

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Douglas Willian Duarte de Vargas**

**Estudo teórico das propriedades mecânicas e eletrônicas de sistemas  
bidimensionais do grupo IV sob deformações**

Santa Maria, RS  
2018

**Douglas Willian Duarte de Vargas**

**Estudo teórico das propriedades mecânicas e eletrônicas de sistemas bidimensionais do grupo IV sob deformações**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física**.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Rogério José Baierle

Santa Maria, RS

2018

**Douglas Willian Duarte de Vargas**

**Estudo teórico das propriedades mecânicas e eletrônicas de sistemas bidimensionais do grupo IV sob deformações**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física**.

**Aprovado em 2 de Agosto de 2018:**

---

Rogério José Baierle, Dr. (UFSM)  
(Presidente/Orientador)

---

Caroline Jaskulski Rupp, Dra. (Unipampa)

---

Ricardo Barreto da Silva, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS  
2018

Vargas, Douglas Willian Duarte de  
Estudo teórico das propriedades mecânicas e eletrônicas  
de sistemas bidimensionais do grupo IV sob deformações /  
Douglas Willian Duarte de Vargas.- 2018.  
63 p.; 30 cm

Orientador: Rogério José Baierle  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Física, RS, 2018

1. grafeno 2. siliceno 3. germaneno 4. propriedades  
mecânicas 5. propriedades eletrônicas I. Baierle, Rogério  
José II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

2018

Todos os direitos autorais reservados a Douglas Willian Duarte de Vargas. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

E-mail: [duartedevargas@gmail.com](mailto:duartedevargas@gmail.com)

*Aos meus pais, Nilton e Neusa.*

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer aos professores Rodrigo Capaz e Marcos Menezes da UFRJ pela introdução a DFT e pela atenção durante o período que estive lá. Meu muito obrigado ao professor Rogério Baierle, por ter dado continuidade ao trabalho, pelos esclarecimentos nas dúvidas, pelas discussões, pelos *insights* e pela orientação. Novamente, muito obrigado.

Não poderia deixar de agradecer aos meu colegas do Leelmat, porém alguns devem ser destacados: Guilherme Lorenset e Luiz Felipe Kremer pela ajuda, discussões e troca de informações sobre Física e os códigos computacionais - muito obrigado. Ao professor Paulo César Piquini por sempre estar disposto a ajudar e esclarecer as dúvidas que surgem, obrigado.

Meu muito obrigado também para minha família, tanto a parte que está no Rio de Janeiro, quando a que se faz presente aqui: meus pais, Nilton e Neusa, e meu irmão Rafael - todo apoio e confiança de vocês me motiva a continuar. Obrigado por serem vocês.

Claro, meu gato Catuaba, pelas incontáveis interrupções durante a escrita. Finalmente, não poderia deixar de agradecer a minha companheira, Mariana Ferreira Foscaldo, por todo apoio durante o período e por ter tornado o caminho mais fácil (mesmo quando eu insistia em deixar difícil). Não há palavras para retribuir a gratidão que sinto por você. Muitíssimo obrigado!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*If you don't like the answer, change the question*  
(Richard M. Martin)

## RESUMO

### **Estudo teórico das propriedades mecânicas e eletrônicas de sistemas bidimensionais do grupo IV sob deformações**

AUTOR: Douglas Willian Duarte de Vargas

ORIENTADOR: Rogério José Baierle

Neste trabalho estudamos materiais bidimensionais submetidos a deformações biaxiais e uniaxiais. Este estudo visa entender as propriedades mecânicas destes materiais e como essas deformações afetam as propriedades eletrônicas grafeno, siliceno e germaneno. Através da teoria do funcional da densidade (DFT), implementada no código computacional Quantum ESPRESSO (QE), determinamos os coeficientes de Lamé, e com estes determinamos as constantes elásticas  $C_{11}$  e  $C_{12}$ . O módulo de Young e razão em duas dimensões de Poisson foram obtidos via deformações uniaxiais nas direções *armchair* e *zigzag*. Utilizamos a aproximação de Voigt para calcular o módulo de Bulk e módulo de Cisalhamento. Os resultados obtidos estão de acordo com os valores previstos na literatura para as propriedades mecânicas analisadas, onde o grafeno apresentou ser o material mais rígido entre os estudados. Analisamos a curva de tensão-deformação para os três materiais no regime elástico, onde foi observado uma assimetria na tensão limite e deformação limite sendo a que apresentou maior resistência encontra-se na direção *armchair*. As propriedades eletrônicas foram analisadas sob deformações uniaxiais para três regimes: na região linear ( $\varepsilon = 0,03$ ), na região harmônica ( $\varepsilon = 0,09$ ) e próximo da tensão limite ( $\varepsilon = 0,15$ ). Para o grafeno não observa-se mudanças significativas em suas propriedades eletrônicas. Porém para o siliceno e germaneno observa-se o aparecimento de um caráter autodopante com a presença de elétrons (condução do tipo *n*) e/ou buracos (condução do tipo *p*) nas imediações do nível de Fermi, ou seja, nas proximidades do cone de Dirac. Deste modo temos que devido a deformações e/ou tensões aplicadas pode-se controlar a condutividade do siliceno e germaneno.

**Palavras-chave:** Estrutura eletrônica, DFT, Constantes elásticas, Coeficientes de Lamé, Módulo de Young, Razão de Poisson, Tensão-deformação, Grafeno, Siliceno, Germaneno

## ABSTRACT

### **Theoretical study of mechanical and electronic properties of bidimensional systems of group IV under strain**

AUTHOR: Douglas Willian Duarte de Vargas

ADVISOR: Rogério José Baierle

In this work we study two dimensional materials compounds of group IV elements such as graphene, silicene and germanene under biaxial and uniaxial strain. The aim of this study is understand the mechanical properties of these materials and how the strain modify their electronic properties. Using the density functional theory as implemented in the Quantum ESPRESSO (QE) package, we determined the Lamé coefficients and using its coefficients we calculated the elastic constants  $C_{11}$  and  $C_{12}$ . The Young modulus in two dimension and the Poisson ratio was obtained via uniaxial strain in two directions: armchair and zigzag. Using the Voigt approximation we estimated the Bulk modulus and the Shear modulus. All of those values are in good agreement with the literature where graphene is characterized as a stiffness material. We analyzed the stress-strain relation for all of three materials in the elastic region, where was observed an asymmetric behavior in ultimate tensile strength, where the armchair direction is the more stiff. The electronic properties was analyzed under uniaxial strain in three regions: linear ( $\varepsilon = 0,03$ ), harmonic ( $\varepsilon = 0,09$ ), and near to ultimate tensile strength ( $\varepsilon = 0,15$ ). Graphene under strain does not show significant changes in its electronic properties. On the other hand, silicene and germanene show the autodopping behavior, where electrons (type  $n$  conductivity) or/and holes (type  $p$  conductivity) appear near to the Fermi level, in the vicinity of the Dirac cone greater than 9%. This way, we showed that strain can control the conductivity properties of silicene and germanene.

**Keywords:** Electronic structure, DFT, Elastic constants, Lamé coefficients, Young modulus, Poisson ratio, stress-strain, Graphene, Silicene, Germanene

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estruturas que podem ser formadas a partir do grafeno(2D) (superior): fulerenos(0D) (esquerda), nanotubos(1D) (centro) e grafite(3D) (direita) . . .	1
Figura 2 – Superior: Energia em função rede bidimensional hexagonal do Si e Ge. Inferior: Dispersão de frequência de fônons. Na figura HB, LB e PL são abreviações para alto <i>buckling</i> , baixo <i>buckling</i> e planar . . . . .	3
Figura 3 – Estrutura de bandas para o grafeno, siliceno e germaneno. Em azul temos a banda $\pi$ e em vermelho a banda $\pi^*$ tocando-se no ponto $K$ de alta simetria da ZB . . . . .	4
Figura 4 – A esquerda temos a estrutura cristalográfica do grafeno com seus vetores de rede $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ e os vetores $\vec{\delta}_i$ dos três primeiros destas vizinhos na célula primitiva. A direita temos a primeira zona de Brillouin com os vetores da rede recíproca $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ . . . . .	4
Figura 5 – (a) Rede hexagonal sob deformação biaxial. (b) Rede hexagonal sob deformação uniaxial na direção $y$ e (c) Rede hexagonal sob deformação uniaxial na direção $x$ . . . . .	5
Figura 6 – Representação de uma compressão hidrostática em uma supercélula retangular	7
Figura 7 – Representação de uma compressão uniaxial em supercélula retangular . . .	8
Figura 8 – Modelo autoconsistente usado na DFT pelo método de KS . . . . .	18
Figura 9 – Modelo esquemático da LDA . . . . .	19
Figura 10 – Esquema entre a função de onda com todos os elétrons (linha tracejada) e a pseudofunção (linha sólida) e entre o potencial real (linha traceja) e os pseudopotenciais (linha sólida) . . . . .	26
Figura 11 – Modelo da proposta inicial de Vanderbilt para a suavização do pseudopotencial para o orbital 4s do Zinco . . . . .	27
Figura 12 – Energia total em função do parâmetro de rede para as estruturas planar e corrugada do grafeno. . . . .	30
Figura 13 – Energia total em função do parâmetro de rede para as estruturas planar e corrugada do siliceno. . . . .	31
Figura 14 – Energia total em função do parâmetro de rede para as estruturas planar e corrugada do germaneno. . . . .	32
Figura 15 – Estrutura de bandas e densidade de estados projetadas do Grafeno. O nível de Fermi é representado pela linha tracejada . . . . .	34
Figura 16 – Estrutura de bandas e densidade de estados projetadas do Siliceno. O nível de Fermi é representado pela linha tracejada . . . . .	34
Figura 17 – Estrutura de bandas e densidade de estados projetadas do Germaneno. O nível de Fermi é representado pela linha tracejada . . . . .	35

