. Rocha, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Physical Review B* **67**, 045412 (2003).
- ⁵ J. Bettini, V. Rodrigues, J. González, and D. Ugarte, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **81**, 1513 (2005).
- ⁶ J. Costa-Krämer, N. Garcia, P. Garcia-Mochales, and P. Serena, *Surface science* **342**, L1144 (1995).
- ⁷ M. Brandbyge, J. Schio, M. So, P. Stoltze, K. Jacobsen, J. No, L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, et al., *Physical Review B* **52**, 8499 (1995).
- ⁸ C. Muller, J. Van Ruitenbeek, and L. De Jongh, *Physical review letters* **69**, 140 (1992).
- ⁹ C. Sirvent, J. Rodrigo, N. Agrait, and S. Vieira, *Physica B: Condensed Matter* **218**, 238 (1996).
- ¹⁰ V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, *Physical review letters* **85**, 4124 (2000).
- ¹¹ E. Scheer, N. Agrait, J. Cuevas, A. Yeyati, B. Ludoph, A. Martín-Rodero, G. Bollinger, J. van Ruitenbeek, and C. Urbina, *Nature* **394**, 154 (1998).
- ¹² B. Ludoph and J. Van Ruitenbeek, *Physical Review B* **61**, 2273 (2000).
- ¹³ J. González, V. Rodrigues, J. Bettini, L. Rego, A. Rocha, P. Coura, S. Dantas, F. Sato, D. Galvao, and D. Ugarte, *Physical review letters* **93**, 126103 (2004).
- ¹⁴ V. Rodrigues, J. Bettini, P. Silva, and D. Ugarte, *Physical review letters* **91**, 96801 (2003).
- ¹⁵ V. Rodrigues, F. Sato, D. Galvão, and D. Ugarte, *Physical review letters* **99**, 255501 (2007).
- ¹⁶ A. Yanson, I. Yanson, and J. Van Ruitenbeek, *Physical review letters* **84**, 5832 (2000).
- ¹⁷ A. Enomoto, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Physical Review B* **65**, 125410 (2002).
- ¹⁸ A. Fujii, R. Ochi, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Applied surface science* **228**, 207 (2004).
- ¹⁹ Y. Kondo and K. Takayanagi, *Science* **289**, 606 (2000).
- ²⁰ M. Lajos, F. Sato, J. Bettini, V. Rodrigues, D. Galvao, and D. Ugarte, *Nature nanotechnology* **4**, 149 (2009).
- ²¹ T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse, and N. Tanaka, *Physical Review B* **55**, 7398 (1997).
- ²² H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998).
- ²³ T. Kizuka, *Physical review B* **77**, 155401 (2008).
- ²⁴ Y. Kurui, Y. Oshima, M. Okamoto, and K. Takayanagi, *Physical Review B* **79**, 165414 (2009).
- ²⁵ M. Lajos, F. Sato, P. Autreto, D. Galvão, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Nanotechnology* **21**, 485702 (2010).
- ²⁶ M. Lajos, P. Autreto, S. Legoas, F. Sato, V. Rodrigues, D. Galvao, and D. Ugarte, *Nanotechnology* **22**, 095705 (2011).
- ²⁷ M. Lajos, F. Sato, D. Galvao, and D. Ugarte, *Physical Review Letters* **106**, 55501 (2011).
- ²⁸ A. Bratkovsky, A. Sutton, and T. Todorov, *Physical Review B* **52**, 5036 (1995).
- ²⁹ S. Foiles, M. Baskes, and M. Daw, *Physical Review B* **33**, 7983 (1986).
- ³⁰ V. Rodrigues, M. Lajos, and D. Ugarte, in *Journal of Physics: Conference Series* (IOP Publishing, 2008), vol. 100, p. 052001.
- ³¹ Y. Oshima, A. Onga, and K. Takayanagi, *Physical review letters* **91**, 205503 (2003).
- ³² Y. Kondo and K. Takayanagi, *Physical review letters* **79**, 3455 (1997).
- ³³ E. Emberly and G. Kirczenow, *Physical Review B* **60**, 6028 (1999).
- ³⁴ V. Rodrigues, J. Bettini, A. Rocha, L. Rego, and D. Ugarte, *Physical Review B* **65**, 153402 (2002).
- ³⁵ P. Autreto, M. Lajos, F. Sato, J. Bettini, A. Rocha, V. Rodrigues, D. Ugarte, and D. Galvao, *Physical Review Letters* **106**, 65501 (2011).
- ³⁶ M. Lajos, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* **156**, 20 (2007).
- ³⁷ V. Rodrigues and D. Ugarte, *Nanowires and Nanobelts: Materials, Properties and Devices: Volume 1: Metal and Semiconductor Nanowires* **1**, 177 (2005).
- ³⁸ U. Landman, W. Luedtke, N. Burnham, and R. Colton, *Science* **248**, 454 (1990).

Carbon nanotube with square cross-section: An *ab initio* investigation

P. A. S. Autreto,^{1,a)} S. B. Legoas,² M. Z. S. Flores,¹ and D. S. Galvao^{1,b)}

¹Instituto de Física “Gleb Wataghin,” Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, C.P. 6165, Campinas, São Paulo 13083-970, Brazil

²Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, Roraima 69304-000, Brazil

(Received 10 May 2010; accepted 3 August 2010; published online 30 September 2010)

Recently, Lagos *et al.* [Nat. Nanotechnol. **4**, 149 (2009)] reported the discovery of the smallest possible silver square cross-section nanotube. A natural question is whether similar carbon nanotubes can exist. In this work we report *ab initio* results for the structural, stability, and electronic properties for such hypothetical structures. Our results show that stable (or at least metastable) structures are possible with metallic properties. They also show that these structures can be obtained by a direct interconversion from SWNT(2,2). Large finite cubanelike oligomers, topologically related to these new tubes, were also investigated. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3483237]

I. INTRODUCTION

The study of the mechanical properties of nanoscale systems presents new theoretical and experimental challenges.^{1,2} The arrangements of atoms at nano- and macroscales can be quite different and affect electronic and mechanical properties. Of particular interest are the structures that do not exist at macroscale but can be formed (at least as metastable states) at nanoscale, specially when significant stress/strain is present. Examples of these cases are atomic suspended chains³⁻⁵ and helical nanowires.⁶

More recently,⁷ it was discovered the smallest metal (silver) nanotube from high resolution transmission electron microscopy experiments. These tubes are spontaneously formed during the elongation of silver nanocontacts. *Ab initio* theoretical modeling⁷ suggested that the formation of these hollow structures requires a combination of minimum size and high gradient stress. This might explain why these structures had not been discovered before in spite of many years of investigations. Even from theoretical point of view, where low stress regimes and small structures have been the usual approach, no study predicted their existence. The unexpected discovery of this new family of nanotubes suggests that such other “exotic” nanostructures may exist. One question that naturally arises is whether carbon-based similar nanotubes [i.e., carbon nanotubes with square cross-section [CNTSC]] could exist (Fig. 1).

From the topological point of view, CNTSC tubes would require carbon atoms arranged in multiple squarelike configurations. Molecular motifs satisfying these conditions, the so-called cubanes, do exist and they are stable at room temperature (Fig. 2).⁸ Cubane (C₈H₈) is a hydrocarbon molecule consisting of eight carbon atoms in an almost perfect cubic arrangement (thus its name). Hydrogen atoms are bonded to each carbon atom (Fig. 2), completing its four-bond valency.

The 90° angles among carbon atoms create a very high strained structure. Because of this unusual carbon hybridization, cubane was considered a “platonic” hydrocarbon and believed to be almost impossible to be synthesized.⁸ However, in 1964, Eaton and Cole⁹ achieved its breakthrough synthesis. Since then the cubane chemistry evolved quickly.^{8,10} Solid cubane¹¹ proved to be remarkably stable and polymers containing up to substituted 40 cubanes units have been already synthesized.⁸ However, up to now no tubular structure has been reported.^{12,13}

In this work we have theoretically investigated structural, stability, and electronic properties of CNTSC tubes. We have considered infinite (considering periodic boundary conditions) and finite (oligomers up to ten square units, Fig. 2) structures.

II. METHODOLOGY

We have carried out *ab initio* total energy calculations in the framework of density functional theory, as implemented in the DMol³ code.¹⁴ Exchange and correlation terms were treated within the generalized gradient functional by Perdew *et al.*¹⁵ Core electrons were treated in a nonrelativistic all electron implementation of the potential. A double numerical quality basis set with polarization function was considered, with a real space cutoff of 3.7 Å. The tolerances of energy, gradient, and displacement convergence were 0.000 27 eV, 0.054 eV/Å, and 0.005 Å, respectively.

Initially we optimized the CNTSC unit cell with fixed *a* and *b* parameters set to 20 Å in order to ensure isolated (noninteracting) structures. The axial *c* lattice parameter was varied, and the total energy per unit cell was calculated. All internal atomic coordinates were free to vary. Total energy versus unit cell volume was fitted using the Murnaghan procedure¹⁶ to obtain the equilibrium *c* lattice parameter. For comparison purposes we have also considered graphite, diamond, and carbon nanotube SWNT(2,2). SWNT(2,2) was chosen because, although ultrasmall carbon nanotubes have been theoretically investigated,¹⁷⁻²⁰ it remains the smallest

^{a)}Electronic mail: autretos@ifi.unicamp.br.

^{b)}Electronic mail: galvao@ifi.unicamp.br.

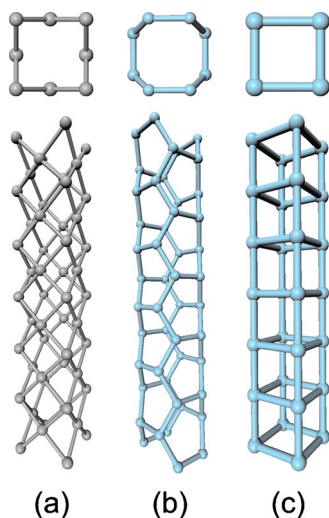


FIG. 1. Structural nanotube models. Frontal and lateral views: (a) Silver tube (Ref. 7), (b) SWNT(2,2), and (c) CNTSC. See text for discussions.

CNT experimentally observed with an estimated diameter of 3 Å.^{21,22} Graphite and diamond were also included in our study because they are the two most stable carbon form and to provide a benchmark for the relative stability between the different tubes and these structures.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

The results are presented in Table I. As expected, graphite is the structure with the lowest energy (most stable), followed by diamond, SWNT(2,2), and CNTSC, respectively. Although the CNTSC energy per atom is relatively high (in part due to the strained C–C bonds, as in cubanes), its relative energy difference to SWNT(2,2) (0.0384 Ha) is similar to the difference between SWNT(2,2) and cubic diamond (0.0395 Ha).

In Fig. 3 we present the binding energy per unit cell. As a direct comparison, it is not possible because the number of

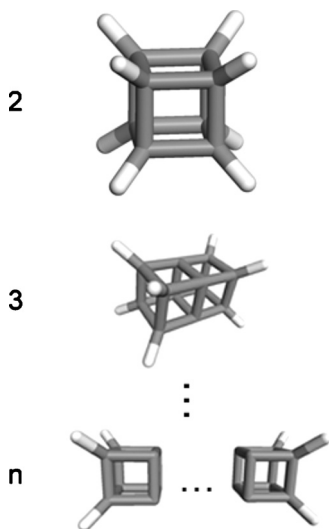


FIG. 2. Cubane and its “polymerized” units. The label refers to the number of square cross-sections in the structure. We considered structures from cubane up to $n=10$. Stick models, C and H atoms are in grey and white colors, respectively.

TABLE I. DMol³ results for crystalline carbon allotropic structures: (a) graphite, (b) cubic diamond, (c) SWNT(2,2), and (d) CNTSC.

	(a)	(b)	(c)	(d)
Energy/atom (Ha)	-38.085	-38.081	-38.041	-38.003
Lattice parameters:				
a (Å)	2.46	3.57	20.0	20.0
c (Å)	6.80	3.57	2.53	1.62
C-C bond-length (Å):	1.423	1.537	1.447	1.580
			1.464	1.616

atoms in the minimum unit cell is different for SWNT(2,2) and CNTSC (eight and four, respectively), we used a double CNTSC unit cell. As can be seen from Fig. 3, the results suggest that stable (or at least metastable, as a well defined minimum is present) CNTSC structures are possible.

Our results also suggest that a direct interconversion from SWNT(2,2) to CNTSC is unlikely to occur via axial (longitudinal) stretching. The extrapolation of the stretched SWNT(2,2) curve (Fig. 3, circle data points) could be misleading, suggesting that it would be possible an interception with the stretched CNTSC curve (Fig. 3, square data points). However, this did not occur, the SWNT(2,2) cannot preserve its tubular topology when its c -value is beyond 3.2 Å.

We then investigated whether if an assisted interconversion would be possible, in our case we considered a continuously decrease of the tube radii value [in order to mimic an applied external (radially) pressure] while keeping the tube free to expand/contract longitudinally [see Fig. 4 and video1 (Ref. 23)].

We have performed these calculations starting from an optimized SWNT(2,2) unit cell and then continuously decreasing its radii value and re-equilibrating the system and measuring the new c -values (Fig. 3, triangle data points). Our results show that under these conditions, there is a pathway that permits a direct interconversion from SWNT(2,2) to CNTSC.

In Fig. 4 we present a sequence of snapshots from the simulations representing the interconversion process. The strain energy injected into the system by the radial compression [Fig. 4(a)] produces a c -lattice expansion, leading to a structural transition [Fig. 4(d)]. The compression process produces new C–C bonds followed by carbon rehybridizations. The processes is better visualized in the supplementary materials (video1).²³

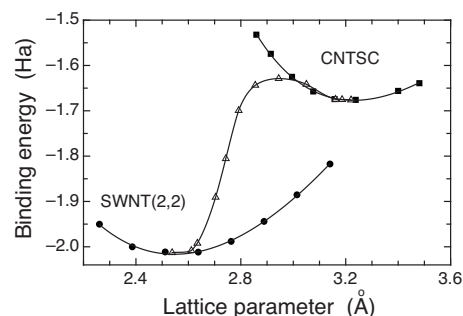


FIG. 3. Binding energy per unit cell as a function of axial c lattice parameter for SWNT(2,2) (circles) and CNTSC (squares). It is also shown its interconversion curve (triangles). See text for discussions.

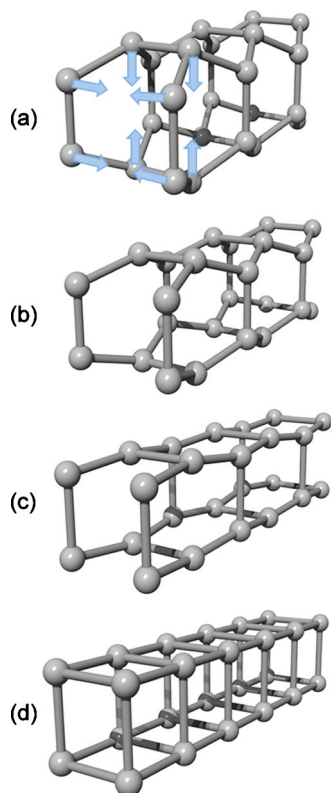


FIG. 4. Snapshots from the axial compression process, showing the interconversion of SWNT(2,2) to CNTSC. (a) Initial SWNT(2,2), [(b) and (c)] intermediates, and (d) final CNTSC structures (enhanced online). [URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3483237.1>]

We then proceeded with the CNTSC electronic structure analysis. In Fig. 5 we displayed the band structure and the density of states (DOS) for SWNT(2,2) and CNTSC tubes. Both structures present a finite DOS at the Fermi energy, characteristic of metallic regimes. Although CNTSC exhibits unusual carbon hybridization, it follows the general trends that small diameter carbon nanotubes are metallic.^{24,25}

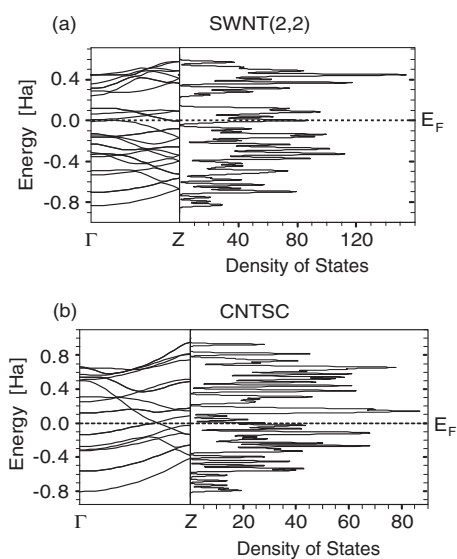


FIG. 5. Band structure and total density of states (in electrons/Ha) results for the (a) SWNT(2,2) and (b) carbon square-cross-section CNTSC. Energy is relative to Fermi level (dashed horizontal lines). Primitive unit cells have eight and four carbon atoms for SWNT(2,2) and CNTSC, respectively.

TABLE II. Total energy per carbon atom (in Ha) for the structures shown in Fig. 2. The corresponding value for the infinite structure is also presented.

n	$e_t(n)$
2	-38.647
3	-38.429
4	-38.323
5	-38.259
6	-38.216
7	-38.186
8	-38.163
9	-38.145
10	-38.131
\vdots	\vdots
CNTSC	-38.003

It is possible that synthetic methods used to produce CNTs (such as laser ablation, chemical vapor deposition, and arc discharge²) could also produce CNTSC, specially inside CNTs of different chiralities, as in the case of SWNT(2,2).^{21,22} Another possibility could be a polymeric synthetic approach, such as the topochemical ones to produce carbon nanotube of specific types that have been recently discussed in the literature.^{26,27} Considering that cubane molecules and their polymers exist and are stable, we decided to investigate the local stability and endothermicity of cubanelike tubular oligomers that are topologically related to CNTSC. We carried out DMol³ calculations for the molecular structures displayed in Fig. 2. The terminal C atoms were passivated with H atoms.

In Table II we present the results for the total energy per carbon atom as a function of the number of square cross-sections. Our results show that although the oligomer formation would require an endothermal (energetically assisted) process, the structures are stable and the energy per carbon atom converges asymptotically to the corresponding value of the infinite tube (see also supplementary materials²³).