Figura 18 – Modelo esquemático de elongações uniaxiais nas direções <i>zigzag</i> (ZZ) e <i>armchair</i> (AC) . . . . .	36
Figura 19 – Expansão hidrostática e expansão uniaxial na direção <i>armchair</i> (AC) e <i>zigzag</i> (ZZ) para o grafeno (a,b), siliceno (c,d) e germaneno (e,f) . . . . .	44
Figura 20 – Tensão em função da deformação para o grafeno . . . . .	45
Figura 21 – Tensão em função da deformação para o siliceno . . . . .	45
Figura 22 – Tensão em função da deformação para o germaneno . . . . .	46
Figura 23 – Variação das distâncias de ligação e do <i>buckled</i> em função da deformação aplicada. As linhas pretas representam deformações na direção <i>armchair</i> e as linhas pretas as deformações na direção <i>zigzag</i> . Linha preenchidas correspondem a distâncias de ligação $D_1$ , linhas pontilhadas as distâncias de ligação $D_2$ . . . . .	47
Figura 24 – Contorno da densidade de cargas do grafeno para diferentes deformações nas direções <i>armchair</i> (AA) e <i>zigzag</i> (ZZ). A cor vermelha representa menor densidade enquanto a violeta a maior densidade . . . . .	48
Figura 25 – Contorno da densidade de cargas do siliceno para diferentes deformações nas direções <i>armchair</i> (AA) e <i>zigzag</i> (ZZ). A cor vermelha representa menor densidade enquanto a violeta a maior densidade . . . . .	48
Figura 26 – Contorno da densidade de cargas do germaneno para diferentes deformações nas direções <i>armchair</i> (AA) e <i>zigzag</i> (ZZ). A cor vermelha representa menor densidade enquanto a violeta a maior densidade . . . . .	49
Figura 27 – Estrutura de bandas para o grafeno com deformações na direções <i>armchair</i> (AC) e <i>zigzag</i> (ZZ). A linha pontilhada representa o nível de Fermi . . . . .	50
Figura 28 – Estrutura de bandas para o siliceno com deformações nas direções <i>armchair</i> (AC) e <i>zigzag</i> (ZZ). A linha pontilhada representa o nível de Fermi . . . . .	51
Figura 29 – Estrutura de bandas para o germaneno com deformações nas direções <i>armchair</i> (AC) e <i>zigzag</i> (ZZ). A linha pontilhada representa o nível de Fermi . . . . .	52
Figura 30 – Número de pontos $k$ e energia de corte para o grafeno . . . . .	58
Figura 31 – Número de pontos $k$ e energia de corte para o siliceno . . . . .	58
Figura 32 – Número de pontos $k$ e energia de corte para o siliceno . . . . .	59
Figura 33 – Densidade de estados projetada para os orbitais $s$ e $p$ do grafeno com deformações na direção <i>armchair</i> (AC) e <i>zigzag</i> (ZZ). A linha pontilhada representa o nível de Fermi . . . . .	61
Figura 34 – Densidade de estados projetada para os orbitais $s$ e $p$ do siliceno com deformações na direção <i>armchair</i> (AC) e <i>zigzag</i> (ZZ). A linha pontilhada representa o nível de Fermi . . . . .	62
Figura 35 – Densidade de estados projetada para os orbitais $s$ e $p$ do siliceno com deformações na direção <i>armchair</i> (AC) e <i>zigzag</i> (ZZ). A linha pontilhada representa o nível de Fermi . . . . .	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados dos parâmetros de rede de equilíbrio( $a$ ), distância entre átomos ( $d_{X-X}$ ), ângulo de ligação ( $\theta$ ), distâncias de <i>buckling</i> ( $\Delta_z$ ) e módulo da energias de ligação ( $E_B$ ) para as estruturas hexagonais planares ( $\alpha$ ) e corrugadas ( $\beta$ ) do grafeno, siliceno e germaneno . . . . .	32
Tabela 2 – Análise populacional das cargas Löwdin para as estruturas de equilíbrio do grafeno, siliceno e germaneno . . . . .	33
Tabela 3 – Parâmetros de Lamé ( $\lambda$ ) e ( $\mu$ ), módulo de compressão ( $K$ ); razão de Poisson ( $\nu$ ) e módulo de Young ( $Y_{2D}$ ) . . . . .	36
Tabela 4 – Constantes elásticas $C_{11}$ e $C_{12}$ , módulo de <i>Bulk</i> ( $B_V$ ) e módulo de cisalhamento ( $G_V$ ) pela aproximação de Voigt, razão $G_V/B_V$ para o grafeno, siliceno e germaneno . . . . .	38
Tabela 5 – Tensão limite e deformação limite nas direções <i>armchair</i> (AC) e <i>zigzag</i> (ZZ) para o grafeno, siliceno e germaneno . . . . .	39
Tabela 6 – Análise populacional das cargas de Löwdin para o grafeno sob diferentes deformações . . . . .	41
Tabela 7 – Análise populacional das cargas de Löwdin para o siliceno sob diferentes deformações . . . . .	42
Tabela 8 – Análise populacional das cargas de Löwdin para o germaneno sob diferentes deformações . . . . .	42

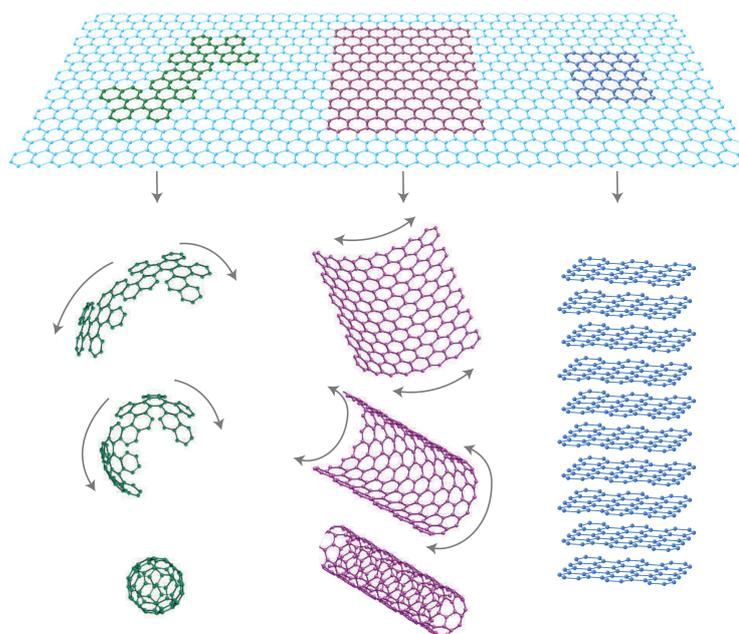
## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Elasticidade em duas dimensões</b>	<b>4</b>
1.1.1	Compressão hidrostática ou biaxial	6
1.1.2	Compressão uniaxial	8
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>10</b>
<b>2.1</b>	<b>Problema de muitos corpos</b>	<b>10</b>
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	11
<b>2.2</b>	<b>Teoria da Densidade Eletrônica</b>	<b>13</b>
2.2.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	13
2.2.2	Equações de Kohn-Sham	15
2.2.3	Funcionais de troca e correlação	18
2.2.3.1	Aproximação da densidade local - LDA	19
2.2.3.2	Aproximação do gradiente generalizado - GGA	21
<b>2.3</b>	<b>Sistemas periódicos</b>	<b>22</b>
2.3.1	Ondas Planas - PW	23
2.3.2	Amostragem do espaço recíproco	24
<b>2.4</b>	<b>Pseudopotencial</b>	<b>25</b>
2.4.1	Pseudopotenciais <i>ultrasoft</i>	26
<b>2.5</b>	<b>Código computacional</b>	<b>28</b>
2.5.1	Parâmetros computacionais	29
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>30</b>
<b>3.1</b>	<b>Estrutura de equilíbrio</b>	<b>30</b>
<b>3.2</b>	<b>Propriedades mecânicas</b>	<b>33</b>
3.2.1	Tensão e deformação limite	39
3.2.2	Efeitos de deformações na estrutura de bandas	41
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>53</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>55</b>
	<b>APÊNDICE A – PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO</b>	<b>58</b>
	<b>APÊNDICE B – DENSIDADE DE ESTADOS</b>	<b>60</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Grafeno foi primeiro material bidimensional (2D) a ser sintetizado. Sua estrutura atômica consiste em átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal e é base para entender outros alótropos a base de carbono, como mostra a figura 1. Ou seja, o grafeno é a estrutura base para sua estrutura de dimensão zero, como os fulerenos - moléculas nas quais os átomos de carbono são arranjados esfericamente. Há também os nanotubos de carbono, que podem ser entendidos como o enrolamento de folhas de grafeno ao longo de uma dada direção podendo ser tratados como objetos unidimensionais. Ou ainda o grafite, o qual consiste de folhas de grafeno empilhadas, formando uma estrutura tridimensional, acopladas por interações tipo Van der Waals (ligações fracas).

Figura 1 – Estruturas que podem ser formadas a partir do grafeno(2D) (superior): fulerenos(0D) (esquerda), nanotubos(1D) (centro) e grafite(3D) (direita)



Fonte: (GEIM; NOVOSELOV, 2010)

Por décadas, cientistas vinham estudando filmes ultra finos e coletando informações que provavam que monocamadas atômicas são praticamente impossíveis de crescer. Por exemplo, a evaporação de um filme de metal de poucos nanômetros de espessura gera descontinuidades, formando pequenas ilhas no material. Além disso, do ponto de vista teórico, uma folha isolada de um material deveria ser termodinamicamente instável. Isto porquê em uma rede cristalina contribuições devido a flutuações térmicas em baixas dimensões deveriam levar a movimentações dos átomos. Estes se aglutinariam formando aglomerados ou *clusters* para uma temperatura finita. Entretanto, Geim, Novoselov e colaboradores através da esfoliação do grafite conseguiram (NOVOSELOV et al., 2004) sintetizar o grafeno em 2004, sendo agraciados com o prêmio Nobel de física em 2010.

Qualquer método para obtenção do grafeno inicia com o material (grafite) na sua estrutura tridimensional(3D) ao invés do crescimento na forma bidimensional. Como o grafite é um material 3D formado por camadas de grafeno ligados por interações do tipo Van der Waals, o método mais simples de obter uma folha de grafeno é através da esfoliação em planos individuais. Esse método foi usado pelo grupo de pesquisas em Manchester para isolar o cristal 2D a partir de sua forma 3D.

A importância do grafeno está na suas propriedades eletrônicas. No grafeno temos a banda de valência tocando a banda de condução nos pontos  $K$  e  $K'$  da zona de Brillouin. Os orbitais  $p_z$ , perpendiculares ao plano, dos átomos de carbono se hibridizam para formar as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$ , conforme mostra a figura 3. Estas bandas  $\pi$  e  $\pi^*$ , tocam-se nos pontos  $K$  e  $K'$  formando, assim, um material com *gap* zero e dispersão linear de bandas (LECTURE; NOVOSELOV, 2010). Além do mais, o grafeno apresenta outras propriedades de extremo interesse. Em termos de transporte eletrônico, pode sustentar densidades de corrente seis ordens de magnitude a mais do que o cobre. Também apresenta alta condutividade térmica. Tais propriedades geram um enorme interesse para aplicações eletrônicas, como por exemplo portas lógicas para eletrônicos de rádio frequência, sensores e eletrodos transparentes para telas e células solares (CADELANO, 2011).

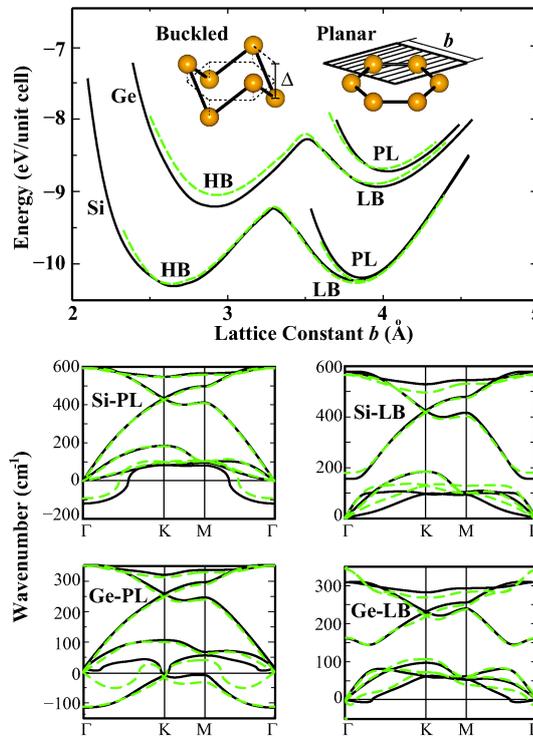
Estas excepcionais propriedades fazem com que o grafeno seja muito estudado e muita física nova é extraída tendo o grafeno como um material teste para a ampliação do nosso conhecimento. Porém o *gap* zero apresentado no grafeno é um problema para sua aplicação em materiais optoeletrônicos. Para tais aplicações outros materiais 2D com propriedades complementares seriam requeridos. Recentes progressos no crescimento, caracterização e entendimento das propriedades físicas obtidas com o grafeno, tem sido aplicadas a outros materiais 2D, tais como h-BN, TMDs<sup>1</sup> e as heteroestruturas com interações tipo Van der Waals

A possibilidade do crescimento de monocamadas de outros elementos do grupo IV, tais como o silício (Si) e o germânio (Ge) tem atraído grande interesse pela comunidade científica. Análogo ao grafeno, tanto o siliceno como o germaneno consistem em uma rede hexagonal de átomos de silício ou germânio. Estes são naturalmente candidato para a nanotecnologia, devido a compatibilidade e integração com a tecnologia a base do silício e germânio já existente. Ao contrário do grafeno, que se apresenta em forma planar devido sua hibridização  $sp^2$ , o siliceno e o germaneno são preditos em sua forma corrugada (*buckled*), conforme mostra a figura 2. A origem do *buckling* nas estruturas 2D do silício e germânio está relacionada com a maior distância entre as ligações entre os átomos de  $Si - Si$  e  $Ge - Ge$  comparadas com as ligações entre os átomos de  $C - C$  no grafeno. O *buckling* entre os átomos de Si e Ge surgem devido a sobreposição dos orbitais e resulta em uma hibridização mista entre  $sp^2/sp^3$  (CAHANGIROV et al., 2009)

De modo análogo ao grafeno, siliceno e germaneno apresentam caráter de semicondutor com *gap* zero e dispersão linear nos do pontos  $K$  e  $K'$ . Ou seja, as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  se tocam

<sup>1</sup> do inglês, *Transition metal dichalcogenides* - todos aqueles que apresentam a forma  $MX_2$ , com  $M$  sendo um metal de transição e  $X$  um calcogênio

Figura 2 – Superior: Energia em função rede bidimensional hexagonal do Si e Ge. Inferior: Dispersão de frequência de fônons. Na figura HB, LB e PL são abreviações para alto *buckling*, baixo *buckling* e planar



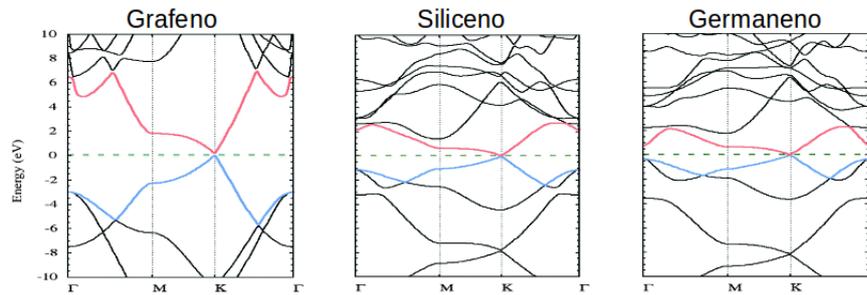
Fonte: (CAHANGIROV et al., 2009)

no nível de Fermi formando o famoso cone de Dirac, como pode ser visto na figura 3, em torno do ponto  $K$  na zona de Brillouin (ZB). Essa característica linear na dispersão indica que o transporte eletrônico nas estruturas se comporta como férmions de massa nula e apresentam velocidade de Fermi na ordem de  $10^6 \text{ m/s}$ , no regime balístico. Porém, de acordo com outras referências citadas por Rupp (RUPP, 2015) o siliceno e germaneno apresentam um acoplamento spin-órbita<sup>2</sup> maior em comparação com o grafeno e faz com que estes materiais gerem uma maior aplicabilidade na indústria eletrônica, considerando o spin dos portadores como uma propriedade física manipulável.

As propriedades do grafeno e as estruturas análogas para o Si e Ge vão além. Lee e colaboradores (LEE et al., 2008) mensuraram as propriedades mecânicas de uma monocamada de grafeno demonstrando que o grafeno é o material mais rígido conhecido, onde seu módulo de Young alcança valores de 1TPa. Para utilização dos compostos acima descritos em dispositivos eletrônicos, o entendimento de suas propriedades mecânicas e como as deformações afetam as propriedades das monocamadas é essencial. Apesar de não existir experimentos capazes de

<sup>2</sup> Para o grafeno o *gap* de energia é de  $1,30 \mu\text{eV}$ , siliceno o *gap* de energia é de  $1,55 \text{ meV}$ , germaneno o *gap* de energia é de  $23,90 \text{ meV}$

Figura 3 – Estrutura de bandas para o grafeno, siliceno e germaneno. Em azul temos a banda  $\pi$  e em vermelho a banda  $\pi^*$  tocando-se no ponto  $K$  de alta simetria da ZB



Fonte: adaptado de (MIRÓ et al., 2014)

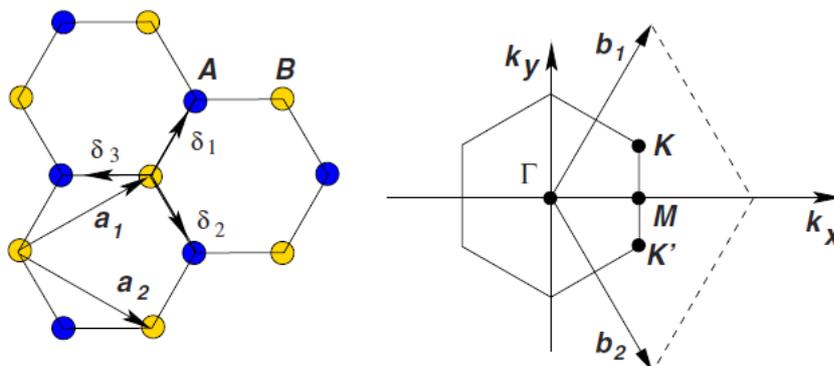
medir as propriedades mecânicas de siliceno e germaneno, o comportamento pode ser simulado com métodos teóricos e computacionais - como cálculos de primeiros princípios. Assim, se tais estruturas forem usadas para integração de dispositivos optoeletrônicos, entender suas propriedades mecânicas e como essas afetam as propriedades eletrônicas assume um papel fundamental.

Para entender como essas grandezas são definidas e como aparecem no estudo de propriedades mecânicas, faremos uma breve revisão dos conceitos básicos da teoria da elasticidade em materiais bidimensionais.

## 1.1 ELASTICIDADE EM DUAS DIMENSÕES

Para descrever a estrutura dos materiais bidimensionais arranjados em uma rede hexagonal, consideremos a célula unitária mínima que é formada por dois átomos (A e B), conforme representado na figura 4.

Figura 4 – À esquerda temos a estrutura cristalográfica do grafeno com seus vetores de rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  e os vetores  $\vec{\delta}_i$  dos três primeiros destes vizinhos na célula primitiva. À direita temos a primeira zona de Brillouin com os vetores da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$



Fonte: (NETO et al., 2009)

Os vetores de rede no espaço real podem ser escritos da forma

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{i}, \frac{a}{2}\hat{j} \right) \quad \vec{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{i}, -\frac{a}{2}\hat{j} \right) \quad (1.1)$$

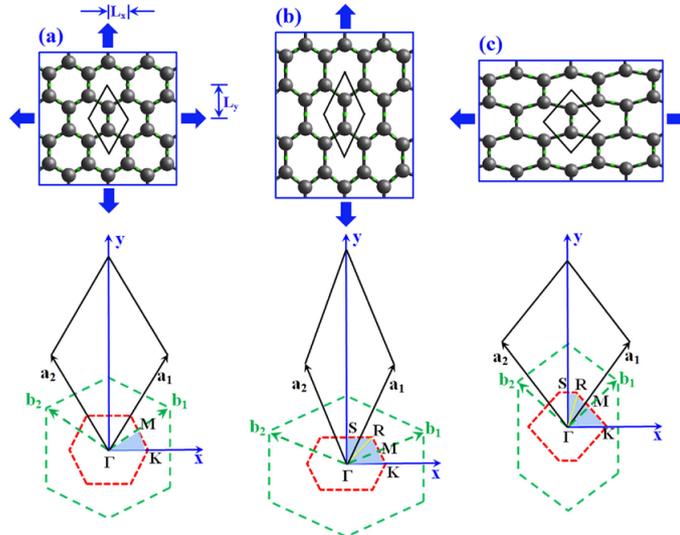
sendo o  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = d_{X-X}\sqrt{3}$  e  $d_{X-X}$  a distância entre os átomos vizinhos na rede. Para as estruturas do grupo IV que se formam em rede hexagonal, existem dois átomos (A e B) não equivalentes separados pela distância  $d_{X-X}$ , ao longo das direções de  $\delta_i$ . Outra forma de ver a rede hexagonal é como sendo duas sub-redes triangulares diferentes, onde uma contém o átomo do tipo A e a outra contendo o átomos do tipo B, que estão deslocadas uma em relação a outra.