In summary, based on a recent discovery of the smallest possible silver nanotube with a square cross-section,⁷ we have investigated whether a similar carbon-based structure could exist. We have used *ab initio* methodology to investigate the structural, stability, and electronic properties of carbon nanotubes with square cross-section (CNTSC). Our results show that stable (or at least metastable) CNTSC (finite and infinite) structures can exist. They also show that it is possible to convert SWNT(2,2) to CNTSC under radial contraction. CNTSCs should share most of the general features exhibited by “standard” nanotubes. Although the CNTSCs have not yet been observed, we believe our results had proven their feasibility. We hope the present work will stimulate further works for this new family of carbon nanotubes.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by the Brazilian Agencies CNPq, CAPES, and FAPESP. DSG thanks Professor D. Ugarte for helpful discussions.

¹L. Hall, V. Coluci, D. Galvao, M. Kozlov, M. Zhang, S. Dantas, and R. Baughman, *Science* **320**, 504 (2008).

- ²P. S. Rogers, S. Pennathur, and J. Adams, *Nanotechnology: Understanding Small Systems* (CRC, Boca Raton, FL, 2007).
- ³H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature (London)* **395**, 780 (1998).
- ⁴N. Agraït, A. Yeyati, and J. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
- ⁵J. Bettini, F. Sato, P. Coura, S. Dantas, D. Galvão, and D. Ugarte, *Nat. Nanotechnol.* **1**, 182 (2006).
- ⁶O. Gülsiren, F. Ercolessi, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3775 (1998).
- ⁷M. Lagos, F. Sato, J. Bettini, V. Rodrigues, D. Galvão, and D. Ugarte, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 149 (2009).
- ⁸P. Eaton, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 1421 (1992).
- ⁹C. T. Eaton and T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3157 (1964).
- ¹⁰P. E. Eaton, R. L. Gilardi, and M. X. Zhang, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **12**, 1143 (2000).
- ¹¹T. Yildirim, P. Gehring, D. Neumann, P. Eaton, and T. Emrick, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4938 (1997).
- ¹²E. Konstantinova, A. Camilo, Jr., P. Barone, S. Dantas, and D. Galvão, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **868**, 37 (2008).
- ¹³M. M. Maslov, D. A. Lobanov, A. I. Podlivaev, and L. A. Openov, *Phys. Solid State* **51**, 609 (2009).
- ¹⁴B. Delley, *J. Chem. Phys.* **113**, 7756 (2000).
- ¹⁵J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ¹⁶F. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244 (1944).
- ¹⁷B. Cox and J. Hill, *Carbon* **46**, 711 (2008).
- ¹⁸R. Scipioni, M. Boero, and T. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **480**, 215 (2009).
- ¹⁹J. Yuan and Y. Huang, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **942**, 88 (2010).
- ²⁰S. Kuzmin and W. Duley, *Phys. Lett. A* **374**, 1374 (2010).
- ²¹D. Stojkovic, P. Zhang, and V. Crespi, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 125502 (2001).
- ²²X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R. Jones, and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 125502 (2004).
- ²³See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.3483237> for windows powerpoint file and movies in wmv format of simulations discussed in the paper.
- ²⁴X. Blase, L. Benedict, E. Shirley, and S. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1878 (1994).
- ²⁵C. Kamal and A. Chakrabarti, *Phys. Rev. B* **76**, 075113 (2007).
- ²⁶R. Baughman, M. Biewer, J. Ferraris, and J. Lamba, *Synth. Met.* **141**, 87 (2004).
- ²⁷B. Esser, F. Rominger, and R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6716 (2008).

Graphene to graphane: a theoretical study

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2009 Nanotechnology 20 465704

(<http://iopscience.iop.org/0957-4484/20/46/465704>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 143.106.72.209

The article was downloaded on 05/08/2010 at 18:50

Please note that [terms and conditions apply](#).

Graphene to graphane: a theoretical study

M Z S Flores¹, P A S Autreto¹, S B Legoas² and D S Galvao¹

¹ Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, CP 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

² Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Roraima, 69304-000, Boa Vista, Roraima, Brazil

E-mail: galvao@ifi.unicamp.br

Received 20 July 2009, in final form 18 September 2009

Published 21 October 2009

Online at stacks.iop.org/Nano/20/465704

Abstract

Graphane is a two-dimensional system consisting of a single layer of fully saturated (sp^3 hybridization) carbon atoms. In an ideal graphane structure C–H bonds exhibit an alternating pattern (up and down with relation to the plane defined by the carbon atoms). In this work we have investigated, using *ab initio* and reactive molecular dynamics simulations, the role of H frustration (breaking the H atoms' up and down alternating pattern) in graphane-like structures. Our results show that a significant percentage of uncorrelated H frustrated domains are formed in the early stages of the hydrogenation process leading to membrane shrinkage and extensive membrane corrugations. These results also suggest that large domains of perfect graphane-like structures are unlikely to be formed, as H frustrated domains are always present.

 This article features online multimedia enhancements

1. Introduction

Carbon-based materials have been intensely investigated in recent decades. However, in spite of the enormous amount of theoretical and experimental work, the discovery of new structures seems endless, colossal carbon tubes [1] and graphene [2] being recent examples.

Graphene is one of the most important subject in materials science today [2–4]. It is a two-dimensional structure of sp^2 carbon atoms with very unusual and interesting electronic and mechanical properties.

It has been theoretically predicted that a related structure, called graphane [5], could exist in a stable form. Graphane consists of a single-layer structure with fully saturated (sp^3 hybridization) carbon atoms with C–H bonds in an alternating pattern (up and down with relation to the plane defined by the carbon atoms). Its two most stable conformations are the so-called chair-like (H atoms alternating on both sides of the plane) and boat-like (H atoms alternating in pairs) [5] (figure 1). In this figure we present the graphene structure and also the two possible graphane configurations (boat and chair), which do not have the same symmetry and number of atoms in the unit cells. A third member of these two-dimensional planar carbon structures, called graphyne [6–8], has also been predicted to exist but up to now only molecular fragments have been synthesized [7].

Indirect experimental evidences of graphane-like structures have been reported [9, 10]. More recently, in a series of very elegant experiments, Elias *et al* [11] demonstrated the existence of graphane formation from graphene membranes through its hydrogenation. They also demonstrated that this process is reversible. These fundamental discoveries open new and important perspectives to the use of graphene-based devices since the electronic gap values in graphanes could be controlled by the degree of hydrogenation [11, 12].

The Elias *et al* experiments consisted in exposing graphene membranes to H^+ from cold plasma. The H incorporation into the membranes results in altering the C sp^2 hybridizations to sp^3 ones. The experiments were also done with the membranes over SiO_2 substrates (only one membrane side exposed to H^+) and produced a material with different properties. Detailed studies of hydrogen atoms on graphene have been recently reported [13–20]. One interesting aspect of graphane-like structures is the possibility of magnetism created by hydrogenation incorporation [17, 21], which could be the basis of many new potential applications in organic spintronics.

In this work we have investigated using *ab initio* and classical molecular dynamics methods the structural and dynamics aspects of the hydrogenation mechanisms leading to graphane formation from graphene structures. Our results suggest that large domains of perfect graphane-like structures are unlikely to be formed due to the always-

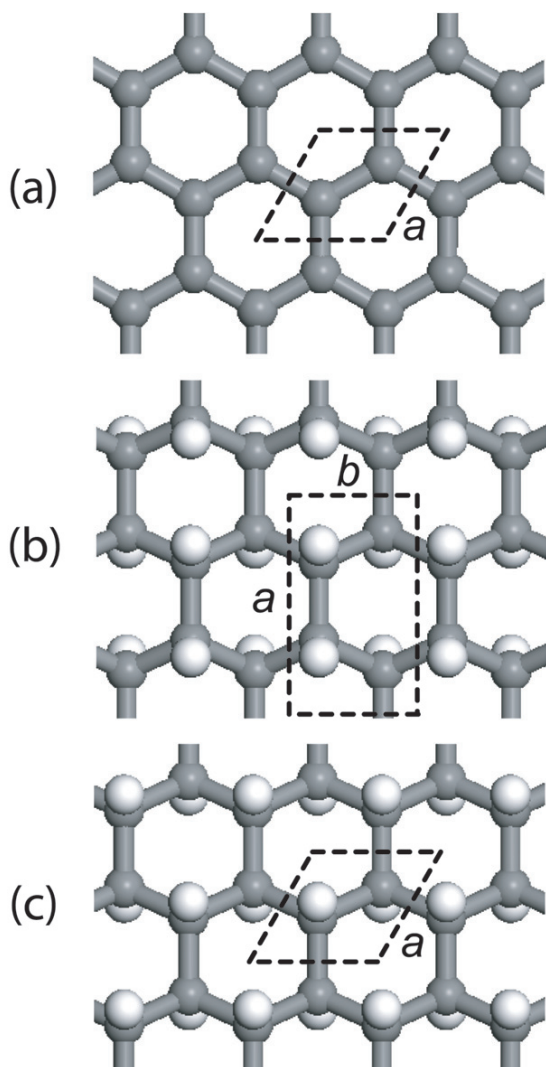


Figure 1. Structural carbon membrane models considered in the DMol³ geometry optimization calculations. (a) Graphene, having two atoms per unit cell, (b) graphane boat-like, with four carbon atoms and four hydrogen atoms per unit cell and (c) graphane chair-like, with four (two C and two H) atoms per unit cell. The dashed lines indicate the corresponding unit cell. *a* and *b* refer to the lattice parameters. See text for discussions.

present H frustrated domains, which significantly contribute to membrane shrinkage and extensive corrugations.

This paper is organized as follows: in section 2 we describe the methodology used. The results and discussions are presented in section 3, followed by the summary and our conclusions in section 4.

2. Methodology

We have used different methods to carry out our investigations. Initially, we performed *ab initio* quantum calculations in order to optimize the geometry of graphane-like structures. For comparison purposes, graphene structures were also calculated. Secondly, we used the classical reactive bond order

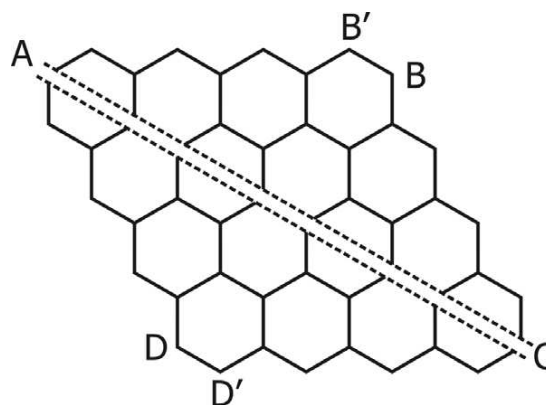


Figure 2. Schematic drawing of a graphene fragment before hydrogenation. The letters are the reference points for the distances displayed in tables 2 and 3. The diagonal bi-line (joining A and C points) is just to indicate that the size of the membranes are different depending on the calculation being considered (DMol³ or ReaxFF).

approach in order to investigate the effects of hydrogenation on geometrical structures for a number of graphene membrane models. Finally, molecular dynamics (MD) simulations were used to address the dynamics of hydrogen incorporation into graphene membranes.

We have carried out *ab initio* total energy calculations in the framework of the density functional theory (DFT), as implemented in the DMol³ code [22]. Exchange and correlation terms were treated within the generalized gradient (GGA) functional by Perdew *et al* [23]. Core electrons were treated in a non-relativistic all-electron implementation of the potential. A double numerical quality basis set with polarization function (DNP) were considered, with a real-space cutoff of 3.7 Å. The tolerances of energy, gradient and displacement convergence were 0.00027 eV, 0.054 eV Å⁻¹ and 0.005 Å, respectively.

We investigated fully and partially hydrogenated infinite (periodic boundary condition—PBC) graphene structures, which require the use of slab supercells. Sofo *et al* [5] in their graphane work considered compact (interacting layers) structures. Here, in order to mimic the experimental conditions [11], we have considered isolated (non-interacting) layers. For all cases considered here, the *c* axis was fixed at 20 Å (large enough to prevent interactions among different layers), and the remaining free parameters were fully optimized (figure 1). Internal atomic positions were free to vary in all the geometry minimization calculations. The total energy results as a function of the unit cell volumes were fitted following the well-known Murnaghan procedure [24]. We have also considered small finite structures (figure 2) with hydrogen passivated borders. For these molecular structures we have carried out spin unrestricted calculations. In order to investigate larger structures, where *ab initio* quantum calculations become computationally prohibitive, we used the ReaxFF binding energy bond order (BEBO) method [25–27].

ReaxFF is similar to standard non-reactive force fields, like MM3 [28], where the system energy is divided into partial energy contributions associated with, amongst others,

valence angle bending and bond stretching, as well as non-bonded van der Waals and Coulomb interactions [25, 26]. However, one main difference is that ReaxFF can handle bond formation and dissociation (making/breaking bonds) as a function of bond order values. ReaxFF was parameterized against DFT calculations, the average deviation between the predicted ReaxFF heat of formation values and the experimental ones being 2.8 and 2.9 kcal mol⁻¹ for non-conjugated and conjugated systems, respectively [26]. ReaxFF is a reactive force field developed by van Duin, Goddard III and co-workers for use in MD simulations. This method allows the simulation of many types of chemical reactions. Similar to the procedures we adopted in DFT calculations we have considered both finite and infinite (PBC) structures. We have carried out geometry optimizations using gradient conjugated techniques (convergence condition, gradient values less than 10⁻³).

The dynamics of hydrogen incorporation on graphene layers was studied under different conditions of temperature (300, 500 and 650 K) and hydrogen atmospheres (number of H atoms up to twice the number of carbon ones). We considered H distributed over one and both sides of the graphene layers (infinite membranes with 11 × 11 unit cells). For each temperature different H velocity distributions were used. In order to speed up the hydrogen incorporation in the first 500 fs of the simulations, after each MD run of 10 fs, the hydrogen velocities were recalculated and the H atoms directed towards the graphene membrane. In order to verify whether our conclusions could be dependent on these accelerated dynamics protocols we run extensive tests. We observed that the overall conclusions were not affected by these protocols. Typical total MD runs were of 50 ps, timesteps of 0.5 fs and using a Berendsen thermostat [29]. These timescales are long enough to take into account hydrogen reorganization and defect elimination.

3. Results and discussions

We started carrying out DMol³ calculations for the infinite (PBC) structures shown in figure 1. The results are displayed in table 1. In table 1 we present the important geometrical data for the different structures. The values of the bond lengths, lattice parameters and energy per atom are presented. The chair-like graphane (figure 1(c)) is more stable than the boat-like (figure 1(b)) by 0.03 Ha (~0.82 eV). The G-boat presents two non-equivalent carbon-carbon distances due to the existence of two different C-H alignments. Although the C-C distances in graphane are much longer (8%) than the ones present in graphene, its cell parameter is just slightly larger (3%) than the latter due to out-of-plane topology. We have also considered the case of the minimum unit cell with H atoms parallelly aligned (just one side of the membrane). Our results show that this system is unstable, with the tendency of H₂ recombination and/or C-C breaking bonds. The results are in good agreement with previous work [5, 13, 14, 30] and with the available experimental data [2, 11].

One important aspect to be investigated is how different hydrogenation patterns affect the geometry of the graphene

Table 1. DMol³ results for the crystalline structures shown in figure 1. The energy per atom in the unit cell, the cell parameter values and the carbon-carbon distances are displayed. G-chair and G-boat refer to chair-like and boat-like graphane systems, respectively. More detailed geometrical data are provided in the supplementary materials (available at stacks.iop.org/Nano/20/465704).

	Graphene	G-chair	G-boat
Energy (Ha)	-304.68	-309.41	-309.38
Lattice parameters			
<i>a</i> (Å)	2.465	2.540	4.346
<i>b</i> (Å)	2.465	2.540	2.509
γ (deg)	120	120	90
C-C bond length (Å)	1.423	1.537	1.581, 1.537

membranes. One practical way to do this is to measure some representative distances, as the ones indicated in figure 2 and the second-neighbor C-C distances (which would correspond to the lattice parameter in ideal crystalline structures). In figure 2 we present a scheme of the graphene fragments we have investigated. We considered fragments of different sizes. The letters indicated in the figure are used to measure critical distances that allow us to evaluate the level of shrinkage and corrugation of the hydrogenated graphene fragments.

If we consider that H atoms are randomly incorporated during plasma exposure [2], there is a significant probability for the existence of H frustration (figure 3), which is a configuration where the sequence of alternating up and down H atoms is broken (frustrated) (see movie01 available at stacks.iop.org/Nano/20/465704). In figure 3 we present the scheme of the formation of hydrogenated domains that leads to this frustration. This is similar to spin frustration in magnetic materials [31]. Two different H frustration configurations are possible (figure 4), one with parallel H atoms (Frust-1) and the other with missing H atoms (Frust-0).

In figure 3(a) we show a domain of up and down H atoms. It is expected that, after the first (up or down) H incorporation, the next favorable site is its first inverse neighbor (down or up), and so on. If the system is large enough uncorrelated domains might be formed (figure 3(b)). As the number of incorporated H atoms is increased it can occur that an alternating sequence of up and down H atoms is no longer possible (figure 3(c)).

We have investigated finite fragments with and without H frustrations. We analyzed the associated geometrical changes (figure 2) in order to determine whether the structures expand or contract in relation to an equivalent ideal graphane structure. We have carried out DMol³ (table 2) and ReaxFF (for larger fragments) calculations (table 3 and figure 2). In these tables we present the values of the critical distances that allow us to have an estimate whether the hydrogen incorporation is producing an expansion or contraction of the graphene structures. As we can see from these tables, DMol³ and ReaxFF show similar and consistent results. The H frustration increases out-of-plane distortions which induce in-plane geometrical shrinkage. This effect is amplified when first-neighbor H atoms are parallelly aligned (figure 4).

The representative distances indicated in (figure 2) (tables 2 and 3) provide a general view of the geometric

Table 2. Distances (in Å) between reference points for the molecular systems depicted in figure 2 calculated with DMol³. G-chair (39.6% H) and G-boat (37.5% H) are related to the structures in table 1. Frust-1 (22.9% H) and Frust-0 (20.8% H) refer to parallel (figure 4(a)) and missing (figure 3(b)) hydrogen atoms in frustrated domains, respectively. Parameters \bar{d} and \bar{a} (in Å) are the mean value of the first- and second-neighbor carbon–carbon distances, respectively. Values in parentheses refer to the standard deviation, calculated over all atoms and configurations. More detailed geometrical data are provided in the supplementary materials (available at stacks.iop.org/Nano/20/465704).