Usando os vetores de rede no espaço real, podemos escrever os vetores de rede no espaço recíproco, expressos por

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{i}, \frac{2\pi}{a}\hat{j} \right) \quad \vec{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{i}, -\frac{2\pi}{a}\hat{j} \right) \quad (1.2)$$

Para materiais 2D do grupo IV, as bandas se tocam em seis pontos  $K$  na zona de Brillouin formando os pontos de Dirac e responsáveis pela dispersão linear. Devido a sua simetria esses pontos podem ser reduzidos a um par  $K$  e  $K'$  independentes entre si. Contudo sob deformações, pode haver uma quebra de simetria, tanto no espaço real como no espaço recíproco, como mostra a figura 5. Com isso, devem haver consequências nas propriedades eletrônicas destes materiais.

Figura 5 – (a) Rede hexagonal sob deformação biaxial. (b) Rede hexagonal sob deformação uniaxial na direção  $y$  e (c) Rede hexagonal sob deformação uniaxial na direção  $x$



Fonte: (KUNDALWAL et al., 2017)

Quando um material 2D isotrópico está submetido a ação de forças externas e como consequência deformados, podemos aproximar a expressão para a energia livre (LANDAU; LIFSHITZ, 1986) como sendo

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\lambda\varepsilon_{jj}^2 + \mu\varepsilon_{jk}\varepsilon_{kj} \quad (1.3)$$

onde  $F_0$  é a energia livre do material sem deformação,  $\varepsilon_{jk}$  é tensor de *strain*,  $\lambda$  e  $\mu$  são os coeficientes de Lamé. Os coeficientes de Lamé caracterizam totalmente a resposta elástica do material descrevendo o módulo de Young, módulo de cisalhamento, razão de Poisson e módulo de Bulk.

Por outro lado, o tensor de *stress*  $\sigma_{jk}$  pode ser relacionado com tensor de *strain* através da relação termodinâmica, tal que

$$\sigma_{jk} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{jk}} \quad (1.4)$$

$$\sigma_{jk} = \lambda \varepsilon_{jj} \frac{\partial \varepsilon_{jj}}{\partial \varepsilon_{jk}} + 2\mu \varepsilon_{kk} \quad (1.5)$$

ou em termos da delta de Dirac:

$$\sigma_{jk} = \lambda \delta_{jk} \varepsilon_{jj} + 2\mu \varepsilon_{kk} \quad (1.6)$$

em que o somatório segue a convenção usual, ou seja, soma sobre todos os índices repetidos. Para materiais 2D, há apenas duas direções ( $x$  e  $y$ ), com isso o tensor de *stress* sobre o material se torna

$$\sigma_{xx} = \lambda(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + 2\mu \varepsilon_{xx} \quad (1.7)$$

$$\sigma_{yy} = \lambda(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + 2\mu \varepsilon_{yy} \quad (1.8)$$

$$\sigma_{xy} = 2\mu \varepsilon_{xy} \quad (1.9)$$

Considerando regiões onde a lei de Hooke é válida, podemos inverter a equação e encontrar uma relação para o tensor de *strain*, dada por

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{2\mu} \left[ \sigma_{xx} - \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right] \quad (1.10)$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{1}{2\mu} \left[ \sigma_{yy} - \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right] \quad (1.11)$$

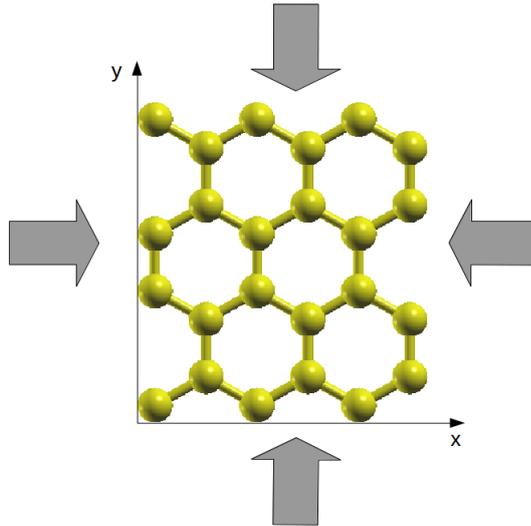
$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2\mu} \sigma_{xy} \quad (1.12)$$

### 1.1.1 Compressão hidrostática ou biaxial

Uma compressão hidrostática ou biaxial é aquela em que o plano é uniformemente pressionado em ambas direções, conforme a figura (6). Para este caso, temos

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -P \quad (1.13)$$

Figura 6 – Representação de uma compressão hidrostática em uma supercélula retangular



Fonte: Elaborado pelo autor

$$\sigma_{xy} = 0 \quad (1.14)$$

em que  $P$  é a pressão em duas dimensões dada em força por unidade de comprimento. Assim, as equações (1.10), (1.11) (1.12) tomam a forma

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{1}{2\mu} \left[ -P + \frac{P\lambda}{2(\lambda + \mu)} \right] \quad (1.15)$$

$$\varepsilon_{xy} = 0 \quad (1.16)$$

Em 2D, pode-se definir o módulo de compressão ( $K$ ) como:

$$K \equiv -\frac{\Delta P}{\Delta s/s} \quad (1.17)$$

em que  $s$  corresponde a área da superfície e  $\Delta P$  a variação de pressão. Tomando a área da supercélula como sendo  $s = xy$ , um elemento infinitesimal de área é dado por

$$ds = ydx + xdy \quad (1.18)$$

dividindo ambos os lados da expressão por  $s$

$$\frac{ds}{s} = \frac{dx}{x} + \frac{dy}{y} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} \quad (1.19)$$

Voltando para a equação do módulo de compressão e substituindo os valores encontrados para  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$  obtemos

$$K = \lambda + \mu \quad (1.20)$$

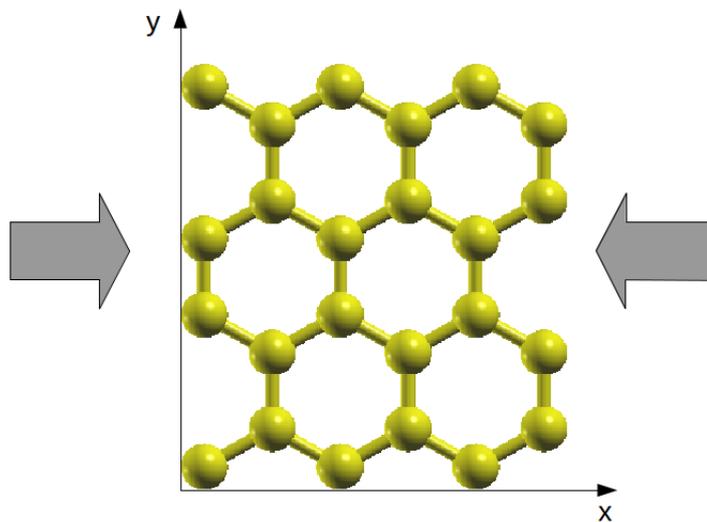
Além disso, a compressibilidade  $\kappa$  é definida como o inverso do módulo de compressão. Deste modo, em termos dos coeficientes de Lamé temos

$$\kappa = \frac{1}{\lambda + \mu} \quad (1.21)$$

### 1.1.2 Compressão uniaxial

Para uma compressão uniaxial, o material é comprimido em apenas uma das direções, conforme representando na figura (7).

Figura 7 – Representação de uma compressão uniaxial em supercélula retangular



Fonte: Elaborado pelo autor

Nesse caso, a compressão ocorre ao longo da direção  $x$ . Assim temos:

$$\sigma_{xx} = -P \quad (1.22)$$

$$\sigma_{yy} = \sigma_{xy} = 0 \quad (1.23)$$

consequentemente as equações (1.7) e (1.8) seguem:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{2\mu} \left[ -P + \frac{P\lambda}{2(\lambda + \mu)} \right] \quad (1.24)$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{1}{2\mu} \left[ \frac{P\lambda}{2(\lambda + \mu)} \right] \quad (1.25)$$

No caso de uma compressão uniaxial, dois parâmetros importantes surgem: razão de Poisson ( $\nu$ ) e módulo de Young ( $Y$ ). Para um compressão na direção  $x$  da supercélula, a razão de Poisson pode ser obtida através da relação

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}} \quad (1.26)$$

substituindo os valores, obtemos a razão de Poisson em termos dos coeficientes de Lamé

$$\nu = \frac{\lambda}{2\mu + \lambda} \quad (1.27)$$

Por outro lado, o módulo de Young em duas dimensões pode ser definido como a razão do *stress* (tensão) pelo *strain* (deformação) aplicado na folha. Ou seja,

$$Y_{2D} = \frac{\sigma_{xx}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{-P}{\varepsilon_{xx}} \quad (1.28)$$

em termos dos coeficientes de Lamé obtemos

$$Y_{2D} = \frac{2\mu(2\mu + 2\lambda)}{2\mu + \lambda} \quad (1.29)$$

Todos estes dados podem ser extraídos de cálculos de primeiros princípios ou mesmo parametrizados. Entretanto, cálculos que envolvem a parametrização são menos confiáveis. Os cálculos de primeiros princípios não utilizam-se de parâmetros e dependendo do tipo de metodologia são altamente confiáveis. Podem ser utilizados para prever resultados experimentais cujas medidas são muito mais difíceis de serem realizados (comparando com esses cálculos) e a um custo muito mais elevado.

A seguir descrevemos a metodologia utilizada para simular estas grandezas. Esta metodologia será também utilizada para prever as propriedades eletrônicas destes materiais (grafeno, siliceno e germaneno) sob ação de forças e pressões extremas.