System	d_{A-B}	$d_{B'-C}$	d_{C-D}	$d_{D'-A}$	d_{B-D}	\bar{d}	\bar{a}
Graphene	9.804	9.799	9.804	9.799	9.974	1.417(19)	2.462(12)
G-chair	9.861	9.841	9.882	9.847	10.050	1.470(61)	2.505(27)
G-boat	9.852	9.818	9.852	9.818	9.977	1.470(65)	2.513(43)
Frust-0	9.788	9.857	9.876	9.823	10.003	1.448(54)	2.496(35)
Frust-1	9.740	9.802	9.866	9.786	9.990	1.451(59)	2.500(48)

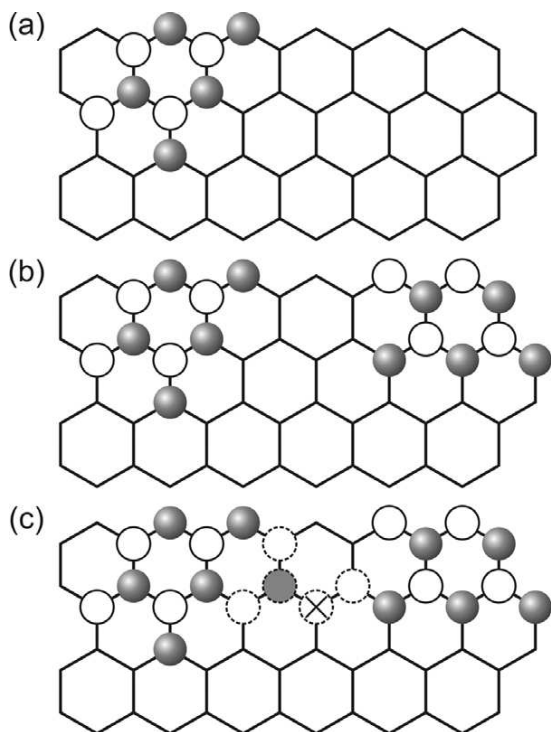


Figure 3. Scheme of the formation of H frustrated domains. Closed circles refer to up hydrogen atoms and open circles refer to down ones, in relation to the plane defined by the carbon atoms. Carbon atoms are omitted for clarity. (a) Initial stage of the hydrogen incorporation. (b) Hydrogenation occurring at different regions. (c) H frustrated site, shown by an open cross. See text for discussions.

changes produced by the different hydrogenation patterns. More local information can be obtained averaging the C–C second-neighbor distances (which would correspond to the lattice parameter for ideal structures). As can be seen from the tables and from figure 5 the H frustration systematically reduce these distances to smaller values in comparison to ideal graphene structures. For particular configurations these distances can be even smaller than the corresponding graphene values (see also supplementary materials available at stacks.iop.org/Nano/20/465704).

Finally, we investigated the dynamics of H incorporation using MD simulations. We have carried out MD calculations to investigate the formation of graphane-like structures

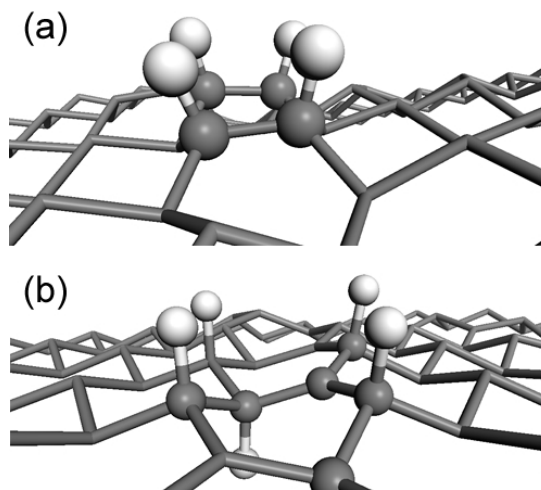


Figure 4. Examples of different possible frustration types. (a) Frust-1, H frustration with parallel first-neighbor H atoms; (b) Frust-0, H frustration with 'missing' first-neighbor H atoms. Atoms in the defect region are shown in a ball and stick rendering. For clarity the H atoms outside this region were made transparent.

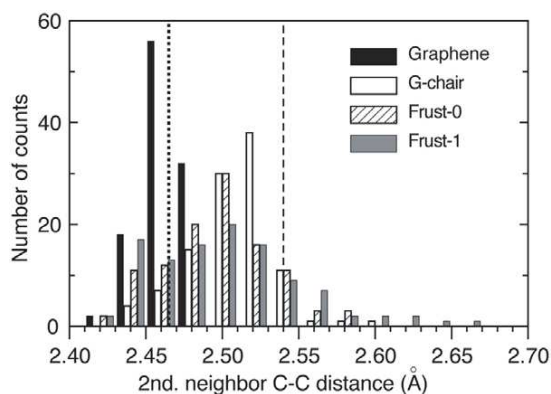


Figure 5. Distribution of the second-neighbor carbon–carbon distances of the finite fragments listed in table 2. Vertical lines indicate the lattice parameter values of ideal infinite graphene (dotted) and chair-like graphene (dashed), respectively.

through hydrogen reactions with the C carbons of the graphene layers. We have used infinite (using periodic boundary conditions) graphene structures. In figure 6

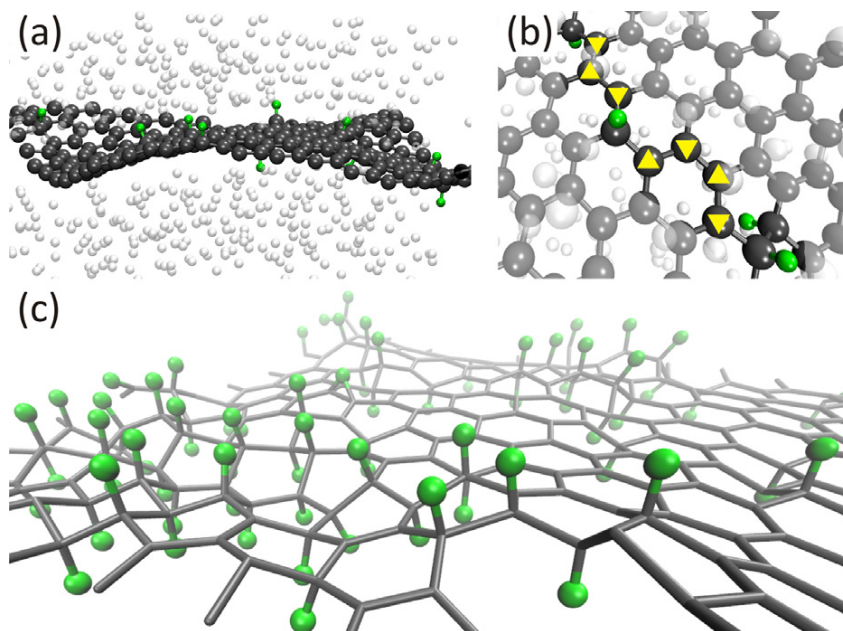


Figure 6. (a) Representative snapshot of the early hydrogenation stages from ReaxFF molecular simulations at 500 K. Non-bonded atomic H atoms are indicated in white and C-bonded ones in green. (b) Zoomed region indicating H frustrated domains formed. The triangle path shows that a sequence of up and down H atoms is no longer possible. (c) Representative snapshot of the final hydrogenation states. Extensive hydrogenation and multiple formed H domains are clearly visible.

(This figure is in colour only in the electronic version)

Table 3. Distances (in Å) between the reference points for the system depicted in figure 2 calculated with ReaxFF. G-chair refers to the chair-like graphane system. Frust-0 and Frust-1 refer to defects like those shown in (figure 4). The number in parentheses indicate the number of frustrated domains in the structure. Frust-1-in-line and Frust-0-in-line refer to frustration (of type 1 and 0, respectively) created along a line through the graphene membrane. The graphane-in-graphene refers to a small region of graphane structure in a graphene membrane. More detailed geometrical data are provided in the supplementary materials (available at stacks.iop.org/Nano/20/465704).

System	d_{A-B}	$d_{B'-C}$	d_{C-D}	$d_{D'-A}$	d_{A-C}	d_{B-D}
Graphene	22.26	22.26	22.26	22.26	37.08	22.47
G-chair	22.95	22.94	22.95	22.94	38.40	23.01
Frust-1 (13)	22.21	22.92	22.80	22.90	37.95	22.47
Frust-0 (13)	22.38	22.98	22.77	22.82	38.12	22.37
Frust-1-in-line	22.82	20.93	22.98	22.92	37.84	22.81
Frust-0-in-line	23.00	21.22	23.41	22.98	35.12	22.34
Graphane-in-graphene	22.15	22.07	21.93	22.07	36.58	22.26

we show representative snapshots from the early and final stages of a simulation at 500 K (see movie02 available at stacks.iop.org/Nano/20/465704). The results show that a significant percentage of uncorrelated H frustrated domains are formed in the early stages of the hydrogenation processes, leading to membrane shrinkage and extensive membrane corrugation. These results also suggest that large domains of perfect graphane-like structures are unlikely to be formed, as H frustrated domains are always present. The number of these domains seems to be sensitive to small variations of temperatures and H gas densities. We run annealing cycle simulations to analyze the stability of these domains once formed. Our results show that H frustrated domains are very stable, as high temperatures are needed to reverse (dehydrogenation processes) graphane-like structures to their original graphene configurations.

4. Summary and conclusions

We have performed geometry optimizations and molecular dynamics simulations using *ab initio* DMol³ and classical reactive bond order ReaxFF, respectively, for the hydrogenation process of graphene leading to graphane-like structures. Graphane is a two-dimensional system consisting of a single planar layer of fully saturated (sp^3 hybridization) carbon atoms with H atoms attached to them in an alternating pattern (up and down in relation to the plane defined by the carbon atoms).

Our results show that H frustration are very likely to occur. H frustration is a configuration where the sequence of alternating up and down H atoms is broken (frustrated). The H frustration increases out-of-plane distortions (in relation to ideal graphane structures) which induces in-plane dimensional shrinkage. The net result is a decrease of the carbon-carbon

distances in relation to the ideal graphane values. This effect is amplified when first-neighbor H atoms are parallelly aligned. The results show that a significant percentage of uncorrelated H frustrated domains are easily formed in the early stages of the hydrogenation process leading to decreased lattice values and extensive membrane corrugation. These results also suggest that large domains of perfect graphane-like structures are unlikely to be formed, as H frustrated domains are always present. The molecular dynamics simulations of hydrogenation showed that, once formed, hydrogenated domains are very stable.

Acknowledgments

This work was supported in part by the Brazilian agencies CNPq, CAPES and FAPESP. The authors wish to thank Professor A van Duin for his very helpful assistance with the ReaxFF code, PASA and MZSF thank his kind hospitality in Pennsylvania. DSG wishes also to thank Professor A Geim for helpful discussions.

References

- [1] Peng H *et al* 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 145501
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V and Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [3] Geim A K and Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [4] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M, Novoselov K S and Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109 and references therein
- [5] Sofo J O, Chaudhari A S and Barber G D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 153401
- [6] Baughman R H, Eckhardt H and Kertesz M 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 6687
- [7] Coluci V R, Braga S F, Legoas S B, Galvao D S and Baughman R H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 035430 and references therein
- [8] Baughman R H, Galvao D S, Cui C and Tomanek D 1993 *Chem. Phys. Lett.* **204** 8
- [9] Lueking D, Gutierrez H R, Fonseca D A, Narayanan D L, Essendelft D V, Jain P and Clifford C E B 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 7758
- [10] Ray N R, Srivastava A K and Grotzschel R 2008 In search of graphane—a two-dimensional hydrocarbon arXiv:0802.3998v1
- [11] Elias D C *et al* 2009 *Science* **323** 610 (arXiv:0810.4706v1)
- [12] Savchenko A 2009 *Science* **323** 589
- [13] Boukhvalov D W, Katsnelson M I and Lichtenstein A I 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035427
- [14] Casolo S, Løvvik O M, Martinazzo R and Tantardini G F 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 054704
- [15] Xu Z and Xue K 2009 Strain engineering on graphane towards tunable and reversible hydrogenation arXiv:0904.2938v1
- [16] Lebegue S, Klintonberg M, Eriksson O and Katsnelson M I 2009 *Phys. Rev. B* **79** 245117
- [17] Sahin H, Ataca C and Ciraci S 2009 Magnetization of graphane by dehydrogenation arXiv:0907.0549v1
- [18] Gharenkhanlou B and Khorasani S 2009 Current–voltage characteristics of graphane p–n junctions arXiv:0905.2812v2
- [19] Dora B and Ziegler K 2009 Gaps and tails in graphene and graphane arXiv:0905.2766v1
- [20] Lu N, Li Z and Yang J 2009 Chemical functionalization on planar polysilane and graphane arXiv:0904.4540v1
- [21] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Chen X S, Kawazoe Y and Jena P 2009 *Nano Lett. ASAP* **9** 2565
- [22] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756 DMol³ is available from Accelrys, Inc., as part of Materials Studio and the Cerius2 program suites <http://www.accelrys.com>
- [23] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl Acad. Sci.* **30** 244
- [25] van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F and Goddard W A III 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9396
- [26] van Duin A C T and Damste J S S 2003 *Org. Geochem.* **34** 515
- [27] Chenoweth K, van Duin A C T and Goddard W A III 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 1040
- [28] Allinger N L, Yuh Y H and Lii J H 1989 *J. Am. Chem. Soc.* **111** 8551
- [29] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, DiNola A and Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [30] Legoas S B, Autreto P A S, Flores M Z S and Galvao D S 2009 Graphene to graphane: the role of H frustration in lattice contraction arXiv:0903.0278v1
- [31] Toulouse G 1977 *Commun. Phys.* **2** 115

A Fully Atomistic Reactive Molecular Dynamics Study on the Formation of Graphane from Graphene Hydrogenated Membranes.

Pedro A. S. Autreto¹, Marcelo Z. Flores¹, Sergio B. Legoas², Ricardo P. B. Santos^{1,3} and Douglas S. Galvao¹

¹ Instituto de Física “Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 13083-970, Brazil

² Departamento de Física, CCT, Universidade Federal de Roraima, 69304-000, Boa Vista - RR, Brazil.

³ Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Maringá, 82020-900, Maringá - PR, Brazil.

ABSTRACT

Recently, Elias *et al.* (Science **323**, 610 (2009).) reported the experimental realization of the formation of graphane from hydrogenation of graphene membranes under cold plasma exposure. In graphane, the carbon-carbon bonds are in sp^3 configuration, as opposed to the sp^2 hybridization of graphene, and the C–H bonds exhibit an alternating pattern (up and down with relation to the plane defined by the carbon atoms). In this work we have investigated, using reactive molecular dynamics simulations, the role of H frustration (breaking the H atoms up and down alternating pattern) in graphane-like structures. Our results show that a significant percentage of uncorrelated H frustrated domains are formed in the early stages of the hydrogenation process, leading to membrane shrinkage and extensive membrane corrugations. This might explain the significant broad distribution of values of lattice parameter experimentally observed. For comparison purposes we have also analyzed fluorinated graphane-like structures. Our results show that similarly to H, F atoms also create significant uncorrelated frustrated domains on graphene membranes.

INTRODUCTION

The discovery of new carbon-based materials has been frequent in recent decades. Examples of these materials are colossal nanotubes [1] and graphene [2]. Graphene is a two dimensional array of hexagonal units of sp^2 bonded C atoms with very unusual and interesting electronic and mechanical properties [2]. Because of its electronic properties, graphene is considered one of the most promising materials for future electronics [3]. However since graphene is a gapless material, its use becomes restrict in some electronic applications [4]. One possibility towards opening graphene gap is through chemical functionalization, using hydrogen or fluorine atoms [5-14].

Fully hydrogenated graphene, named graphane, was theoretically predicted by Sofo, Chaudhari, and Barber [5], and experimentally realized by Elias *et al.* [7]. In their experiments, graphene membranes were submitted to H^+ exposure from cold plasma. The H incorporation into the membranes results in altering the carbon hybridizations from sp^2 to sp^3 . The experiments were also made with graphene membranes over SiO_2 substrates, producing a material with different properties [7].

Perfect idealized graphane consists of a single-layer structure with fully saturated (sp^3 hybridization) carbon atoms and with C-H bonds in an alternating pattern (up and down with

relation to the plane defined by the carbon atoms). Its two most stable conformations are the so called chair-like (H atoms on both sides of the plane) and boat-like (H atoms alternating in pairs) [5]. These structures are shown in Fig. 1.

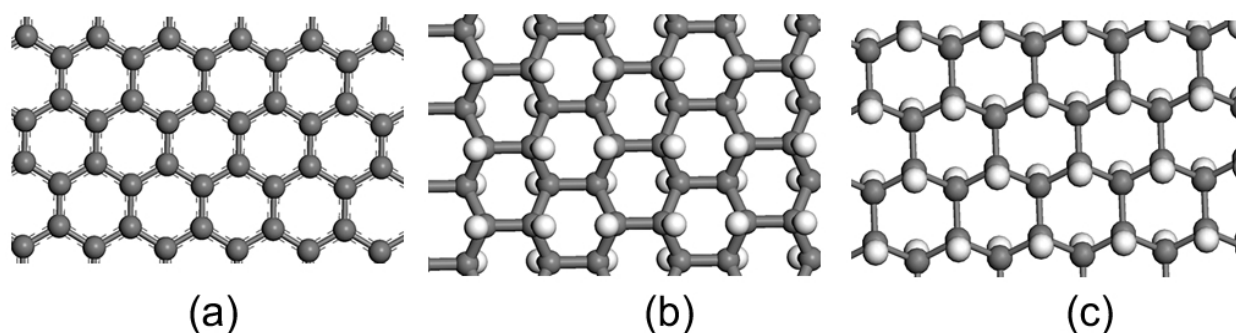


Figure 1: Structural models. Carbon and hydrogen atoms are indicated in grey and white colors, respectively. (a) graphene, (b) graphane boat-like, and; (c) graphane chair-like.

MODELING

In this work we have investigated, through molecular dynamics (MD) simulations, the structural and dynamical aspects of the hydrogenation and fluorination of graphene membranes, leading to the formation of graphane and fluorographene-like structures. We carried out extensive MD calculations using reactive force fields (ReaxFF [15-17]), as implemented in the Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) code [18]. We have considered different temperature regimes (300, 500, and 650 K) and monoatomic gas atmospheres (hydrogen and fluorine). The MD simulations were realized employing different percentages of hydrogen and fluorine (H/C and F/C), ranging from 0.1 to 2.0. The objective was to verify how different atmosphere conditions could affect the H and F incorporation processes. We used finite (no cyclic boundary conditions) structures with H-passivated borders. The membranes were embedded in a gas of randomly distributed H and F atoms (typical size of 30 x 30 unit cells). In order to speed up the simulations, the H-H and F-F recombinations were not permitted. The Berendsen thermostat, as implemented in LAMMPS code, was used and the typical time for a complete simulation run was 100 ps, with time-steps of 1 fs.

ReaxFF is a reactive force field developed by van Duin, Goddard III and co-workers for use in MD simulations. It allows simulations of many types of chemical reactions. It is similar to standard non-reactive force fields, like MM3 [19], where the system energy is divided into partial energy contributions associated with, amongst others, valence angle bending and bond stretching, and non-bonded van der Waals and Coulomb interactions [15-17]. However, one main difference is that ReaxFF can handle bond formation and dissociation (making/breaking bonds) as a function of bond order values. ReaxFF was parameterized against DFT calculations, being the average deviations between the heats of formation predicted by the ReaxFF and the experiments equal to 2.8 and 2.9 kcal/mol, for non-conjugated and conjugated systems, respectively [15-17]. We have carried out geometry optimizations using gradient conjugated techniques (convergence condition with gradient values less than 10^{-3}).

RESULTS AND DISCUSSIONS

We started analyzing the incorporation rate of F and H as a function of their concentrations and temperatures. In Fig. 2 we show typical results for the number of formed C-H and F-C bonds, as a function of the simulation time. Due to its higher chemical reactivity, at the initial states the number of formed F-C bonds is almost one order of magnitude higher than C-H ones. After 100 ps, the incorporation rates become very similar: 0.88 atom/ps and 0.74 atom/ps for hydrogen and fluorine, respectively. This can be explained by the fact that as the time passes, the number of available sites for F becomes much smaller than the available ones to H. Increasing the temperature and percentage of hydrogen just resulted in faster H incorporation in the graphene membranes. The situation is completely different in the case of fluorine, where the high temperature and high percentage of fluorine create holes in the membranes and can partially destroy them.

In Fig. 2 we show typical results for the time evolution of the number of formed H-C and F-C bonds; for the case of H/C and F/C ratios close to 1.0, and temperature equals to 500 K. At the beginning, the graphene is a planar structure in a hydrogen atmosphere (Fig. 3a). H incorporation generates a corrugated structure as showed in the Fig. 3b. The results show that a significant percentage of uncorrelated H frustrated domains is formed in the early stages of the hydrogenation processes. These results also suggest that large domains of perfect graphane-like structures are unlikely to be formed. A frustration (Fig.3c) is a configuration where the necessary graphane sequence of alternating up and down H atoms is no longer possible (i.e., become frustrated) [19] (see Figs. 3 and 4).

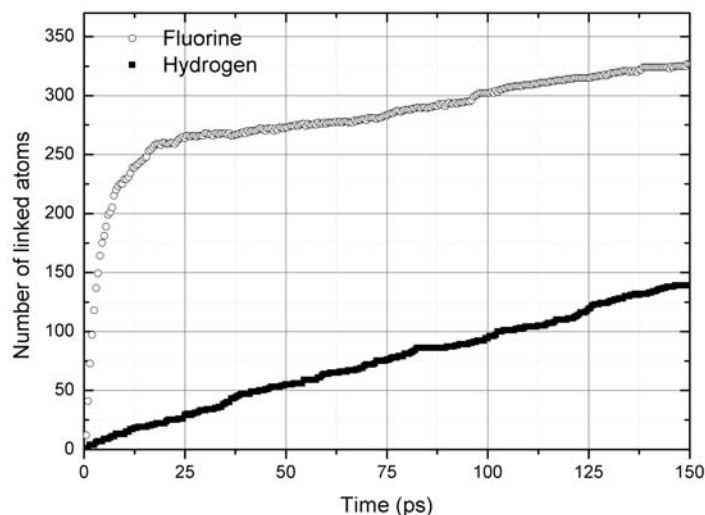


Figure 2: Hydrogen and fluorine incorporation on graphene layers as a function of time. Results from calculations carried out at 500 K and with H/C and F/C ratios approximately equal to 1.0.

Our results show that H frustration domains are very stable, as high temperatures are needed to reverse graphane-like structures to their original graphene configurations. Higher temperatures lead to an increase in the rate of incorporation and on uncorrelated domains formation, which can increase the number of frustrations. These aspects will be discussed in

details in a forthcoming publication [20]. The results for F are quite similar, with the main differences that at high temperatures and F gas density, F creates holes in the membranes and can partially destroy it [20].

We have also investigated the role of the frustration in the geometry of the graphene membranes. Two different H frustrations were considered here, one with parallel H atoms (Frust-1) and the other with missing H atoms (Frust-0) (see Fig. 4).

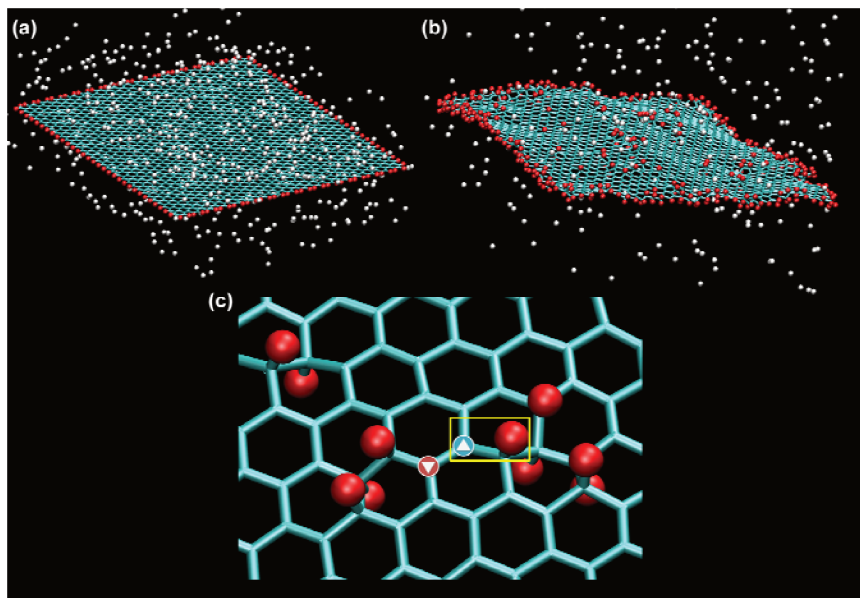


Figure 3: (a) Representative snapshots of the early hydrogenation stage from ReaxFF molecular dynamics simulations. Non-bonded H atoms are indicated in white and C-bonded ones in red. (b) Final stage of hydrogenation. In panel (c) is showed a representative snapshot of the final hydrogenation state. We observed the formation of diverse frustrated hydrogenated domains. In (c), the arrows indicate the way how an H atom would be bonded to a C atom, up (red arrow) or down (blue arrow). The yellow rectangle highlights one possible frustration state.

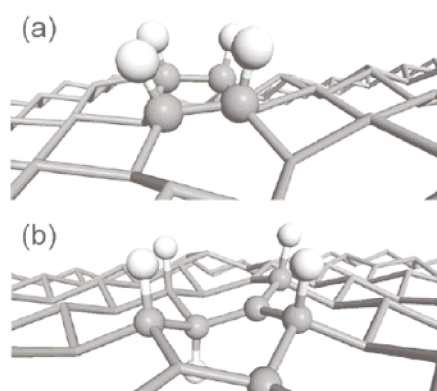


Figure 4. Examples of different possible frustration types. (a) Frust-1, H frustration with parallel first-neighbor H atoms; (b) Frust-0, H frustration with 'missing' first-neighbor H atoms. Atoms in the defect region are shown in a ball and stick rendering. For clarity the H atoms outside this region were made transparent.

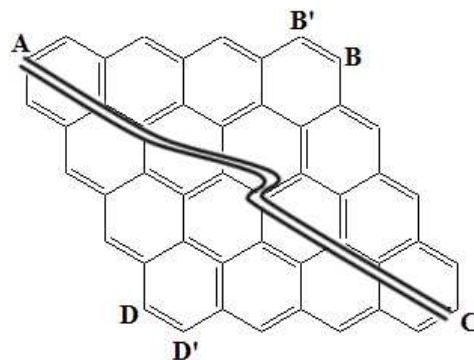


Figure 5: Schematic drawing of graphene fragment before hydrogenation. The letters are the reference points for the distances displayed in Table 1. The diagonal bi-line (joining A and C points) is just to indicate that the size of the membranes is bigger than showed here.

Table 1: Distances calculated with ReaxFF, in Angstroms, between the reference points for the system depicted in Fig. 5. G-chair refers to the chair-like graphane system. Frust-0 and Frust-1 refer to defects which were described in text and shown in Fig. 4. The numbers in parentheses indicate the number of frustrated domains in the structure. Frust-1-in-line and Frust-0-in-line refer to frustration (of type 1 and 0, respectively) created along a line through the graphene membrane. The graphane-in-graphene refers to a small region of graphane structure in graphene membrane.

System	d_{A-B}	$d_{B'-C}$	d_{C-D}	$d_{D'-A}$	d_{A-C}	d_{B-D}
Graphene	22.26	22.26	22.26	22.26	37.08	22.47
G-chair	22.95	22.94	22.95	2.94	38.40	23.01
Frust-1(13)	22.21	22.92	22.80	22.90	37.95	22.47
Frust-0(13)	22.38	22.98	22.77	22.82	38.12	22.37
Frust-1-in-line	22.82	20.93	22.98	22.92	37.84	22.81
Frust-0-in-line	23.00	21.22	23.41	22.98	35.12	22.34
Graphane-in-graphene	22.15	22.07	21.93	22.07	36.58	22.26

We have measured some representative distances (indicated in Fig. 5) in order to quantify how different hydrogenation patterns affect the geometry of the graphene membranes. This allows us to evaluate the level of shrinkage and corrugation of the hydrogenated graphene fragments. As we can see from Table 1 and Figure 3, the H frustration increases out-of-plane distortions, which induce in-plane geometrical shrinkage. This effect is amplified when Frust-1 is present. For particular configurations these distances can even be smaller than the corresponding graphene values [7]. Similar effects, but with more pronounced distortions, were observed for fluorinated structures [20].

SUMMARY AND CONCLUSIONS

We have investigated using reactive molecular dynamics methods the hydrogenation and fluorination of graphene membranes. Our simulations show that H and F frustrations are very

likely to occur. A significant percentage of uncorrelated H and F frustrated domains are easily formed in the early stages of the hydrogenation/fluorination process leading to decreased lattice values and extensive membrane corrugation. Our geometry optimization calculations, involving finite graphane-like membrane, show that H and F frustration increases out-of-plane distortion, which induces in-plane dimensional shrinkage.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by the Brazilian agencies CNPq, CAPES and FAPESP. The authors wish to thank Professor A. van Duin for his very helpful assistance with ReaxFF code.

REFERENCES

- [1] H. Peng *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 145501 (2008).
- [2] K. S. Novoselov *et al.*, Science **306**, 666 (2004).
- [3] S. H. Cheng *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 205435 (2010).
- [4] F. Withers, M. Dubois, and A.K. Savchenko, arxiv:1005.3474v1 (2010).
- [5] J. Sofo, A. Chaudhari, and G. Barber, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
- [6] S. Ryu *et al.*, Nano Lett. **8**, 4597 (2008).
- [7] D. Elias *et al.* Science **323**, 610 (2009).
- [8] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and, G. D. Barber, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
- [9] D. Lueking *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 7758 (2006).
- [10] N. R. Ray, A. K. Srivastava, and, R. Grotzsche, arXiv:0802.3998v1 (2008).
- [11] O. Leenaerts, H. Peelaers, A. D. Hernandez-Nieves, B. Partoens, and F. M. Peeters, , arxiv:1009.3847v1 (2010).
- [12] S.-H. Cheng, K. Zou, F. Okino, H. R. Gutierrez, A. Gupta, N. Shen, P. C. Eklund, J. O. Sofo, and J. Zhu, Phys. Rev. B **81**, 205435 (2010).
- [13] R. R. Nair *et al.*, Small, *in press*, DOI: 10.1002/sml.201001555.
- [14] J. T. Robinson *et al.*, Nano Lett., *in press*, DOI: 10.1021/nl101437p.
- [15] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. A **105**, 9396 (2001).
- [16] A. C. T. van Duin and J. S. S. Damste, Org. Geochem. **34**, 515 (2003).
- [17] K. Chenoweth, A. C. T. van Duin, and W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. A **112**, 1040 (2008).
- [18] <http://lammps.sandia.gov/>
- [19] M. Z. S. Flores, P. A. S. Autreto, S. B. Legoas, and D. S. Galvao, Nanotechnology **20**, 465704 (2009).
- [20] R. B. P. Santos, P. A. S. Autreto, S. B. Legoas, and D. S. Galvão, to be published.

Graphene to Fluorographene and Fluorographane: A Theoretical Study

Ricardo P B Santos,^{*,†} P A S Autreto,[‡] S B Legoas,[¶] and Douglas S Galvao^{*,‡}

Universidade Estadual de Maringá, 82020-900, Maringá, PR, Brazil., Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, C.P. 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil, and Departamento de Física, CCT, Universidade Federal de Roraima, 69304-000, Boa Vista, Roraima, Brazil.

E-mail: paupitz@ifi.unicamp.br; galvao@ifi.unicamp.br

Abstract

We have investigated, using fully reactive molecular dynamics methodology, the structural and dynamical aspects of the fluorination mechanism leading to fluorographene formation from graphene structures. The strong and fast chemical reactivity processes, involving fluorine, affects in a remarkable way the dynamics of formation of fluorographene and brings several characteristics which are dissimilar from those found in the case of graphane formation. Our results show that fluorination tends to produce significant defective areas on the graphene membrane with alteration on the typical carbon-carbon distances, sometimes with the presence of large holes due to carbon losses. This may explain the broad distribution of values of lattice parameter experimentally observed. The effect of hydrogen atoms acting as a contaminant during the process of fluorination was also simulated and an expressive reduction

*To whom correspondence should be addressed

[†]Universidade Estadual de Maringá, 82020-900, Maringá, PR, Brazil.

[‡]Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, C.P. 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

[¶]Departamento de Física, CCT, Universidade Federal de Roraima, 69304-000, Boa Vista, Roraima, Brazil.

on the rate of incorporation of fluorine was observed. Simulations were done in order to verify the effect of fluorine as a contaminant into a hydrogen atmosphere, revealing an increasing of the hydrogen incorporation and the formation of a new structure which we nominated *Fluorographane*. Here are reported three stable configurations for *Fluorographane*, namely chair, zigzag and boat. Structures stability have been also investigated with *ab initio* methods.

Introduction

The discovery of new carbon-based materials has been frequent in recent decades. Examples of these materials are colossal nanotubes¹ and graphene.² Graphene is a two dimensional array of hexagonal units of sp^2 bonded C atoms with very unusual and interesting electronic and mechanical properties.³ Because of its electronic properties, graphene is considered one of the most promising materials for future electronics.⁴ However, in its pristine state it is a gapless semiconductor, so a graphene-based transistor electronics can be seriously limited.⁵

Much effort has been employed trying to find a route to open, in a controlled way, a gap in graphene band structure. The most common strategies explore physical and chemical means, which include the use of quantum dots,⁶ strain,⁷ nanoribbons,⁸⁻¹⁰ chemical modification through oxidation¹¹⁻¹⁶ and hydrogenation.¹⁷⁻¹⁹ In this way, the functionalization of graphene with suitable elements, in order to transform the carbon hybridization from sp^2 to sp^3 , has been taken to solve the problem of its gapless nature. Theoretical and experimental works have indicated that hydrogen, oxygen and, recently, fluorine are good candidates to open the band gap. The derivatives resulting from these processes are graphene oxide (GO),²⁰ graphane¹⁷ and fluorographane (FG).²¹

GO has been produced by exposure of graphite to liquid oxidizing agents and is basically a graphene sheet randomly and inhomogeneously decorated with hydroxyl and epoxy groups. Graphane¹⁷ is theoretically predicted and consists of a single-layer structure with fully saturated (sp^3 hybridization) carbon atoms with C-H bonds in an alternating pattern (up and down with relation to the plane defined by the carbon atoms). Its two most stable conformations are the so called chair-like (H atoms on both sides of the plane) and boat-like (H atoms alternating in pairs).¹⁷ The

first success in hydrogenation of monolayer graphene has already been reported.^{22–25} More recently, Elias et al¹⁹ demonstrated the existence of graphane formation from graphene membranes through its full hydrogenation and showed that graphene membranes with both surfaces exposed to atomic H exhibited a compressed crystal lattice.³ Despite these promising results, the hydrogenation of graphene was observed to be an easily reversible process at moderate temperature, which compromises the use of graphane in applications where such stability is required.

One way to open the gap and create more stable graphene derivatives has been the chemical adsorption of more reactive species than hydrogen.²¹ Graphene covered with fluorine could be a good option because it is a 2D analogue of the well-known materials: Teflon, which is composed by fluorinated 1D carbon chain, and graphite fluoride (GrF), a multi-layer graphene fluoride. However, obtaining FG from mechanical cleavage of graphite fluoride has proved to be a very difficult task.

Recently important steps forward to the creation of FG were achieved.^{21,26} One of the most successful processes has been one in which graphene is exposed to atomic F formed by decomposition of xenon difluoride (XeF_2). It was shown that the resulting FG exhibits a strong insulating behaviour at room temperature and high stability up to 400°C. Some Raman measurements also indicate that, even if the process takes a long time, the resulting sample presents some regions with carbon atoms that are not bonded to fluorine atoms and the coverage saturation can vary depending on the method adopted for fluorination.²¹ It was also argued the existence of a mixture between fluorine and hydrogen and two configurations of FG in the resulted membrane. Theoretical *ab Initio* studies have supported the idea of existence of two configurations of FG in the same membrane, because they point to small difference in formation energy and a large energy barrier between both configurations.²⁷ Nevertheless a theoretical approach which simulates the fluorination process remained to be made.

In this work we have investigated, using fully reactive molecular dynamics methods, the structural and dynamical aspects of the fluorination mechanism, leading to FG formation from graphene structures. We have also investigated *H* and *F* incorporations with mixed atmospheres in order to

evaluate the effect of a second chemical element in the hydrogenation and fluorination processes. In this case, new configurations with F and H atoms adsorbed on the graphene membrane were found in our simulations (Figure 1). The stability of these new structures was studied using *ab initio* methods.