## 2 METODOLOGIA

O tratamento de sistemas físicos do ponto de vista atômico foi possível com surgimento da mecânica quântica no início do século XX. Com isso, a ciência dos materiais ganhou um novo desafio: explicar as propriedades físicas e químicas da matéria usando informações dos átomos que a constituem. Entretanto, não há uma solução exata para o caso multieletrônico, o que nos leva a vários métodos aproximativos para abordar um sistema de grande complexidade.

Neste capítulo será feita uma descrição de como a equação de Schrödinger pode ser resolvida para um sistema de muitos elétrons através de cálculos de primeiros princípios.

### 2.1 PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

Pela formulação da mecânica quântica, o estudo de sistemas atômicos de elétrons e núcleos interagentes são descritos pela função de onda. Ou seja, aplicando-se o operador Hamiltoniano na função de onda, é possível descrever o comportamento quântico do sistema. Para uma aproximação não relativística, a função de onda descrita pela equação de Schrödinger para um sistema formado com  $N$  elétrons e  $M$  núcleos é dado por

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi \quad (2.1)$$

sendo o operador Hamiltoniano do sistema escrito como

$$H = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (2.2)$$

ou, explicitando o Hamiltoniano em termo de suas contribuições, temos

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.3)$$

na equação acima foi utilizado unidades atômicas, onde o quadrado da carga do elétron ( $e^2$ ), a constante de Planck ( $\hbar$ ) e a massa não relativística do elétron ( $m_e$ ) são iguais a unidade. Além disso,  $Z_{A,B}$  e  $M_{A,B}$  representam a carga nuclear e a massa do núcleo, respectivamente. O primeiro termo da equação corresponde ao operador energia cinética dos elétrons do sistema enquanto o segundo termo é a energia cinética dos núcleos. Os últimos três termos representam o operador energia potencial: o terceiro termo se refere a interação elétron-núcleo, o quarto termo corresponde a interação elétron-elétron e por fim, o último termo é referente a interação núcleo-núcleo.

Dado que o Hamiltoniano é independente do tempo, podemos escrever a função de onda como o produto de duas outras funções, uma dependente do tempo e outra dependendo das coordenadas dos elétron e núcleos. Assim temos,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \phi(\vec{r}, \vec{R}) \mathcal{T}(t) \quad (2.4)$$

substituindo (2.4) em (2.1), obtemos

$$H\phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.5)$$

$$i\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial t} = E\mathcal{T}(t) \quad (2.6)$$

onde  $E$  a energia total do sistema. A equação (2.6) tem solução geral da forma

$$\mathcal{T}(t) = A \exp(-iEt) \quad (2.7)$$

Tendo resolvido o problema da equação (2.6), falta-nos saber a solução da equação (2.5), também chamada de equação de Schrödinger independente do tempo. Entretanto, o Hamiltoniano expresso pela equação de Schrödinger independente do tempo apresenta características de muitos corpos devido a interação Columbiana entre elétron-núcleo ( $V_{e-n}$ ) que acopla o movimento eletrônico com o nuclear. Assim, a solução da equação (2.5) não apresenta solução analítica, exceto para sistemas hidrogenoides.

Portanto, para tratar desse problema precisamos de algumas aproximações. A primeira delas é a aproximação de Born-Oppenheimer ou também conhecida como aproximação adiabática.

### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) consiste em desacoplar os movimentos eletrônicos dos nucleares. Para isso, usa-se o fato dos núcleos serem mais massivos do que os elétrons e assim movimentam-se mais lentamente. Ou seja, considera-se que a cada instante do movimento nuclear os elétrons estarão sempre em seu estado de mais baixa energia. Em outras palavras, os elétrons, sendo mais leves que os núcleos, se adéquam instantaneamente as novas configurações assumidas pelos núcleos. Desta forma, podemos escrever a função de onda espacial em termos do produto de outras duas funções: em relação as coordenadas eletrônicas  $\psi(\vec{r})$  e em relação as coordenadas nucleares  $\Omega(\vec{R})$ , ou seja

$$\phi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r})\Omega(\vec{R}) \quad (2.8)$$

substituindo em (2.5), temos

$$H\psi(\vec{r})\Omega(\vec{R}) = E\psi(\vec{r})\Omega(\vec{R}) \quad (2.9)$$

Como a aproximação de Born-Oppenheimer assume que os núcleos estão parados em relação aos elétrons, resolve-se o problema eletrônico  $\psi(\vec{x})$  tomando o termo de interação núcleo-núcleo como uma constante e despreza-se a energia cinética nuclear. Vale ressaltar que a função  $\Omega(\vec{R})$  é constante em relação as coordenadas eletrônicas, visto que estão fixas. A separação da parte eletrônica com a nuclear fica

$$H_e\psi(\vec{r}) = E_e\psi(\vec{r}) \quad (2.10)$$

$$H_n \Omega(\vec{R}) = E_n \Omega(\vec{R}) \quad (2.11)$$

em que  $H_e$  é o Hamiltoniano eletrônico e  $E_e$  são as autoenergias eletrônicas, enquanto  $H_n$  é o Hamiltoniano nuclear e  $E_n$  são as autoenergias nucleares.

Para o problema eletrônico, as coordenadas nucleares são tomadas como parâmetros e com isso temos que a energia cinética dos núcleos ( $T_n$ ) e o potencial de interação núcleo-núcleo ( $V_{n-n}$ ) são constantes. O Hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como

$$H_e = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (2.12)$$

com isso, resolve-se o problema eletrônico e determina-se a função de onda eletrônica  $\psi(\vec{r})$  e a energia eletrônica  $E_e$ , com as posições nucleares fixas em uma configuração de equilíbrio. O problema nuclear pode, a princípio, ser resolvido de maneira clássica onde toma-se o referencial do centro de massa e escrevendo a função de onda  $\Omega(\vec{R})$  em termos vibracionais, rotacional e translacionais. Ou seja, para o tratamento nuclear, em geral, usa-se os métodos de dinâmica molecular, que podem envolver aproximações clássicas ou quânticas. A solução da parte nuclear é de extrema importância se desejarmos descrever corretamente as interações nucleares: por exemplo, se desejarmos obter o espectro vibracional (fônons). No nosso trabalho a princípio não estaremos interessados nestas propriedades. Assim a parte nuclear não será explicitamente resolvida.

A aproximação de Born-Oppenheimer tem como consequência a separação da equação de Schrödinger em uma equação para o movimento eletrônico (2.10) e uma equação para o movimento nuclear (2.11), assim a descrição dos elétrons e dos núcleos podem ser feitas separadamente. Entretanto, esta não é a única aproximação a ser utilizada. O problema eletrônico não apresenta solução analítica<sup>1</sup> devido ao termo de interação elétron-elétron.

A solução da equação (2.10) necessita de mais aproximações. As metodologias empregadas podem ser classificadas em: (i) aproximações baseadas na função de onda, com os métodos de Hartree e Hartree-Fock (HF) e (ii) aproximações que tem como variável fundamental a densidade eletrônica.

A aproximação de HF considera que a função de onda eletrônica pode ser expressa como o um determinante dos orbitais de partícula única (determinante de Slater). Porém, o método HF despreza a correlação entre os elétrons e correções ao método, também chamados de métodos pós Hartree-Fock, costumam ser onerosos computacionalmente (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001). O outro caminho é o uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), método usado neste trabalho, e comumente usada no tratamento de sistema moleculares cristalinos.

<sup>1</sup> Exceto para problemas que o número de elétrons seja igual a unidade

## 2.2 TEORIA DA DENSIDADE ELETRÔNICA

O conceito de funcional da densidade para energia surgiu como base de trabalhos prévios do modelo de Thomas-Fermi (TF) e foram base para o posterior desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT <sup>2</sup>). A ideia básica do método de TF consiste em considerar a energia total do sistema como um funcional da densidade eletrônica.

A base da ideia do método de TF está no fato da energia total do sistema ser escrita como a soma de três termos: (i) energia cinética (ii) energia potencial de fontes externas (por exemplo os núcleos) e (iii) energia de interação clássica de Hartree. Como as duas últimas podem ser expressas em termos da densidade eletrônica, basta apenas escrever a energia cinética em termos da densidade. Para isso, utiliza-se o modelo de gás de elétrons livres, onde a energia cinética é escrita em termos da densidade.

Contudo, a formulação de TF acaba sendo imprecisa devido a abordagem para a energia cinética<sup>3</sup>. Cabe ressaltar que a energia cinética do sistema é uma porção considerável da energia total. Além disso, o método de TF não é capaz de descrever estados ligados pois sua descrição das interações elétron-elétron é feita de maneira simplificada e não leva em consideração efeitos de troca e correlação.

Com os trabalhos de Hohenberg e Kohn (HONENBERG; KOHN, 1964) e Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) houve o estabelecimento da DFT. A ideia básica por trás da DFT consiste no fato de que a energia eletrônica do sistema pode ser escrita em termos de densidade eletrônica ( $\rho$ ). Para um sistema de  $n$  elétrons,  $\rho(\vec{r})$  corresponde a densidade de encontrar o elétron em um dado ponto  $\vec{r}$  no espaço. Com isso, a energia eletrônica é dita como sendo um funcional da densidade e eletrônica e será denotada por  $E[\rho]$ . A DFT se baseia em dois teoremas expostos e demonstrados por Hohenberg e Kohn, posteriormente tornado prático através do método auto-consistente de Kohn e Sham.

### 2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A DFT se baseia em dois teoremas expostos e demonstrados por Hohenberg e Kohn, posteriormente tornado prático através do método auto-consistente de Kohn e Sham. Hohenberg e Kohn mostraram que obtendo-se a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, obtém-se a energia do estado fundamental de maneira exata. Os teoremas são os seguintes:

**Teorema 1 (A densidade como variável básica)** *A densidade eletrônica do estado fundamental*

<sup>2</sup> Do inglês, *Density Functional Theory*

<sup>3</sup> A energia cinética dos elétrons é aproximada pela energia cinética de um gás de elétrons homogêneo, ou seja:

$$T_e^{TF} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r} \quad (2.13)$$

$\rho(\vec{r})$  é uma função unívoca do potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , a menos de uma constante aditiva.