Results and Discussions

The Molecular Dynamics (MD) simulations provides information about the resulting geometrical structures formed and it can help us in the interpretation of experimental data. In this sense, we observed several aspects of the formation of the compounds considered here. Identical graphene membranes submitted to several atmosphere and temperature conditions were simulated. In order to evaluate the effect of another gas competing with fluorine during the process,³ we considered, beyond fluorine, fluorine + hydrogen atmospheres.

Graphene to Fluorographene

The incorporation rate of fluorine on the graphene membrane can be seen in Figure 2 (dashed curve).

In this figure it is possible to identify two regimes of incorporation, an initial one in which the number of fluorine atoms adsorbed to the membrane increases at a high rate, and a second one where the slope of the curve becomes very low, indicating the system is near a saturation point. Our results show that at 500K, and remarkably at 650K, the graphene membrane suffers significant damages. This observation is in good agreement with experimental works regarding fluorination/hydrogenation through ion bombardment.^{19,21} Since the observed damages were extensive for these temperatures, our analysis will focus on MD at 300K.

During the fluorination process, the carbon atoms which are connected to fluorine have their sp^2 hybridization transformed into a sp^3 -like hybridization. This transformation from a planar to a tridimensional structure brings several characteristics and has been extensively studied, as

explained earlier. For that reason, it is interesting to understand the geometry of the fluorinated system and compare it with graphene under the same conditions. Figure 3 shows representative snapshots of a 0.5ns simulation of the fluorination process at 300K for a pure F atmosphere. Initially (A) we have a graphene membrane perfectly planar, immersed in a fluorine atmosphere. After some simulation steps, in (B) is shown an early stage of simulation, when several atoms of the gas are randomly bonded to the membrane. (C) and (D) represent the final stages and show that there are no domains formed. These results highlight the difference between the dynamics of F incorporation and prediction for the graphane formation.³ Although it is also possible to note that in the early stages of fluorination, trans geometry is the most common C-F configuration for adjacent fluorines (see Supplementary Material for details). This favours the formation of chair domains, as can be seen in fluorination advanced stages. This observation is in accordance with previous results.²⁸

We show in Figure 4 histograms of *second-neighbour* distances (related to the unit cell of the lattice) at the final configuration of a graphene membrane and FG at the same temperature. FG cell size was calculated to be $\sim 1.3\%$ larger than that of graphene in vacuum. The mean values of these distributions are in good agreement with experimental results reported by Geim and co-workers.²¹ How these histograms evolve in time can be seen in animated histograms in the Supplementary Material (SM). In our simulations, typically, F-C bonding distances are about 1.4\AA , which agrees with theoretical *ab initio*²⁸ and experimental²⁹ results.

Recently, some discrepancies between theoretical results and experimental data for band gap and Young's moduli indicated that experimental samples still contain appreciable amounts of defects.²⁷ One of these defects could be some kind of H contamination. In order to investigate the effect of a hydrogen contamination on the fluorine atmosphere, we carried out a series of simulations of the fluorination process including, for identical conditions of temperature and the same number of F atoms, some H atoms in the system. Figure 2 shows a *slowing down* in the process of fluorine incorporation (Figure 2) when the simulation performed in pure F_{100} is compared to mixed atmosphere $F_{80}H_{20}$. Black solid curve in Figure 2 indicates that, even with low concentra-

tion, hydrogen incorporation is observed. An effect that can play an important role in this process is the fact that a H gas can act like a reducing agent for the mobility of F atoms, decreasing the frequency of $C-F$ collisions and, consequently, decreasing the rate of incorporation. We can also consider the competition for the reactive sites between F and H as another component in delaying the fluorination process.

Fluorographene to Fluorographane: Fluorine as a catalyst for hydrogen incorporation

As the presence of H atoms into the atmosphere affects the incorporation process of fluorine, it is interesting to investigate whether the opposite occurs, with small quantities of the highly reactive fluorine affecting the hydrogenation process. In this sense, we studied the dynamics of graphene membranes embedded in hydrogen atmospheres contaminated with fluorine. The process can be remarkably affected by the presence of the contaminant. As it is shown in Figure 5, the H incorporation process is speeded up in comparison with that of pure atmosphere, what can be interpreted as a catalysis of hydrogenation by the fluorine atoms.

Actually, during the simulations (as shown in Figure 6) one can see that the F atoms are always the first to incorporate on each region of the graphene membrane (Figure 6(A)) and their presence cause geometrical deformations on the honeycomb lattice creating highly reactive sites, making it easier the bonding of H atoms. In these conditions $C-H$ bonds are formed initially in the neighborhood of adsorbed fluorines and, after subsequent H incorporation, large regions of fluorinated graphane can be formed (Figure 6(B)). For this new organization, we propose the denomination *Fluorographane*. Three fluorographane organization patterns were identified. The H and F were observed in *chair*, *boat* and *zigzag* pattern configurations (see Figure 7). *Chair* is known to be the more energetically favorable for graphane¹⁷ and it is the more frequently found in our simulations. It is important to emphasize the following: what is reported here is not only a graphene with separated hydrogenated and fluorinated regions, but organized regions in which F and H form, together, one of those three patterns (see Figure 7). Extensive studies about stability,

composition, electronic and other properties are currently in progress.

The high reactivity of fluorine can make it hard to achieve experimentally this concomitant incorporation of these elements. In this way, the same kind of structures can be grown by making two subsequent procedures: fluorination followed by hydrogenation in a H pure atmosphere, as indicated by some preliminary results (see video 7 of Supplementary Material).

We carried out *ab initio* calculations for graphane, fluorographene and fluorographane (considering configurations with 1 and 2 fluorine atoms in the unit cell). Table 1 shows the binding and formation energies. In all the cases studied we note the chair structures being the most stable conformers, followed by the zigzag. The boat conformation results the less stable structure. At the same time, we observed that the stability of structures increases with increasing the amount of fluorine incorporated in the unit cell. This is directly related to the higher reactivity shown by atoms of fluorine compared with hydrogen.

The small difference between binding energies for structures which contain fluorines help us to understand the simultaneous presence of the three configurations (chair, boat and zigzag) in our MD simulations.

Table 1: Ab initio results for binding (E_b) and formation (E_f) energies for graphane, fluorographene, and fluorographane with 1 (1F) and 2 (2F) fluorines. Results are in (eV/atom)

	Chair	Zigzag	Boat
Graphane			
E_b	-5.216	-5.192	-5.166
E_f	-0.136	-0.113	-0.086
Fluorographane (1F)			
E_b	-5.278	-5.256	-5.231
E_f	-0.256	-0.233	-0.208
Fluorographane (2F)			
E_b	-5.344	-5.320	-5.299
E_f	-0.378	-0.355	-0.333
Fluorographene			
E_b	-5.446	-5.408	-5.370
E_f	-0.823	-0.784	-0.747

Summary

We have used a fully reactive molecular dynamics approach in order to study the structural and dynamical effects of the incorporation of H and F on graphene membranes through four different atmospheres: pure fluorine, hydrogen and mixed ($F_{20}H_{80}$ and $F_{80}H_{20}$) atmospheres. Our results showed that the fluorination process occurred without correlated domains formation and resulted in a fluorographene which has a unit cell 1.3% larger than that found for graphene. At high temperatures, is notable the holes formation on graphene membrane due to carbon losses.

With the aim of evaluate whether a hydrogen contamination of fluorine atmosphere could alter the process dynamics, we introduced 20% of hydrogen in a fluorine atmosphere. This contamination results in an expressive decreasing of the rate of fluorine incorporation. Besides, we also observed a small rate of hydrogen incorporation that occurred simultaneously to the fluorination process.

On the other hand, the fluorine as a contaminant in a hydrogen atmosphere can act like a catalyst for the hydrogenation. Fluorine atoms lead the hydrogen incorporation process and the resulting structures are not formed by separated hydrogenated and fluorinated domains. Actually it is an organized structure (*Fluorographane*) in which H and F are adsorbed in specific configurations analogous to graphane patterns: chair, zigzag and boat. The overall conclusions remain the same in the case of subsequent processes of pure fluorination and hydrogenation. This separated approach could facilitate its experimental realization.

Computational Methods

The hydrogen and fluorine incorporation processes on graphene were studied with molecular dynamics (MD) techniques with reactive force fields (ReaxFF³⁰⁻³²) implemented in the Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) code.³³ ReaxFF is a reactive force field developed by van Duin, Goddard III and co-workers for use in MD calculations, allowing the simulation of many types of chemical reactions. ReaxFF has some characteristics which are

similar to those found in standard non-reactive force fields, like MM3.³⁴ In this kind of force field, the system energy is divided into partial energy contributions associated with, amongst others, valence angle bending and bond stretching, as well as non-bonded van der Waals and Coulomb interactions.^{30–32} However, in the case of ReaxFF, one main difference is that it can handle bond formation and dissociation (making/breaking bonds) as a function of bond order values. ReaxFF was parametrized against DFT calculations, being the average deviation between the heats of formation predicted by the theory (ReaxFF) and by the experiment equal to 2.8 and 2.9 kcal/mol, for non-conjugated and conjugated systems, respectively.³

The considered system was composed of an extense graphene membrane (initially with dimension $\sim 160\text{\AA} \times 160\text{\AA}$) embedded into a pure (F) or mixed (F and H) atmosphere. The number of atoms in the gas was up to twice the number of carbon ones, and they were distributed randomly over both sides of the membrane. The typical time for a complete simulation was 1.0ns, considering timesteps of 1.0fs (performing about 10^6 MD steps) using a Langevin thermostat.

The stability of graphane, fluorographene and fluorographane (for the chair, boat and zigzag-like configurations) were also studied using an *ab initio* approach. Total energy calculations were carried out in the framework of the density functional theory (DFT), as implemented in the *DMol*³ code.³⁵ Exchange and correlation terms were considered within the generalized gradient (GGA) functional by Perdew et al,³⁶ and core electrons were treated in a non-relativistic all-electron implementation of the potential. A double numerical quality basis set with polarization function (DNP) was considered, with a real-space cutoff of 3.7\AA . The tolerances of energy, gradient and displacement convergence were 0.00027 eV , $0.054 \text{ eV \AA}^{-1}$ and 0.005\AA , respectively. We have considered periodic structures, with appropriate symmetry group in all the geometry optimization calculations.

Acknowledgements

This work was supported in part by the Brazilian Agencies CNPq, CAPES and FAPESP. The authors wish to thank Prof. A. van Duin for his very helpful assistance with the ReaxFF code and M.Z.S. Flores for very usefull discussions.

References

1. Peng, H.; Chen, D.; Huang, J.; Chikkannanavar, S.; Hanisch, J.; Jain, M.; Peterson, D.; Doorn, S.; Lu, Y.; Zhu, Y. et al. Strong and Ductile Colossal Carbon Tubes with Walls of Rectangular Macropores. *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 145501.
2. Novoselov, K.; Geim, A.; Morozov, S.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.; Grigorieva, I.; Firsov, A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **2004**, *306*, 666.
3. Flores, M.; Autreto, P.; Legoas, S.; Galvao, D. Graphene to graphane: a theoretical study. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 465704.
4. Cheng, S.; Zou, K.; Okino, F.; Gutierrez, H.; Gupta, A.; Shen, N.; Eklund, P.; Sofo, J.; Zhu, J. Reversible fluorination of graphene: Evidence of a two-dimensional wide bandgap semiconductor. *Physical Review B* **2010**, *81*, 205435.
5. Withers, F.; Dubois, M.; Savchenko, A. Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors. *Physical Review B* **2010**, *82*, 73403.
6. Ponomarenko, L.; Schedin, F.; Katsnelson, M.; Yang, R.; Hill, E.; Novoselov, K.; Geim, A. Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots. *Science* **2008**, *320*, 356.
7. Guinea, F.; Katsnelson, M.; Geim, A. Energy gaps and zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering. *Nature Physics* **2010**, *6*, 30.
8. Han, M.; Ozyilmaz, B.; Zhang, Y.; Kim, P. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters* **2007**, *98*, 206805.

9. Li, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Lee, S.; Dai, H. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science* **2008**, *319*, 1229.
10. Han, M.; Ozyilmaz, B.; Zhang, Y.; Jarillo-Herero, P.; Kim, P. Electronic transport measurements in graphene nanoribbons. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **2007**, *244*, 4134–4137, ISI Document Delivery No.: 237EG Times Cited: 6 Cited Reference Count: 18
Han, Melinda Ozyilmaz, Barbaros Zhang, Y. Jarillo-Herero, P. Kim, Philip WILEY-V C H VERLAG GMBH WEINHEIM.
11. Stankovich, S.; Dikin, D.; Piner, R.; Kohlhaas, K.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.; Ruoff, R. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, *45*, 1558–1565.
12. Gilje, S.; Han, S.; Wang, M.; Wang, K.; Kaner, R. A chemical route to graphene for device applications. *Nano Lett* **2007**, *7*, 3394–3398.
13. Gomez-Navarro, C.; Weitz, R.; Bittner, A.; Scolari, M.; Mews, A.; Burghard, M.; Kern, K. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Lett* **2007**, *7*, 3499–3503.
14. Ruoff, R. Calling all chemists. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 10–11.
15. Wu, X.; Sprinkle, M.; Li, X.; Ming, F.; Berger, C.; De Heer, W. Epitaxial-graphene/graphene-oxide junction: An essential step towards epitaxial graphene electronics. *Physical review letters* **2008**, *101*, 26801.
16. Kaiser, A.; Gómez-Navarro, C.; Sundaram, R.; Burghard, M.; Kern, K. Electrical conduction mechanism in chemically derived graphene monolayers. *Nano letters* **2009**, *9*, 1787–1792.
17. Sofo, J.; Chaudhari, A.; Barber, G. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B* **2007**, *75*, 153401.

18. Ryu, S.; Han, M.; Maultzsch, J.; Heinz, T.; Kim, P.; Steigerwald, M.; Brus, L. Reversible basal plane hydrogenation of graphene. *Nano letters* **2008**, *8*, 4597–4602.
19. Elias, D.; Nair, R.; Mohiuddin, T.; Morozov, S.; Blake, P.; Halsall, M.; Ferrari, A.; Boukhvalov, D.; Katsnelson, M.; Geim, A. et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science* **2009**, *323*, 610.
20. Eda, G.; Chhowalla, M. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 2392–2415, Times Cited: 5.
21. Nair, R.; Ren, W.; Jalil, R.; Riaz, I.; Kravets, V.; Britnell, L.; Blake, P.; Schedin, F.; Mayorov, A.; Yuan, S. et al. Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon. *Small* **2010**, *6*, 2773–2914.
22. Lueking, A.; Gutierrez, H.; Fonseca, D.; Narayanan, D.; Van Essendelft, D.; Jain, P.; Clifford, C. Combined hydrogen production and storage with subsequent carbon crystallization. *J. Am. Chem. Soc* **2006**, *128*, 7758–7760.
23. Ray, N.; Srivastava, A.; Grotzschel, R. In Search of Graphane a Two-Dimensional Hydrocarbon. *Arxiv preprint arXiv:0802.3998* **2008**,
24. Boukhvalov, D.; Katsnelson, M.; Lichtenstein, A. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations. *Physical Review B* **2008**, *77*, 35427.
25. Casolo, S.; Lovvik, O.; Martinazzo, R.; Tantardini, G. Understanding adsorption of hydrogen atoms on graphene. *The Journal of chemical physics* **2009**, *130*, 054704.
26. Robinson, J. T.; Burgess, J. S.; Junkermeier, C. E.; Badescu, S. C.; Reinecke, T. L.; Perkins, F. K.; Zalalutdniov, M. K.; Baldwin, J. W.; Culbertson, J. C.; Sheehan, P. E. et al. Properties of Fluorinated Graphene Films. *Nano Letters* *10*, 3001–3005.

27. Leenaerts, O.; Peelaers, H.; Hernandez-Nieves, A.; Partoens, B.; Peeters, F. First-principles investigation of graphene fluoride and graphane. *Arxiv preprint arXiv:1009.3847* **2010**,
28. Han, S. S.; Yu, T. H.; Merinov, B. V.; van Duin, A. C. T.; Yazami, R.; Goddard, W. A. Unraveling Structural Models of Graphite Fluorides by Density Functional Theory Calculations. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 2142–2154.
29. Sato, Y.; Itoh, K.; Hagiwara, R.; Fukunaga, T.; Ito, Y. On the so-called 'semi-ionic' C-F bond character in fluorine-GIC. *Carbon* **2004**, *42*, 3243–3249.
30. Van Duin, A.; Dasgupta, S.; Lorant, F.; Goddard III, W. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9396–9409.
31. van Duin, A.; Damsté, J. Computational chemical investigation into isorenieratene cyclisation. *Organic Geochemistry* **2003**, *34*, 515–526.
32. Chenoweth, K.; van Duin, A.; Goddard III, W. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1040.
33. Plimpton, S. FAST PARALLEL ALGORITHMS FOR SHORT-RANGE MOLECULAR-DYNAMICS. *Journal of Computational Physics* **1995**, *117*, 1–19.
34. Allinger, N. L.; Yuh, Y. H.; Lii, J. H. MOLECULAR MECHANICS - THE MM3 FORCE-FIELD FOR HYDROCARBONS .1. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 8551–8566.
35. Delley, B. AN ALL-ELECTRON NUMERICAL-METHOD FOR SOLVING THE LOCAL DENSITY FUNCTIONAL FOR POLYATOMIC-MOLECULES. *Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 508–517.
36. Delley, B. From molecules to solids with the DMol(3) approach. *Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 7756–7764, *DMol³* is available from Accelrys, Inc., as part of Materials Studio and the Cerius2 program suites <http://www.accelrys.com>.