Para demonstrar esse teorema, vamos considerar que existam dois potenciais externos  $V(\vec{r})$  e  $V'(\vec{r})$ , diferentes por uma constante e que levem a uma mesma densidade do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$ . Cada um desses potenciais define um Hamiltoniano,  $H$  e  $H'$ , que possuem estados fundamentais representados por  $\psi$  e  $\psi'$ , com energias do estado fundamental  $E_0$  e  $E'_0$  - respectivamente. Com isso temos

$$E_0 = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.14)$$

$$E_0 < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle \quad (2.15)$$

$$E_0 < E'_0 + \int \psi'^*(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] \psi'(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.16)$$

Por outro lado, temos que

$$E'_0 = \langle \psi' | H | \psi' \rangle \quad (2.17)$$

$$E'_0 < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H' - H | \psi \rangle \quad (2.18)$$

$$E'_0 < E_0 + \int \psi^*(\vec{r}) [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.19)$$

Somando a equação (2.16) com (2.19), temos

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.20)$$

o que é um absurdo. Portanto, dois potenciais diferentes levam, necessariamente, a densidades diferentes.

Com isso, podemos determinar todas as propriedades do estado fundamental de um sistema conhecendo a densidade eletrônica do estado fundamental. Contudo, é necessário que tal densidade seja a do estado fundamental. Para resolver esse problema, o segundo teorema diz que

**Teorema 2 (O princípio variacional)** *A energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  correta.*

Para um sistema de  $N$  partículas o funcional de energia é expresso por

$$E_V[\rho] = \langle \psi | T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{ext}[\rho] | \psi \rangle \quad (2.21)$$

$$E_V[\rho] = \langle \psi | T[\rho] + V_{e-e}[\rho] | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext}[\rho] | \psi \rangle \quad (2.22)$$

$$E_V[\rho] = F_{HK} + \langle \psi | V_{ext}[\rho] | \psi \rangle \quad (2.23)$$

$$E_V[\rho] = F_{HK} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.24)$$

onde  $F_{HK} = T[\rho] + V_{e-e}[\rho]$  é o funcional de Hohenberg e Kohn composto pelo termo da energia cinética  $T[\rho]$  e o termo da energia potencial de interação elétron-elétron  $V_{e-e}[\rho]$ . O termo dado pela integral representa a contribuição do potencial externo.

Havendo dois potenciais externos diferentes  $v(\vec{r})$  e  $v'(\vec{r})$  como estados fundamentais descritos por  $\psi$  e  $\psi'$ , temos os funcionais da energia  $E_V[\psi]$  e  $E_{V'}[\psi']$  tal que

$$E_V[\psi'] > E_V[\psi] \quad (2.25)$$

$$E_V[\psi'] = F_{HK}[\rho'] + \int v(\vec{r})\rho'(\vec{r})d\vec{r} > F_{HK}[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} = E_V[\psi] \quad (2.26)$$

ou seja, a densidade  $\rho'(\vec{r})$  não é a densidade do estado fundamental para o potencial  $v(\vec{r})$ . Assim,  $E_V[\psi']$  não é um mínimo de energia, visto que  $E_V[\psi'] > E_V[\psi]$ .

O segundo teorema nos diz que a energia calculada para qualquer densidade  $\rho$  que não seja a densidade do estado fundamental sempre será maior que a energia do estado fundamental. Através de um processo de minimização para a energia em função da densidade eletrônica, apenas a verdade densidade eletrônica será encontrada como um mínimo para a energia. Além disso, a densidade eletrônica está sujeita ao vínculo de conservação do número de partículas do sistema, de tal modo que

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (2.27)$$

sendo  $N$  o número total de elétrons do sistema.

## 2.2.2 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg e Kohn deram fundamentação a DFT, embora não forneçam informação de como encontrar o funcional que gera a energia total do estado fundamental a partir da densidade eletrônica. Para isso, em 1965, Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) formularam um esquema prático para obter a densidade eletrônica do estado fundamental.

Kohn e Sham (KS) propuseram uma maneira de resolver o problema de elétrons interagentes. No modelo de KS a energia cinética  $T[\rho]$  é dividida em duas partes: energia cinética de um gás de partículas não-interagentes  $T_s[\rho]$ ; energia de correlação dinâmica  $V_c[\rho]$  (a qual fará parte da energia de correlação  $E_c[\rho]$ ). Além disso, reescrevemos o potencial de interação elétron-elétron,  $V_{e-e}[\rho]$ , como sendo a soma entre as interação Coulombiana entre elétrons  $V_H[\rho]$  - também chamada de potencial eletrostático de Hartree, e as interações de troca  $V_x[\rho]$  contidos em  $V_{e-e}[\rho]$ .

Com isso, conseguimos reescrever o funcional em termos do modelo de KS, de modo que

$$F_{KS}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (2.28)$$

onde  $V_{xc}[\rho] = V_c[\rho] + V_x[\rho]$  é denominado de funcional energia de troca e correlação, o qual incorpora os efeitos de troca, correlação e os efeitos de correlação da energia cinética de um sistema interagente com densidade  $\rho(\vec{r})$ .

Considerando um potencial externo  $V_{ext}[\rho]$ , a energia total do sistema pode ser reescrita como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.29)$$

explicitando o potencial de Hartree  $V_H[\rho]$  e rearranjando os termos, temos

$$E[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (2.30)$$

Cabe ressaltar que o funcional expresso por (2.30) não corresponde a verdadeira energia eletrônica do sistema. O motivo para isso ocorre do fato de que  $T_s[\rho]$  é a energia cinética associada a um sistema de elétrons não interagentes. Além disso, o funcional de troca e correlação  $V_{xc}[\rho]$  é o termo mais complexo da equação (2.30). Nele está contido todas as contribuições a energia total que não estão incluídas nos demais termos. Deste modo, o funcional  $V_{xc}[\rho]$  é o termo desconhecido e incorpora toda a dificuldade ao problema de muitas partículas e não existe uma expressão exata em termos da densidade eletrônica para este termo.

Para determinar a densidade eletrônica do estado fundamental, devemos minimizar o funcional da energia expresso em (2.30) sujeito ao vínculo de conservação do número de partículas. No processo de minimização do funcional com um vínculo é conveniente utilizar o método dos multiplicadores de Lagrange, no qual o vínculo representado de tal forma que seja zero quando satisfeito.

Multiplicando a equação de vínculo por uma constante indeterminada  $\mu$  e adicionando o produto ao funcional a ser minimizado, temos então como mínimo para esta expressão

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.31)$$

sendo o multiplicador de Lagrange  $\mu$  interpretado como o potencial químico do sistema. Fazendo a minimização e usando as propriedades da derivação funcional<sup>4</sup> temos

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \left\{ \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T_s[\rho] + V_{xc}[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.35)$$

4

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} \left( \int g[f]dx \right) = \frac{\delta g[f]}{\delta f(x)} \quad (2.32)$$

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} \left( \int g[f]f(x)dx \right) = \frac{\delta g[f]}{\delta f(x)} f(x) + g[f(x)] \quad (2.33)$$

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} \left( \frac{1}{2} \iint g(x, x')f(x)f(x')dx dx' \right) = \int g(x, x')f(x')dx' \quad (2.34)$$

$$\left\{ \frac{\delta T_s[\rho_0]}{\delta \rho_0} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_0] - \mu \right\} = 0 \quad (2.36)$$

onde

$$v_{xc}[\rho_0] \equiv \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} \quad (2.37)$$

é o potencial de troca e correlação. Podemos definir ainda o potencial efetivo de KS como

$$v_{KS} \equiv v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_0] \quad (2.38)$$

esse potencial corresponde a um sistema de partículas não interagentes que se movem com um energia potencial efetivo de KS. Logo para a expressão (??) fica da forma

$$\frac{\delta T_s[\rho_0]}{\delta \rho_0} + v_{KS}(\vec{r}) - \mu = 0 \quad (2.39)$$

Escrever o potencial  $v_{KS}$  implica que a densidade exata do estado fundamental de um sistema de  $N$  elétrons pode ser obtido por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (2.40)$$

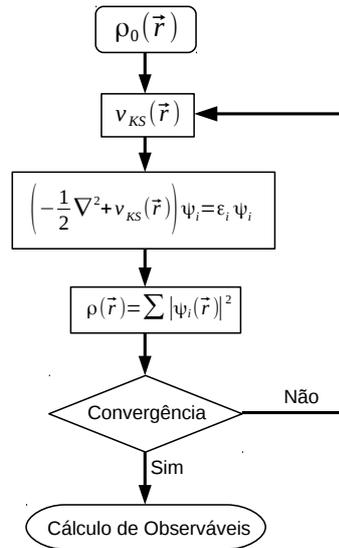
desde que  $\psi_i$  corresponda ao conjunto das  $N$  soluções de energia mais baixa da equação de uma partícula:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS} \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.41)$$

As equações (2.38), (2.40) e (2.41) constituem as equações de KS. As funções  $\psi_i$  são os orbitais de KS e as energias  $\varepsilon_i$  são os autovalores de KS. O procedimento para a resolução das equações de KS é auto-consistente e envolve os seguintes passos:

1. Proposta de uma densidade inicial  $\rho_0(\vec{r})$ ;
2. Construção do potencial efetivo  $v_{KS}$ ;
3. Determinação dos orbitais de KS com a resolução da equação (2.41);
4. Cálculo de uma nova densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ ;
5. Comparação entre a nova densidade  $\rho(\vec{r})$  e a densidade no passo anterior  $\rho_0(\vec{r})$  através de um critério de convergência pré estabelecido;
6. Se satisfeito o critério, tem-se a densidade procurado, senão o ciclo recomeça com a utilização de uma mistura entre as duas densidade para formar a densidade a ser usada no próximo passo.

Figura 8 – Modelo autoconsistente usado na DFT pelo método de KS



Fonte: Elaborado pelo autor

Um esquema do processo auto-consistente pode ser visto na figura 8.

Após obtida a densidade eletrônica do estado fundamental através do processo auto-consistente, a energia total do sistema no seu estado fundamental pode ser obtida via expressão 2.30. Entretanto, o funcional da energia não pode ser escrito unicamente como a soma dos autovalores de  $\varepsilon_i$ , de modo que estes - diferentemente das autofunções - não têm qualquer significado físico, exceto o autovalor do estado eletrônico mais alto ocupado que corresponde a energia de ionização (SANTOS, 2011). Para obter o funcional de energia correto alguns termos precisam ser subtraídos. Desse modo, a energia total do estado fundamental é dado por

$$E[\rho_0] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int v_{xc}[\rho_0]\rho_0(\vec{r})d\vec{r} + V_{xc}[\rho_0] \quad (2.42)$$

As equações de KS mostram como podemos substituir o problema de muitos corpos por um problema mais simples de uma única partícula e determinar a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes. Apesar da teoria do funcional da densidade ser uma abordagem exata, encontra-se complicações na representação do potencial efetivo a ser utilizado nas equações de KS. Para resolver esse problema precisamos encontrar de forma adequada o funcional de energia de troca e correlação  $V_{xc}[\rho_0]$ .

### 2.2.3 Funcionais de troca e correlação

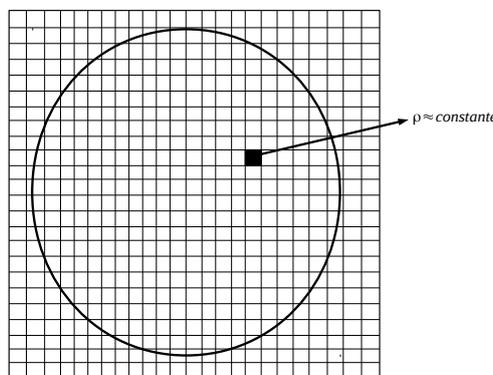
Na descrição de KS, toda a complicação gerada pela interação entre elétrons é separada da parte não interagente do problema e localiza-se no termo de troca e correlação. Entretanto, a

forma exata desse funcional não é conhecida de modo que se faz uso de aproximações. Dentro as mais utilizadas temos a Densidade Local (LDA <sup>5</sup>) e do Gradiente Generalizado (GGA <sup>6</sup>).

### 2.2.3.1 Aproximação da densidade local - LDA

A primeira aproximação para o funcional de troca e correlação foi a aproximação da densidade local(LDA). Na aproximação LDA a ideia era de que em cada ponto a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  corresponderia a densidade eletrônica de um gás homogêneo de elétrons interagentes, como representado na figura 9. Ou seja, pode-se pensar que o sistema de interesse é dividido em pequenos volumes infinitesimais, de modo que, sobre cada um desses volumes a densidade de partículas possa ser considerada constante. A contribuição de cada um desses volumes para a energia de troca e correlação é igual a energia de troca e correlação de um volume idêntico preenchido por um gás homogêneo de elétrons com a mesma densidade do sistema original. O modelo consideraria elétrons interagentes com repulsão Coulombiana mas como uma densidade constante em qualquer ponto. Porém como esse sistema é formado por elétrons que se repelem, não é estável. A esses elétrons é adicionado um fundo de cargas positivas - consideradas inertes - que anulam essa repulsão.

Figura 9 – Modelo esquemático da LDA



Fonte: Elaborado pelo autor

Como cada energia de troca e correlação pode ser substituída localmente pela energia de troca e correlação do gás de elétron homogêneo com a mesma densidade, temos

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{xc}^h(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.43)$$

<sup>5</sup> Do inglês *Local Density Approximation*

<sup>6</sup> Do inglês *Generalized Gradient Approximation*

onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade eletrônica no ponto  $\vec{r}$  e  $V_{xc}^h$  é a energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo. O correspondente potencial de troca e correlação da LDA é dado por

$$V_{xc}^h = \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} [\rho(\vec{r}) v_{xc}^h(\rho(\vec{r}))] \quad (2.44)$$

$$V_{xc}^h = v_{xc}^h + \rho(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} v_{xc}^h(\rho(\vec{r})) \quad (2.45)$$

Expressando a de energia de troca e correlação como a soma de dois outros termos, de modo que

$$V_{xc}^h[\rho] = v_x^h(\rho) + v_c^h(\rho) \quad (2.46)$$

sendo  $v_x^h(\rho)$  a energia de troca, e  $v_c^h(\rho)$  a energia de correlação. Com isso a energia de troca e correlação  $V_{xc}^h[\rho]$  fica expressa como

$$V_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) [v_x^h(\rho(\vec{r})) + v_c^h(\rho(\vec{r}))] d\vec{r} \quad (2.47)$$

O termo de troca  $v_x^h(\rho)$  pode ser expresso analiticamente e é dado por

$$v_x^h(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.48)$$

Entretanto, o termo de correlação  $v_c^h(\rho)$  não pode ser obtido analiticamente e sua forma exata é desconhecida. Algumas aproximações foram feitas para obtê-lo, sendo a melhor delas a de Cerpely e Adler (CEPERLEY; ALDER, 1980) usando cálculos de Monte Carlo Quântico aplicadas a um gás de elétrons homogêneo, descrito pela equação de Schrödinger para obter a energia de correlação em termos do raio de Winger Seitz  $r_s$ <sup>7</sup>. Utilizando o método de Ceperley e Adler, Perdew e Zunger em 1981 (PERDEW; ZUNGER, 1981) parametrizaram a energia de correlação para altas  $r_s < 1$  e para baixas  $r_s \leq 1$  densidades. Logo, o termo de correlação é dado por:

$$v_c^{PZ}(r_s) = \begin{cases} 0,0311 \ln r_s - 0,0480 + 0,0020 r_s \ln r_s - 0,00116 r_s & r_s \leq 1; \\ -0,1423(1 + 1,0529\sqrt{r_s} + 0,3334 r_s)^{-1} & r_s > 1. \end{cases} \quad (2.50)$$

O termo de correlação  $v_c^{PZ}$  foi formulado para descrever sistemas onde a densidade eletrônica não varia muito, porém, também descreve de maneira satisfatória em sistemas onde a densidade varia rapidamente com a posição. O motivo para isso está no fato de que as ligações químicas entre os átomos nas moléculas e nos sólidos ocorrem na região das "caudas" das funções de onda atômica, onde a densidade varia pouco.

A aproximação da densidade local para o termo de troca e correlação apresenta algumas características.

<sup>7</sup> O raio de Winger Seitz corresponde ao raio de uma esfera contendo aproximadamente um elétron e se relaciona com a densidade  $\rho(\vec{r})$  por:

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (2.49)$$

- (i) Superestima as energias de ligação e dissociação em moléculas e sólidos e de ionização em átomos;
- (ii) O *bulk modulus* é superestima entre 10 e 20% ;
- (iii) O *gap* de energia é subestimado em 50% ou até mais em semicondutores e isolantes;
- (iv) As distâncias de ligação e geometrias são subestimadas entre 1 e 3%.

Contudo a densidade eletrônica em um sólido não varia de forma homogênea e a aproximação da densidade local (LDA) não é uma boa aproximação para o funcional de energia de troca e correlação. Podemos introduzir melhorias se expressarmos o funcional da densidade local em termos do gradiente e do valor da densidade em cada ponto  $\vec{r}$ .

### 2.2.3.2 Aproximação do gradiente generalizado - GGA

Se a densidade de cargas do sistema não for uniforme, a energia de troca e correlação calculada usando a densidade de gás de elétrons uniformes pode não ser uma boa escolha. Em sistemas reais, a densidade eletrônica não é homogênea. Uma forma de melhorar a LDA é fazer com que a contribuição  $v_{xc}$  de cada volume não dependa somente da densidade local, mas também do gradiente da densidade. Esse método é chamado de aproximação do gradiente generalizado (GGA) e de forma genérica o funcional  $V_{xc}$  é escrito como:

$$V_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.51)$$

sendo  $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$  uma função analítica parametrizada a qual não possui uma forma única.

Ao contrário da LDA, essa aproximação depende da escolha de  $f(\rho, \nabla\rho(\vec{r}))$  de modo que diferentes parametrizações levam a funcionais diferentes. De modo geral, na física os potenciais de troca e correlação baseiam-se em vínculos e limites assintóticos exatos. Para esse trabalho, utilizamos a aproximação GGA parametrizada por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (PERDEW et al., 1996), que foi modelada para satisfazer as condições energeticamente significantes. Desse modo, o funcional de troca PBE é dado pela expressão:

$$V_x^{PBE}[\rho, \nabla\rho] = \int \rho(\vec{r})v_x(\rho(\vec{r}))F_x^{PBE}(s)d\vec{r} \quad (2.52)$$

onde

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (2.53)$$

conhecido como o fator de intensificação e descreve os efeitos associados a não homogeneidade da densidade eletrônica, uma vez que ele depende da quantidade  $s$  que está relacionada com o gradiente da densidade através da equação:

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})} \quad (2.54)$$

sendo  $k_F$  o vetor de onda de Fermi dado por:

$$k_F(\vec{r}) = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{1/3} \quad (2.55)$$

Por outro lado, o funcional de correlação PBE é dado por:

$$V_c^{PBE}[\rho, \nabla\rho] = \int \rho(\vec{r}) [v_c(\rho(\vec{r})) + H_c^{PBE}(r_s, t)] d\vec{r} \quad (2.56)$$

em que

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left( \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right] \quad (2.57)$$

com

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2} \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{(\gamma \exp\{-v_c/\gamma\} - 1)} \quad t(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_s \rho(\vec{r})} \quad k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}} \quad (2.58)$$

onde  $A$  é um parâmetro que depende de  $r_s$ <sup>8</sup>,  $t$  e está relacionado com o gradiente da densidade. O termo  $k_s$  representa o número de onda de Thomas-Fermi.

De modo geral, quando comparamos a aproximação GGA com a aproximação LDA, podemos destacar algumas características, tais quais:

- (i) As energias de ligação e as energias atômicas são melhores descritas;
- (ii) Melhoram a descrição das energias de dissociação;
- (iii) Os comprimentos de ligação e os ângulos são melhores descritos;
- (iv) As propriedades estruturais dos semicondutores são melhores descritas na LDA do que na GGA, exceto para as energias de ligação;
- (v) O *gap* de energia dos semicondutores é superestimado em comparação com a LDA.

Contudo um dos maiores problemas nos funcionais LDA e GGA é a autointeração que não é totalmente cancelada. Devido a isso, a energia de autointeração dos funcionais aproximados não se cancela em sistemas com uma partícula, mantendo uma interação falsa da partícula consigo mesma.

### 2.3 SISTEMAS PERIÓDICOS

Um sólido pode ser considerado como uma grande molécula, de modo que para o estudo de suas propriedades se faz necessário levar em conta a natureza infinita do sistema. Entretanto, se o sólido apresentar uma periodicidade, condições de contorno podem ser consideradas para resolver o problema da base infinita e assim, tratar o computacionalmente o sistema de forma finita.