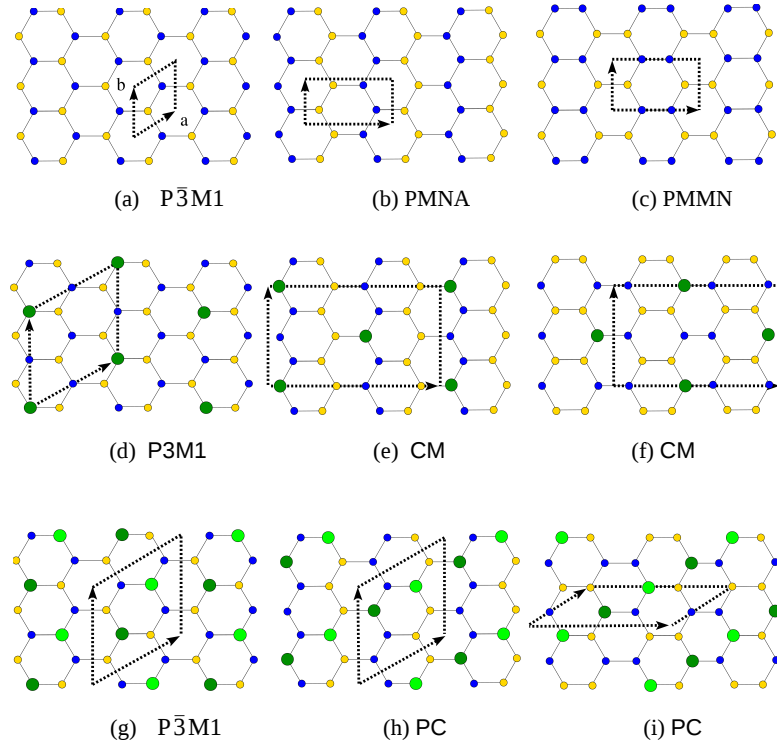


Figure 1: Graphane, fluorographane and fluorographene structures we studied. (a), (d) and (g) are chair-like, (b), (e) and (h) are zigzag-like, and (c), (f) and (i) are boat-like conformations. The structures (a), (b), (c) correspond to graphane or fluorographane (blue circles as H up, and orange circles as H or F down atoms). (d), (e), (f) and (g), (h), (i) correspond to fluorographane (1F) and (2F) structures, respectively (blue (orange) circles as H up (down) atoms, and dark (light) green circles as F up (down) atoms). The structures were geometrically optimized considering the symmetry group as indicated in each panel.

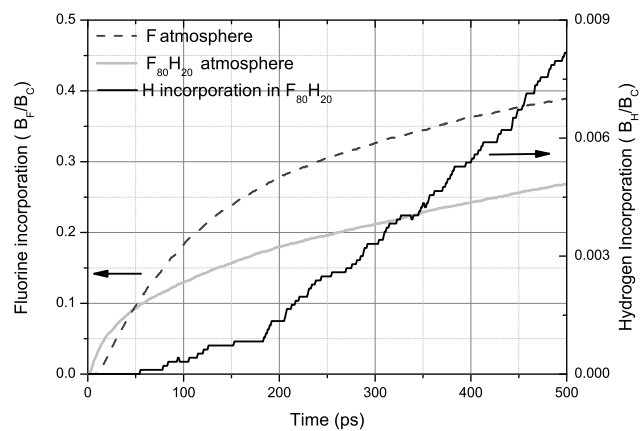


Figure 2: Incorporation of F and H atoms on a graphene membrane at $300K$. $B_{F(H)}/B_C$ is the ratio between bonded fluorines (hydrogen) and the number of carbon atoms of the membrane. F and $F_{80}H_{20}$ relate to the fluorination process with pure (F) and mixed (F and H) atmosphere respectively. Black solid curve is associated to the ratio B_H/B_C in the fluorination process carried out in mixed atmosphere.

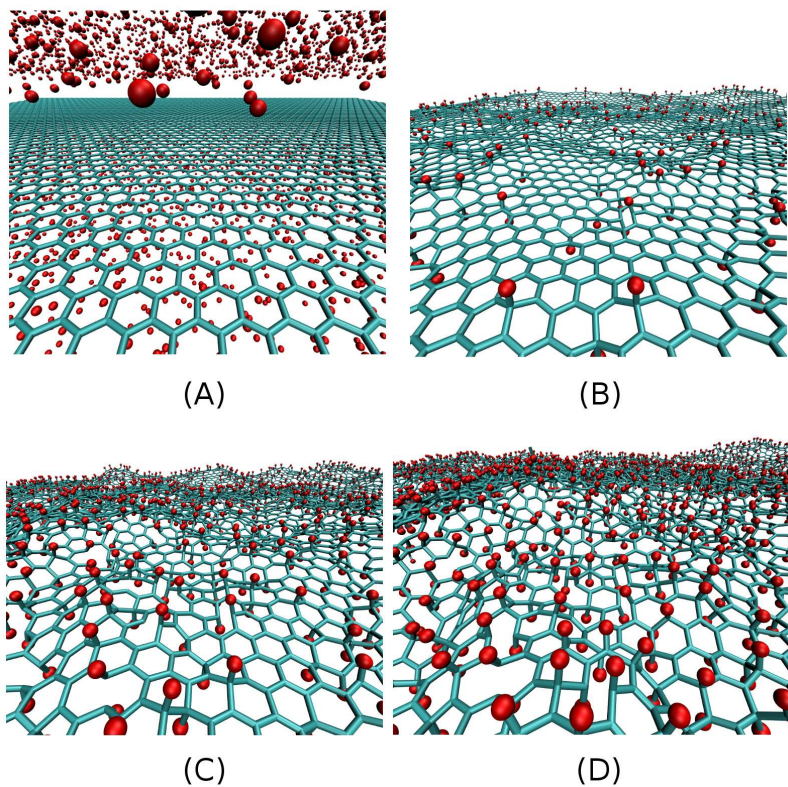


Figure 3: Representative snapshots of the fluorination process. F atoms are indicated in red. (A) Initial configuration. (B) Early stage of simulation with randomly distributed F atoms. (C) Intermediate stage. There are not correlated domains. (D) Final stage.

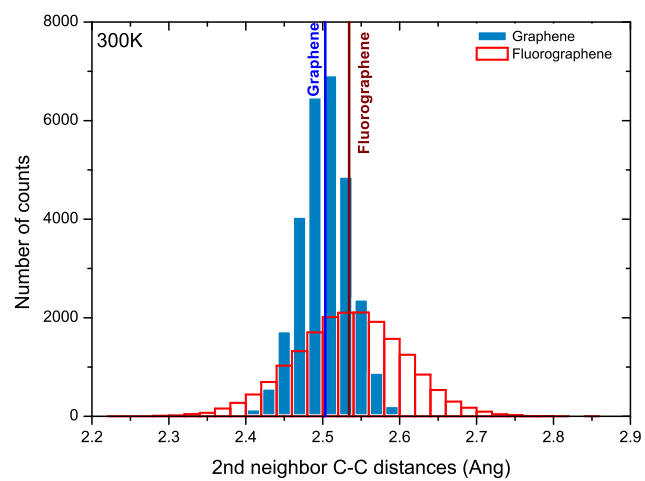


Figure 4: Distribution of the second neighbour carbon-carbon distances of graphene membranes at 300K. Vertical lines indicate the mean value of these distances for graphene and fluorographene.

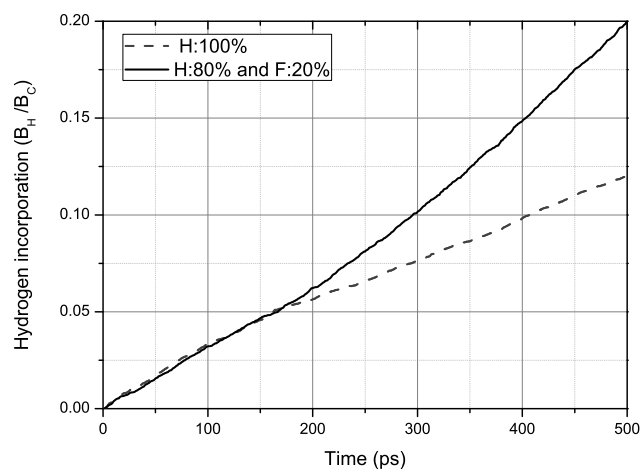


Figure 5: Hydrogen incorporation related to pure (H) and mixed (80% of H atoms and 20% of F atoms) atmosphere.

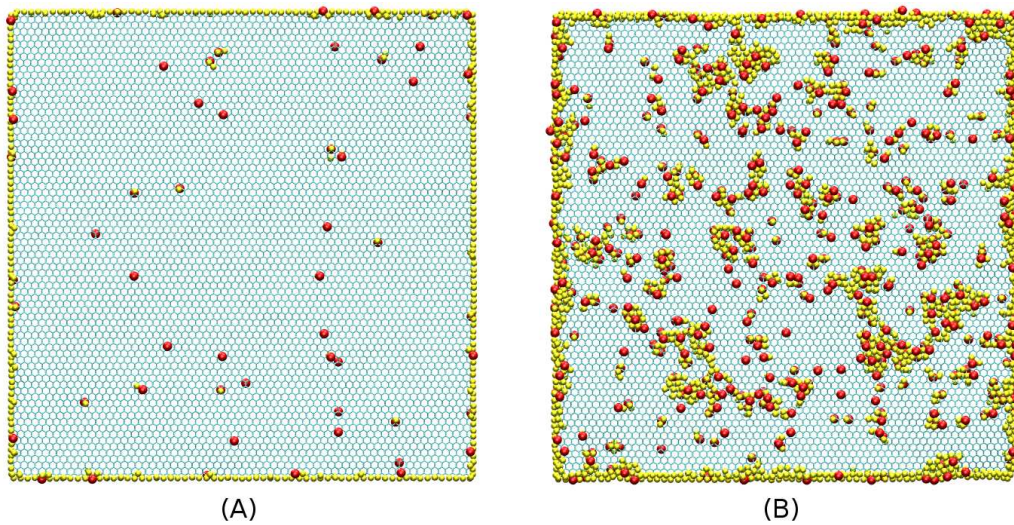


Figure 6: Representative snapshots of the H and F atoms incorporation process. H are represented in yellow and F in red. (A) Early stage of simulation when fluorine atoms are the pioneering ones. (B) Final stage, when H domains are formed around F atoms. See text for discussions.

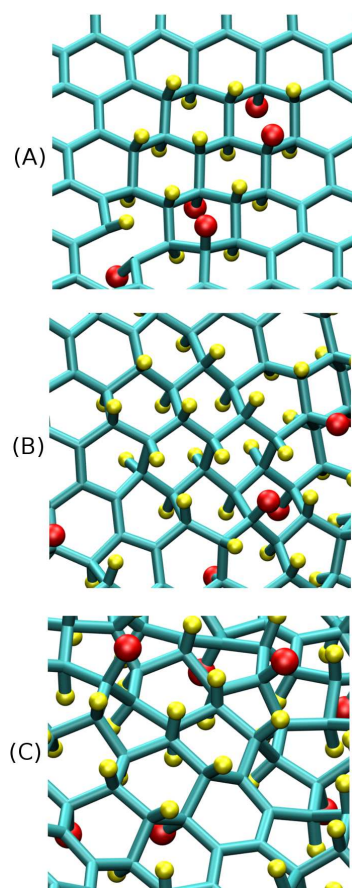


Figure 7: Structural configurations formed during the incorporation process in mixed atmosphere (80% of H atoms and 20% of F atoms). (A) Chair, (B) Zigzag and (C) boat configuration. Yellow balls represent H atoms while red ones are F atoms.



The Dynamics of Formation of Graphane-like Fluorinated Graphene Membranes (Fluorographene): A Reactive Molecular Dynamics Study.

Journal:	<i>2011 MRS Spring Meeting</i>
Manuscript ID:	Draft
Manuscript Type:	Symposium Y
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Santos, Ricardo; State University of Maringa Autreto, Pedro; State University of Campinas, Applied Physics Department Legoas, Sergio; Federal University of Roraima, Physics Galvao, Douglas; State University of Campinas, Applied Physics
Keywords:	nanostructure, simulation, F

SCHOLARONE™
Manuscripts

The Dynamics of Formation of Graphane-like Fluorinated raphene Membranes (Fluorographene): A Reactive Molecular Dynamics Study

Ricardo P. B. Santos^{1,2}, Pedro A. S. Autreto¹, Sergio B. Legoas³, and Douglas S. Galvao¹

¹ Instituto de Física “Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 13083-970, Brazil

² Universidade Estadual de Maringá, 82020-900, Maringá - PR, Brazil.

³ Departamento de Física, CCT, Universidade Federal de Roraima, 69304-000, Boa Vista - RR, Brazil.

ABSTRACT

Using fully reactive molecular dynamics methodologies we investigated the structural and dynamical aspects of the fluorination mechanism leading to fluorographene formation from graphene membranes. Fluorination tends to produce significant defective areas on the membranes with variation on the typical carbon-carbon distances, sometimes with the presence of large holes due to carbon losses. The results obtained in our simulations are in good agreement with the broad distribution of values for the lattice parameter experimentally observed. We have also investigated mixed atmospheres composed by H and F atoms. When H is present in small quantities an expressive reduction on the rate of incorporation of fluorine was observed. On the other hand when fluorine atoms are present in small quantities in a hydrogen atmosphere, they induce an increasing on the hydrogen incorporation and the formation of locally self-organized structure of adsorbed H and F atoms.

INTRODUCTION

Graphene is a two dimensional array of hexagonal units of sp^2 bonded C atoms [1]. Because of its electronic properties, it is considered one of the most promising materials for future electronics [2]. However, in its pristine state, it is a gapless material, which poses serious limitations to a series of electronic applications [3]. The production of graphene-like structures with well defined gap has been tried using different approaches. One possibility towards opening graphene gap is through chemical functionalization, using hydrogen or fluorine atoms [4-13].

Fully hydrogenated graphene, named graphane, was theoretically predicted by Sofo, Chaudhari, and Barber [4], and experimentally realized by Elias *et al.* [6]. In their experiments, graphene membranes were submitted to H^+ exposure from cold plasma. The H incorporation into the membranes results in altering the carbon hybridizations from sp^2 to sp^3 .

A topological similar structure can be produced using fluorine atoms. Perfect idealized fluorographene would consist of a single-layer structure with fully saturated (sp^3 hybridization) carbon atoms and with C-F bonds in an alternating pattern (up and down with relation to the plane defined by the carbon atoms), these patterns are predicted to be found in chair, zig-zag, boat or armchair-like structures [10].

MODELING

We carried out molecular dynamics (MD) simulations in order to investigate the structural and dynamical aspects of the hydrogenation and fluorination of graphene membranes, leading to the formation of graphane and fluoro-graphene-like structures.

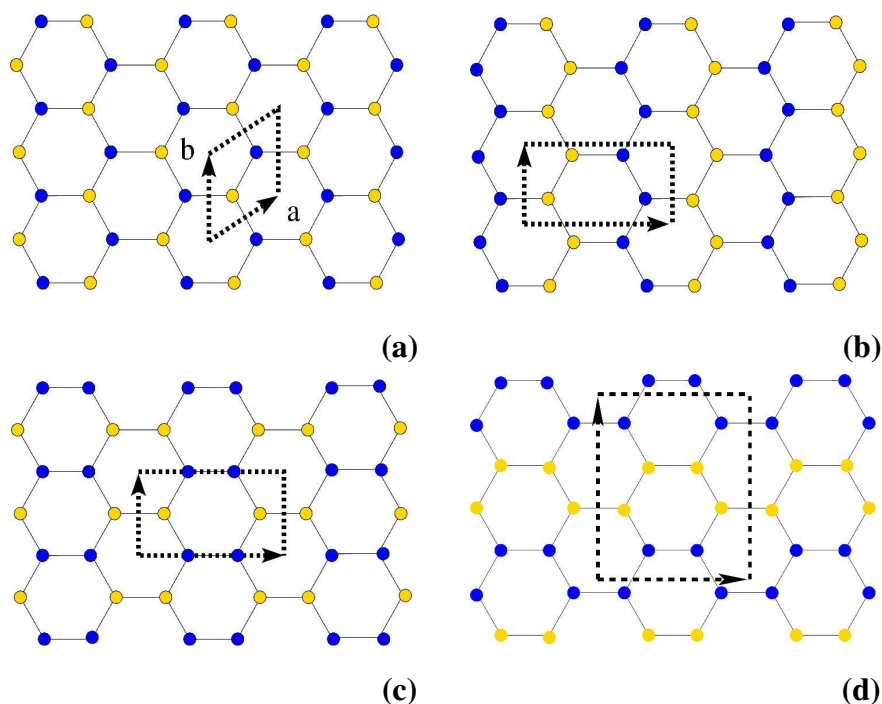


Figure 1: Structural models of four possible configurations of fluorographene. Fluorine atoms are indicated in dark gray (blue online) if adsorbed over the carbon membrane and in light gray (yellow online) if adsorbed below it. The structures are named: (a) chair-like, (b) zig-zag-like, (c) boat-like and (d) armchair-like, respectively.

The extensive MD simulations were carried out using reactive force fields (ReaxFF [14-16]), as implemented in the Large-scale atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) code [17]. Graphene membranes, immersed into different atmosphere (composed of pure and mixed H and F atoms) and temperature conditions were considered. The temperature range was from $T=300$ K up to $T=650$ K, while the atmospheres considered ranged from ratios of F/C and H/C atoms varying from 0.1 to 2.0. We have also considered also the cases of mixed F and H atmospheres, in order to verify how the F and H incorporation rates would be affected. Finite structures with H-passivated borders were considered in the simulations, and the membranes were embedded into atmospheres of randomly distributed atoms (H and/or F). Typical membrane structures contain about 10,000 carbon atoms. In order to speed up the simulations, the H-H and F-F recombinations were not allowed during the simulations. A Langevin thermostat, as implemented in LAMMPS code, was used and the typical time for a complete simulation run was 500 ps, with time-steps of 1 fs.

ReaxFF is a reactive force field developed by van Duin, Goddard III and co-workers for use in MD simulations. It allows simulations of many types of chemical reactions. It is similar to standard non-reactive force fields, like MM3 [14-16], where the system energy is divided into partial energy contributions associated with, amongst others, valence angle bending and bond stretching, and non-bonded van der Waals and Coulomb interactions [14-16]. However, one main difference is that ReaxFF can handle bond formation and dissociation (making/breaking bonds) as a function of bond order values. ReaxFF was parameterized against DFT calculations, being

the average deviations between the heats of formation predicted by the ReaxFF and the experiments equal to 2.8 and 2.9 kcal/mol, for non-conjugated and conjugated systems, respectively [14-16]. We have carried out geometry optimizations using gradient conjugated techniques (convergence condition with gradient values less than 10^{-3}).

RESULTS AND DISCUSSIONS

For the simulations with F/C rates near to 1.0, it was possible to observe that at high temperatures (500 K and above), despite of obtaining higher incorporation rates for all simulations, fluorine strong reactivity caused extensive damages to the membrane for long simulation times. For these reasons, we will only discuss in details the results for 300 K.

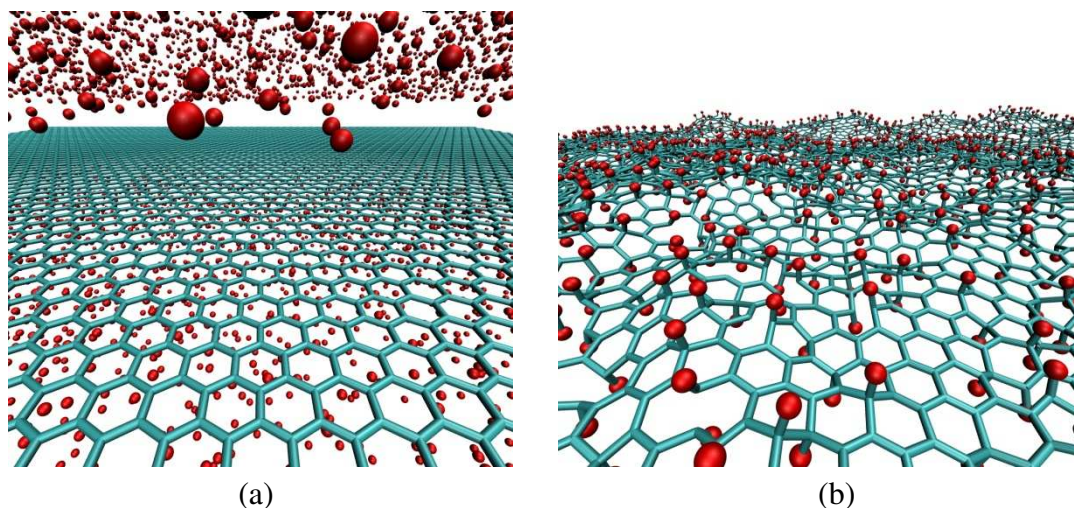


Figure 2: Representative snapshots from MD simulations of the fluorination process for initial (a) and final stage (b) configurations.

In Fig. 2 we present representative snapshots from the early and final fluorination stages of a simulation carried out at 300K. At the beginning we have a graphene membrane in a planar configuration immersed into a fluorine atmosphere (Fig. 2a). F incorporation generates a corrugated structure as showed in the Fig. 2b. The results showed that the initial incorporations are made preferably of chair-like (*trans*-configuration (Fig. 2b) structures. Also, a significant large number of uncorrelated small F domains are formed in the early stages. These results also suggest that large domains of perfect fluorographene-like structures are unlikely to be formed.

The fluorine incorporation creates large corrugated areas on the membrane, and affects the typical C-C distances and the lattice parameter as well. These deformations are directly related with the change in the distribution of second-neighbor distances (lattice parameter) on the membrane, and can be seen in Fig. 3. The broadening of the distribution after fluorination and the increase in the mean value of second-neighbor distances ($\sim 1.3\%$) are in good agreement with the results reported by Geim and co-workers [12].

We have also carried out simulations considering a fluorine atmosphere containing a small quantity of hydrogen atoms. We observed that in this case the net effect was to decrease the fluorination rate. For the opposite case, a hydrogen atmosphere containing a small quantity of fluorine atoms, it is possible to observe a remarkable increase on the rate of hydrogen

incorporation (catalytic-like effect) after some time. This time was of the order of 200 ps, as shown in Fig. 4, and represents the necessary amount of time to the number of incorporated fluorine atoms be enough to create many reactive sites on the membrane.

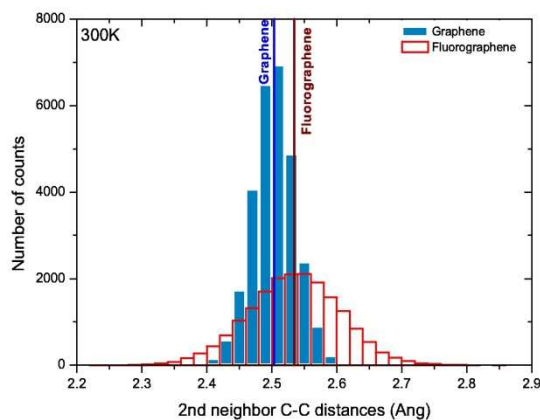


Figure 3: Comparison of histograms obtained for a graphene membrane in filled rectangles and a fluorographene membrane in open rectangles. Vertical lines represent the mean values of the distributions.

In the region of adsorbed fluorine atoms, the hydrogen ones have a tendency to form graphane-like domains [18], as shown in Fig. 5. These new structural configurations can occur for extensive areas over the membrane. Other simulations, performing initially a partial fluorination followed by a hydrogenation (i.e. without using mixed atmospheres), resulted in the formation of similar structures, exhibiting H domains around previously adsorbed F atoms.

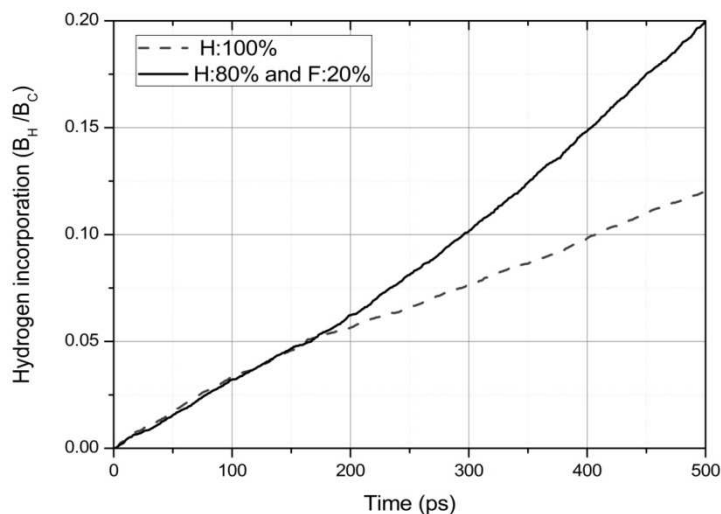


Figure 4: Hydrogen incorporation in the case of pure (H) and mixed (80% of H atoms and 20% of F atoms) atmospheres. The catalytic-like effect of introducing fluorine atoms is clear after 200ps of simulation.

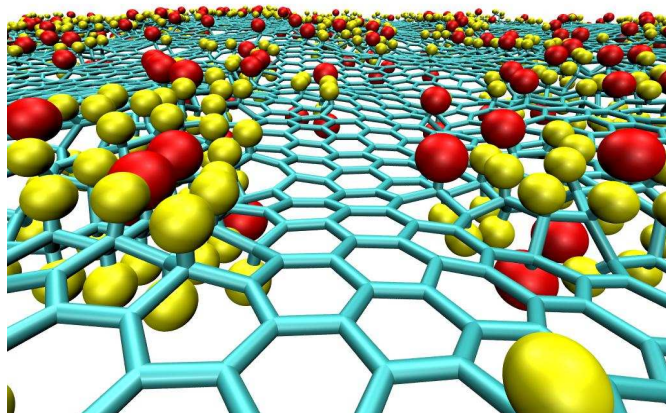


Figure 5: H islands of adsorbed H atoms formed in the vicinity of adsorbed F atoms, creating mixed F and H structures. F atoms are represented in dark gray (red online) and H atoms are light gray (yellow online), while the hexagonal network represents the carbon membrane.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

We have investigated using reactive molecular dynamics simulations the fluorination mechanisms leading to fluorographene formation from graphene membranes. Our results showed changes on the typical carbon-carbon distances and cell parameter values consistent with values experimentally reported. Our simulations also showed that the chair-like configuration is the most likely to occur in the formation of fluorographene. The simulations with mixed atmospheres showed two different behaviors, one with F atmospheres with small quantities of hydrogen atoms (decreasing the F incorporation rate) and other with H atmospheres containing small quantities of fluorine atoms (producing a catalyst-like effect on the hydrogenation rate). Also, we observed the formation of mixed structures, with H and F atoms adsorbed in self-organized domains for both mixed atmospheres (H and F), as well as, for fluorination followed by hydrogenation. It is expected that these stable configurations will present a well-defined non-zero bandgap values with potential use in nanoelectronics.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by the Brazilian agencies CNPq, CAPES and FAPESP. The authors wish to thank Professor A. van Duin for his very helpful assistance with ReaxFF code.

REFERENCES

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, Science **306**, 666 (2004).

- [2] S. H. Cheng *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 205435 (2010).
- [3] F. Withers, M. Duboist, and A.K. Savchenko, arxiv:1005.3474v1 (2010).
- [4] J. Sofo, A. Chaudhari, and G. Barber, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
- [5] S. Ryu *et al.*, Nano Lett. **8**, 4597 (2008).
- [6] D. Elias *et al.* Science **323**, 610 (2009).
- [7] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and, G. D. Barber, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
- [8] D. Lueking *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 7758 (2006).
- [9] N. R. Ray, A. K. Srivastava, and, R. Grotzsche, arXiv:0802.3998v1 (2008).
- [10] O. Leenaerts, H. Peelaers, A.D. Hernandez-Nieves, et al.; Phys. Rev. B **82**, 195436 (2010).
- [11] S.-H. Cheng, K. Zou, F. Okino, H. R. Gutierrez, A. Gupta, N. Shen, P. C. Eklund, J. O. Sofo, and J. Zhu, Phys. Rev. B **81**, 205435 (2010).
- [12] R. R. Nair *et al.*, Small, 2010, 6, 2773–2914.
- [13] J. T. Robinson *et al.*, Nano Lett., *in press*, DOI: 10.1021/nl101437p.
- [14] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. A **105**, 9396 (2001).
- [15] A. C. T. van Duin and J. S. S. Damste, Org. Geochem. **34**, 515 (2003).
- [16] K. Chenoweth, A. C. T. van Duin, and W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. A **112**, 1040 (2008).
- [17] S. Plimpton, J. of Comp. Phys., 117, 1–19 (1995).
- [18] M. Z. S. Flores, P. A. S. Autreto, S. B. Legoas, and D. S. Galvao, Nanotechnology **20**, 465704 (2009).

A nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene

G. Brunetto¹, P. A. S. Autreto¹, L. D. Machado¹, B. I. Santos¹, R. P. B. dos Santos², and D. S. Galvão^{1*}

¹*Instituto de Física “Gleb Wataghin”,
Universidade Estadual de Campinas,
13083-970 Campinas SP, Brazil and*

²*Departamento de Física, UNESP, 13506-900 Rio Claro SP, Brazil*

(Dated: August 30, 2011)

Abstract

Graphene is considered one of the most promising materials for future electronic. However, in its pristine form graphene is a gapless material, which imposes limitations to its use in some electronic applications. In order to solve this problem many approaches have been tried, such as, physical and chemical functionalizations. These processes compromise some of the desirable graphene properties. In this work, based on *ab initio* quantum molecular dynamics, we showed that a two-dimensional carbon allotrope, named biphenylene carbon (BPC) can be obtained from selective dehydrogenation of porous graphene. BPC presents a nonzero bandgap and well-delocalized frontier orbitals. Synthetic routes to BPC are also addressed.

PACS numbers:

In the last decades the successive discoveries of new carbon-based materials have opened a new era in materials science. Examples of these discoveries are fullerenes [1], carbon nanotubes [2], and more recently, graphene [3, 4].

Graphene is a two-dimensional array of hexagonal units of sp^2 bonded carbon atoms (Fig. 1a). Graphene presents very unusual and interesting electronic and mechanical properties [3, 4]. Because of these special properties graphene is considered one of the most promising materials for future electronics. However, in its pristine form graphene is a gapless semiconductor, as shown in Fig. 2a. This poses serious limitations to its use in some electronic applications, such as, some kind of transistors [5].

Many approaches have been tried in order to create a gap in graphene-like materials. The most common strategies use chemical and physical methods, such as, oxidation [6], hydrogenation [7–9] and fluorination [10, 11]. However, the controlled synthesis of large structures and/or at large scale have been proved to be difficult. More important, the desirable electronic graphene properties are partially compromised in such approaches.

Another approach has been trying to obtain intrinsically hydrogenated structures, such as, the so-called porous graphene (PG) (Fig. 1b) [12–16], whose synthesis has been recently achieved [12]. But again, the obtained structures present some of the same problems of chemically/physically functionalized graphene, such as, excessive large bandgap value and flat (low mobility) electronic bands (Fig. 2b).

An ideal structure would be an allotrope carbon form with an intrinsic good bandgap value and electronic bands with good dispersion (electron delocalization and high charge mobility). In theory, structures satisfying these conditions do exist, as the so-called biphenylene carbon (BPC) (Figs. 1c and 2c) [17, 18]. Molecular fragments in linear, zigzag and several other forms, have already been synthesized [19]. They are considered as potential precursors for fullerenes, bowls, cyclophanes, etc. [17–19]. However, the synthesis of large BPC fragments remains elusive.

In this work, based on *ab initio* molecular dynamics simulations, we show that selective dehydrogenation of porous graphene leads to the spontaneous interconversion to BPC structures. Possible synthetic route approaches to achieve this interconversion are also discussed. That this interconversion was possible was found out by exploratory investigations, as discussed below.

The geometric and electronic aspects of the structures shown in Fig. 1, as well as, the

interconversion processes from PG to BPC, were investigated in the framework of density functional theory (DFT). Exchange and correlation terms were considered within the generalized gradient approximation (GGA) with a BLIP functional [20], with a double numerical plus polarization basis set, as implemented in DMol³ code [21, 22]. In all the calculations a non-relativistic and all-electron treatment was used. The parameter criteria for the tolerances of energy, force, displacement and SCF convergence criteria were 2.72×10^{-4} eV, 5.44×10^{-2} eV · Å⁻¹, 5.0×10^{-3} Å and 1.0×10^{-6} , respectively.

It is well-known that although DFT methods can reliably describe the geometrical features, in general some electronic properties, as the bandgap values, are underestimated [23]. For these reasons, for the analysis of the electronic band structure calculations we used a DFT based tight-binding method (DFTB+) [24, 25], which has been proved to reliably describe the electronic properties of carbon-based materials. The DFTB+ calculations were carried out using the optimized geometries from the DMol³ calculations.

Initially, we carried out DMol³ fully (unit cell parameters and atomic positions were allowed to vary) geometric optimizations. The most relevant geometrical data are displayed in Tables I and II. See also supplementary materials [26].

Our results show that the PG optimized geometry is characterized by a $C222(D_2^6)$ symmetry group. The hexagonal geometry is preserved, with bond-length in the rings and intra-rings of 1.40 and 1.50 Å, respectively. The obtained geometry is in good agreement with the experimental data reported [12], theory and experiment estimate the lattice parameter to be about 7.4 Å. The obtained bandgap value of 3.3 eV is also in good agreement with previous theoretical calculations (3.2 eV) [14].

For the BPC layer, a stable conformation was obtained and satisfying the topological conditions of the theoretically proposed structures [17, 18]. In relation to PG, there is a significant lattice parameter contraction, from 7.5 to 6.8 Å, respectively (Table II). The bond-lengths in the hexagons preserve the pattern of alternating double and single bonds (1.48 and 1.36 Å, respectively), while the square structure (cyclobutadiene) is almost a perfect square (1.48 Å) (see Fig. 1 and Table I).

In Fig. 2 we present the band structure results obtained from DFTB+ calculations. As expected, graphene presents a zero bandgap value, while PG and BPC have values of 3.3 and 0.8 eV, respectively. Besides the bandgap values, another important electronic feature is the degree of electronic delocalization of the frontier crystalline orbitals, which play an

important role in defining the electronic mobility of the material.

In Fig. 3 we present the frontier orbitals HOCO (highest occupied crystalline orbital) and LUCO (lowest unoccupied crystalline orbital) for PG and BPC. As we can see from Fig. 3 BPC presents more delocalized orbitals than PG. Particularly interesting is the BPC HOCO, which is well delocalized over the whole network, suggestive of a good conductor structure. Thus, in principle, BPC presents itself as an ideal structure for many electronic applications; good intrinsic bandgap value, bands with good dispersion and delocalized frontier orbitals. However, as mentioned before, the synthesis of large BPC fragments from using chemical methods remains elusive. Through exploratory investigations we found out that selective hydrogen removal from PG leads to a spontaneous interconversion to BPC.

We have carried out *ab initio* quantum molecular dynamics (DMol³), NVT ensemble, at different temperatures: 0 (just geometric optimizations), 300 and 600 K. We started from the optimized PG geometry, then we removed the hydrogen atoms and let the system to freely evolve in time (lattice parameter values and atomic positions free to vary). For all the investigated cases we observed a spontaneous interconversion from dehydrogenated PG to BPC. The obtained BPC structures are thermally stable (at least up to 600 K).

In Fig. 4 we present results for the calculations carried out at 300 K. In Figs. 4a-4d we show snapshots from the molecular dynamics simulations at successive time steps. We can see from these Figs. that the dehydrogenated PG undergoes structural rearrangements, mainly ring rotations (about 30 degrees) coupled to a lattice parameter reduction leading to the formation of a cyclobutadiene motif (highlighted atoms in Figs. 4a-4d), and consequently to the BPC formation. The whole process can be better visualized in the movie01 of the supplementary materials [26].

In Fig. 4e we present the total energy values as a function of time of simulation. As we can see from this Fig., starting from dehydrogenated PG the system continuously evolve to more stable configurations reaching a well-defined minimum, which is associated with the BPC formation. These results can be explained in terms of the relative stability of graphene, PG and PBC.

The total energy values per carbon atoms of DPG and BPC are 1.26 and 0.63 eV, respectively. In this sense the removal of hydrogens from PG inverts the stability order in relation to PBC, BPC being now 0.63 eV per carbon atom more stable. Due to the similar topology the interconversion easily occurs, since it requires only ring rotations and the creation of

new bonds forming the cyclobutadiene motif. These results strongly support that BPC can be obtained from PG by just selective dehydrogenation.

PG selective dehydrogenation is within our present-day synthesis capabilities. Recently, significant experimental advances have been produced in selective dehydrogenation of hydrocarbons [27–30]. Fullerenes [27], nanographene flakes [28], and even two-dimensional networks [29, 30] similar to BPC have been already achieved. See more details in the supplementary materials [26]. Obtaining BPC from DPG using these techniques is perfectly feasible. We hope the present results will stimulate further works along these lines.

The authors acknowledge financial support from the Brazilian agencies FAPESP, CNPq and CAPES.

* Electronic address: galvao@ifi.unicamp.br

- [1] H. W. Kroto *et al.*, Nature **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
- [3] K. Novoselov *et al.*, Science **306**, 666 (2004).
- [4] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [5] F. Withers, M. Dubois, and A. Savchenko, Phys. Rev. B **82**, 73403 (2010).
- [6] R. Ruoff, Nature Nanotech. **3**, 10 (2008).
- [7] J. Sofo, A. Chaudhari, and G. Barber, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
- [8] D. Elias *et al.*, Science **323**, 610 (2009).
- [9] M.Z. S. Flores, P. A. S. Autreto, S. B. Legoas, and D. S. Galvao, Nanotechnology **20**, 465704 (2009).
- [10] S. -H. Cheng *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 205435 (2010).
- [11] R. R. Nair *et al.*, Small **6**, 2877 (2010).
- [12] M. Bieri *et al.* Chem. Commun. **45**, 6919 (2009).
- [13] S. Blankerbur, M. Bieri, R. Fasel, K. Mullen, C. A. Pignedoli, and D. Passerone, Small **6**, 2266 (2010).
- [14] A. J. Du, Z. H. Zhu, and S. C. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **132**, 2876 (2010).
- [15] D. E. Jiang, V. R. Cooper, and Z. F. Chen, Nano Lett. **9**, 4019 (2009).

- [16] Y. F. Li, Z. Zhou, P. W. Shen, and Z. F. Chen, *Chem. Commun.* **46**, 3672 (2010).
- [17] R. Baughman, H. Eckhardt, and M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **87**, 6687 (1987).
- [18] A. N. Enyashin and A. L. Ivanovskii, *Phys. St. Sol. B*, 1 (2011).
- [19] J. M. Schulman and R. L. Disch, *J. Phys. Chem. A* **111**, 10010 (2007).
- [20] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2547 (1988).
- [21] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92**, 508 (1990).
- [22] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **113**, 7756 (2000). DMol³ is available from Accelrys, Inc., as part of Materials Studio and the Cerius2 program suites <http://www.accelrys.com>.
- [23] *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, David Sholl and Janice A. Steckel, Wiley-Interscience, New York, 2009.
- [24] D. Porezag, T. Frauenheim, T. K. Kohler, G. Seifert, and R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995).
- [25] B. Aradi, B. Hourahine, and T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A* **111**, 5678 (2007).
- [26] See EPAPS Document No. E-PRLTAO-XX-XXXX for a powerpoint presentation containing supplementary materials and video of the structural interconversion from porous graphene to bi-phenylene carbon. A direct link to this document may be found in the online articles HTML reference section. The document may also be reached via the EPAPS homepage (<http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>) or from <ftp.aip.org> in the directory `/epaps/`. See the EPAPS homepage for more information.
- [27] G. Otero *et al.*, *Nature* **454**, 865 (2009).
- [28] M. Treier *et al.*, *Nature Chem.* **3**, 61 (2011).
- [29] H. Liang *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **253**, 2959 (2009).
- [30] R. Gutzler *et al.*, *Chem. Commun.* 4456 (2009).

TABLE I: DMol³ geometrical data. Labels according to Fig. 1 3

GRAPHENE

Distances (Å)		Angles (°)	
C ₁ -C ₂	1.39	C ₁ -C ₂ -C ₃	119.96

POROUS GRAPHENE

Distances (Å)		Angles (°)	
C ₁ -C ₂	1.41	C ₁ -C ₅ -C ₆	121.56
C ₃ -C ₄	1.41	C ₂ -C ₁ -C ₅	122.68
C ₅ -C ₆	1.50	C ₁ -C ₂ -C ₃	117.77

BPC

Distances (Å)		Angles (°)	
C ₁ -C ₂	1.476	C ₁ -C ₂ -C ₃	89.826
C ₁ -C ₄	1.485	C ₂ -C ₃ -C ₄	90.174
C ₁ -C ₅	1.365	C ₂ -C ₁ -C ₅	119.846

TABLE II: Lattice parameters for graphene, porous graphene and biphenylene carbon (BPC), respectively.

	a (Å)	b (Å)
Graphene	2.40	2.40
Porous Graphene	7.52	7.53
BPC	7.41	7.42

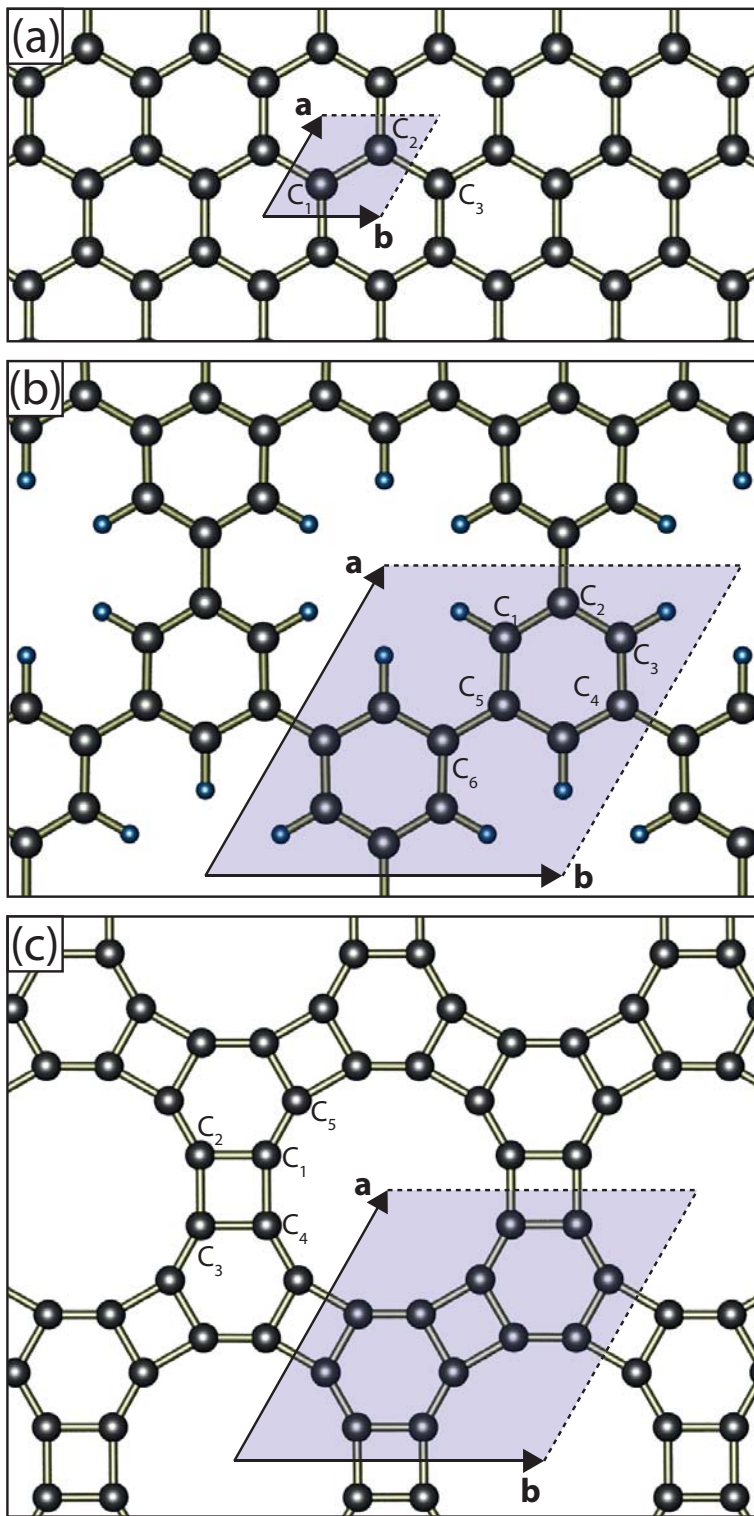


FIG. 1: (Color online) Structural models considered in the present work. (a) Graphene, with two atoms in the unit cell, (b) porous graphene with 18 atoms in the unit cell and (c) BPC with 12 atoms in the unit cell. Unit cell is highlighted in each case.

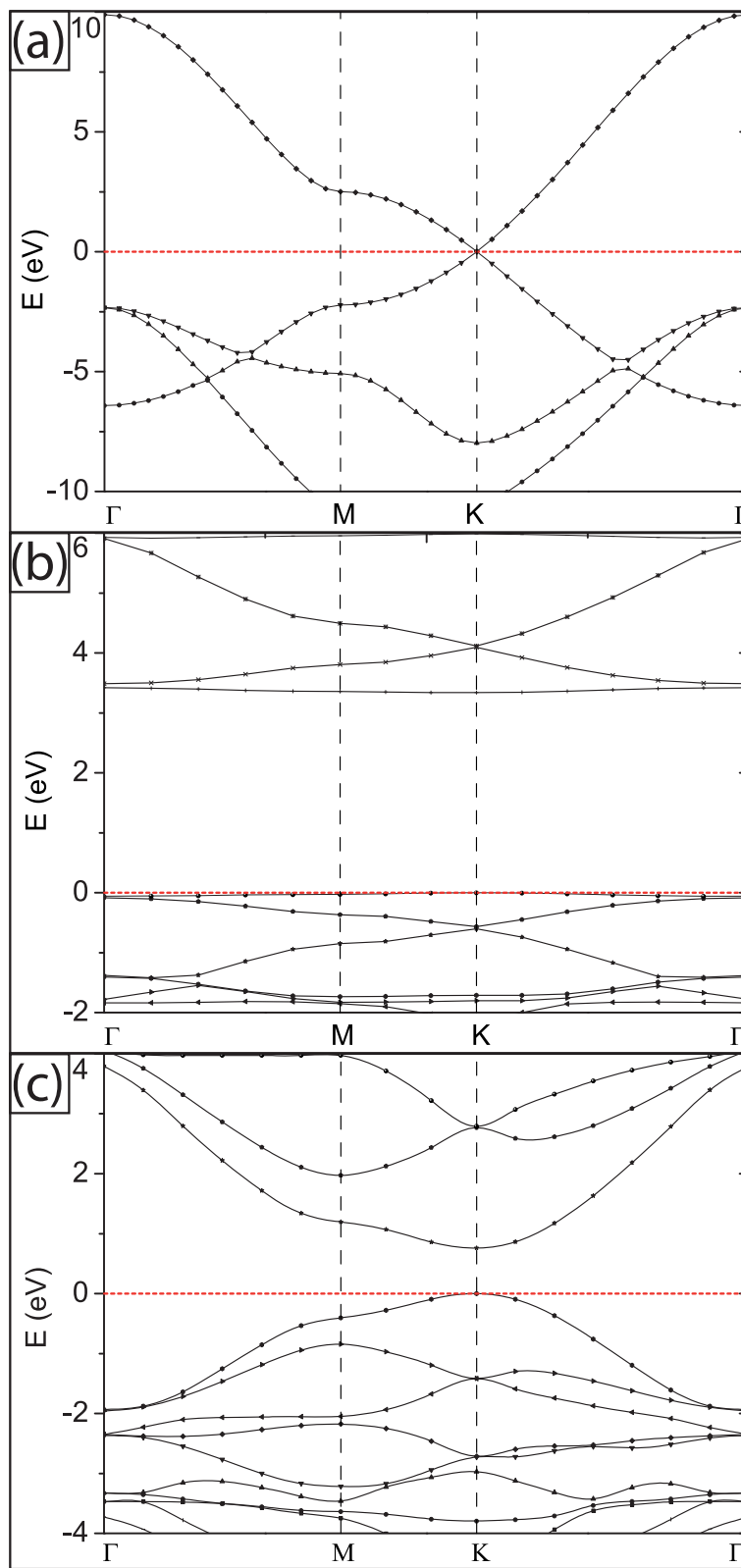


FIG. 2: (color online) Band structure (in eV) for the (a) graphene, (b) porous graphene and (c) BPC. Dashed red lines indicate the Fermi level.

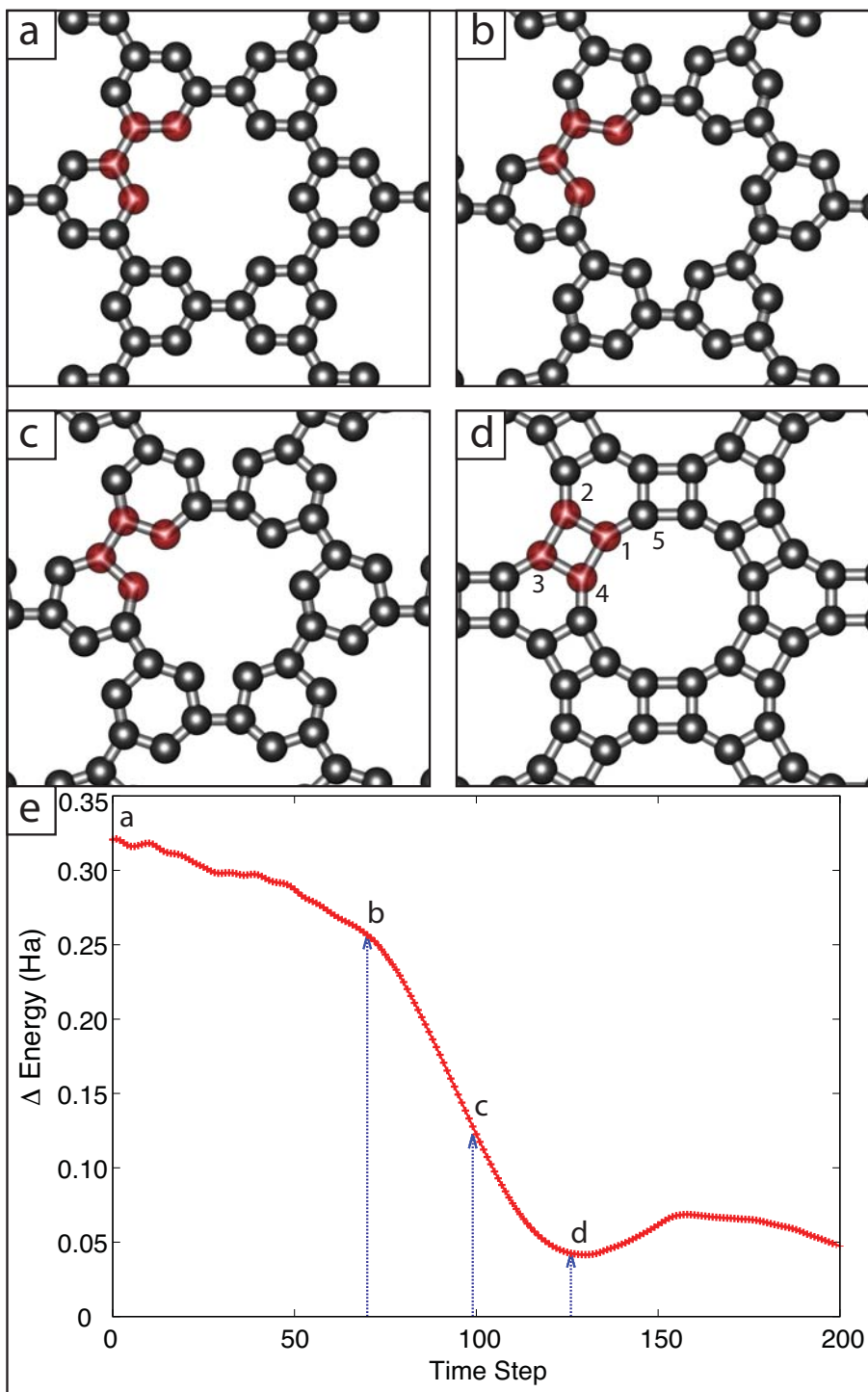


FIG. 3: DMol³ molecular dynamics snapshots and total energy values as a function of time. (a) Completely dehydrogenated porous graphene on the initial stage. The highlighted carbons in red lead to the formation of a cyclobutadiene. (b) and (c) Intermediate stages. Notice that adjacent rings rotate in opposite directions. (d) Final stage after a complete rotation of 30° in each ring. (e) Time evolution for the total energy during the QMD simulation. Letter labels represent the energy of each snapshot.

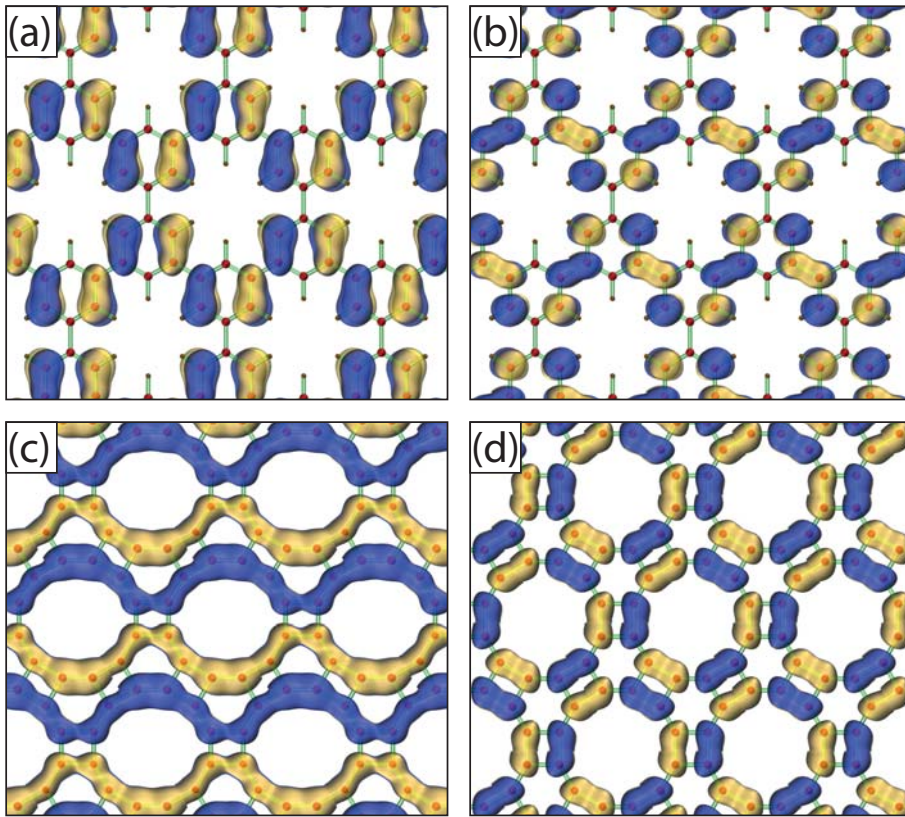


FIG. 4: (Color online)DFTB+ frontier orbitals for hydrogenated and dehydrogenated porous graphene. (a) and (b) HOCO and LUCO for porous graphene. (c) and (d) HOCO and LUCO for dehydrogenated porous graphene.