---

<sup>8</sup> Raio de Wigner-Seitz

Quando tratamos de sistemas periódicos, temos que os átomos ocupam posições regulares distribuídas no espaço dando uma rede regular<sup>9</sup>. Com isso, sólidos cristalinos podem ser descritos em termos de uma rede de Bravais - com um grupo de átomos de base ligados a cada ponto da rede. Desta forma, o cristal pode ser entendido como um coleção de células unitárias<sup>10</sup> justapostas que ocupam todo o espaço disponível.

Segundo o teorema de Bloch, é possível associar ao sistema assim formado um potencial externo atuando sobre os elétrons,  $V$ , que segue a periodicidade da rede, tal que,  $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$  onde  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$  como sendo o vetor de translação da rede cristalina e  $\vec{a}_i$  são os vetores da célula unitária. Com isso, a função de onda pode ser escrita como funções de Bloch (KITTEL et al., 1996)

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.59)$$

em que  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  é uma função com a mesma periodicidade da rede cristalina, ou seja

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.60)$$

Desde que a condição da periodicidade da função de onda seja mantida, pode-se expandir  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  em termos de qualquer conjunto de funções de base. Existem diversas escolhas para os tipos de funções de base, sendo os mais utilizados o método de Combinação Linear de Orbitas Atômicas (LCAO<sup>11</sup>) e método de Ondas Planas (PW<sup>12</sup>). O código computacional *QUANTUM ESPRESSO* utiliza o método PW.

### 2.3.1 Ondas Planas - PW

A escolha natural de funções de base para expandir  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  são ondas planas, visto que apresentam periodicidade e satisfazem o teorema de Bloch. Assim temos

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.61)$$

de modo que a função de onda  $\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  possa ser escrita como

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.62)$$

onde os vetores da rede recíproca são dados por  $\vec{G} = l_1\vec{b}_1 + l_2\vec{b}_2 + l_3\vec{b}_3$ .

Substituindo (2.62) em (2.41) obtém-se uma equação secular para os coeficientes  $c_{n,\vec{k}+\vec{G}}$ . Agora o problema consiste em determinar esse conjunto de coeficientes de forma a minimizar a energia total do sistema.

<sup>9</sup> Uma rede regular é chamada de rede cristalina

<sup>10</sup> Célula unitária primitiva representa a menor parte não equivalente do cristal

<sup>11</sup> Do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*

<sup>12</sup> Do inglês *Plane Waves*

Pode-se usar um conjunto de ondas planas para expandir a função de onda de um elétron em um potencial periódico usando o teorema de Bloch. De tal modo que quanto maior for o número de ondas planas utilizadas na expansão, mais preciso será o nosso cálculo. Entretanto, devemos levar em consideração o custo computacional e limitar a um conjunto finito de vetores de onda, tal que  $\vec{G} < \vec{G}_c$ , limitando o conjunto aquelas funções de onda com energia cinética menor do que certa energia de corte  $E_c$ , ou seja

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_c \quad (2.63)$$

Dada um valor para a energia de corte, os coeficientes da expansão dos orbitais de Kohn-Sham são determinados. De fato, os coeficientes  $c_{n,\vec{k}+\vec{G}}$  para ondas planas com pequenos vetores da rede recíproca são tipicamente mais importantes do que os coeficientes para grandes vetores da rede recíproca. A expansão é truncada para a inclusão de somente ondas planas que possuem vetores recíprocos menores que uma dada energia de corte.

Após isso, determina-se a densidade eletrônica pela resolução das equações de Kohn-Sham no espaço recíproco.

### 2.3.2 Amostragem do espaço recíproco

Para o cálculo de algumas grandezas, tais como energias e densidades, é necessário calcular integrais sobre todo o volume do sistema. Devido a periodicidade e uso do teorema de Bloch, é possível transformar estas integrais em termos da primeira zona de Brillouin. A densidade eletrônica pode a ser escrita como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi(\vec{r})|^2 = 2 \sum_n \int_{ZB} |\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (2.64)$$

onde o somatório se da sobre todos os estados ocupados e a integral deve ser calculada sobre infinitos pontos  $\vec{k}$  da zona de Brillouin (ZB).

É possível representar as funções de onda sobre uma região no espaço  $\vec{k}$  por funções de onda em um único ponto  $\vec{k}$ . Deste modo os estados eletrônicos podem ser determinados por um número finito de pontos  $\vec{k}$  na ZB e a densidade eletrônica passa a ser uma soma ponderada sobre alguns pontos, conhecidos de pontos especiais

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} \Rightarrow \sum_{\vec{k}} w_{i,\vec{k}} \quad (2.65)$$

Cada um desses pontos é multiplicado por um fator que está relacionado com o volume da célula no espaço recíproco ( $\Omega$ ). O erro induzido no cálculo pode ser reduzido com o aumento do número de pontos  $\vec{k}$ . Alguns fatores devem ser considerados na escolha dos pontos  $\vec{k}$ : (i) tamanho da célula unitária: se a célula unitária no espaço real for grande, poucos ponto  $\vec{k}$  pode ser usados devido a célula no espaço recíproco ser pequena; (ii) pontos especiais: há dentro da primeira ZB

que permitem uma maior eficiência na avaliação dessas propriedades físicas, porém é importante evitar pontos de alta simetrias como  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$ ,  $K'$

Um dos métodos mais utilizados para determinação dos pontos  $\vec{k}$  é o método de Monkhorsh-Pack (MONKHORST; PACK, 1976). Para um cristal tridimensional a equação que gera a amostragem de pontos é dada por

$$\mathbf{K}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{k}_i \quad (2.66)$$

onde  $\vec{k}_i$  são vetores de rede do espaço recíproco,  $N_i$  o número de pontos distribuídos na direção  $i$  e  $n_i = 1, 2, 3 \dots N_i$

O método de Monkhorst-Pack apresenta algumas vantagens. Uma delas é que o conjunto uniforme de pontos é gerados por uma equação de rede simples. Além disso, pode ser aplicado para qualquer sistema e evita os pontos de alta simetria. Entretanto, deve-se ter cuidados quando aplicado com metais, visto que a região em torno do nível de Fermi precisa ser amostrada com bastante precisão e em geral um grande número de vetores é requerido.

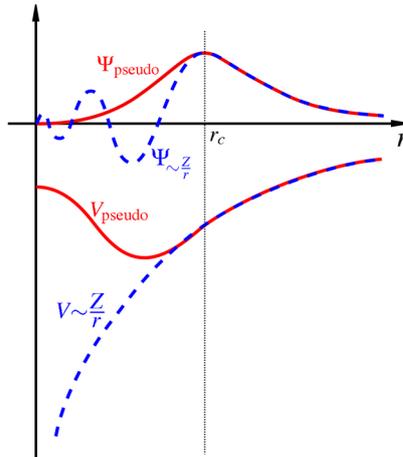
## 2.4 PSEUDOPOTENCIAL

O problema de muitos corpos interagentes é reduzido a um problema de uma única partícula independente utilizando a DFT. Porém resolver a equação de uma partícula também apresenta dificuldades técnicas. Em especial, se um conjunto de ondas planas for escolhido para expandir as funções de onda, um número muito grande de ondas planas é necessário para representar os elétrons localizados próximo a região do núcleo. Além disso, elétrons mais afastados da região nuclear apresentam funções de onda com oscilações rápidas na região do caroço - o que não é relevante. Por este motivo, cálculos incluindo todos os elétrons usando um conjunto de ondas planas requer um alto custo computacional.

Para contornar esse problema diminuindo o custo computacional, utiliza-se o método de pseudopotenciais. Os estados eletrônicos de um átomo podem ser classificados como estados de caroço e estados de valência. Os estados de caroço são aqueles que estão altamente localizados e não participam das ligações químicas, enquanto os estados de valência são aqueles responsáveis pelas ligações químicas. Deste modo, substitui-se o potencial nuclear mais o potencial dos elétrons do caroço por um pseudopotencial, o qual atua sobre os elétrons de valência. Ou seja, o pseudopotencial é construído de tal forma que ele seja suave mas continue reproduzindo o potencial Coulombiano real a partir de um dado raio de corte ( $r_c$ ). De modo similar, as pseudofunções deve ser suaves e sem nós na região próxima do núcleo e devem coincidir com as funções de onda reais além do raio de corte. Uma ilustração pode ser vista na figura (10).

A eficiência computacional no tratamento das equações envolvidas na descrição do problema eletrônico ocorre por duas razões. A primeira é que os elétrons de caroço não são tratados explicitamente sendo apenas incluídos na densidade de carga do pseudopotencial. A

Figura 10 – Esquema entre a função de onda com todos os elétrons (linha tracejada) e a pseudo-função (linha sólida) e entre o potencial real (linha traceja) e os pseudopotenciais (linha sólida)



Fonte: (RUPP, 2015)

segunda é que a expansão da pseudofunção de onda suave pode ser feita em malha de pontos  $\vec{k}$  uniforme - sendo essa a principal vantagem do uso de pseudopotenciais.

Além disso, a construção do pseudopotencial não é única, permitindo um certo grau de liberdade na escolha da forma que simplifica os cálculos e interpretação dos resultados da estrutura eletrônica. O uso de pseudopotenciais *ab initio* de norma conservada e pseudopotenciais *ultrasoft* tem levado a resultados acurados sendo os principais métodos da área.

#### 2.4.1 Pseudopotenciais *ultrasoft*

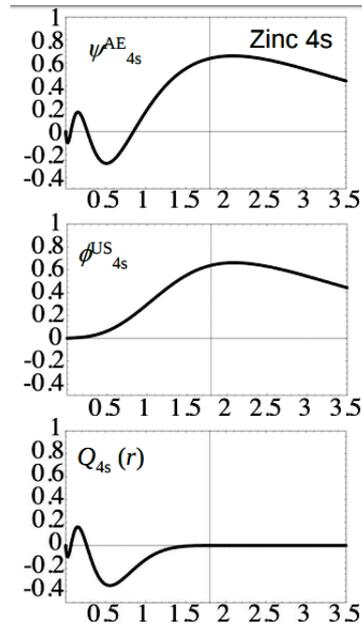
Um dos objetivos dos pseudopotenciais *ultrasoft* é ser o mais suave possível e ainda assim ser acurado. Por exemplo, nas ondas planas as funções para os elétrons de valências são expandidas em termos de componentes de uma série de Fourier, sendo o custo computacional proporcional a potência do número de componentes necessários para a expansão. Assim, uma suavização da função de onda seria minimizar o alcance no espaço recíproco necessário pra descrever as propriedades dos elétrons de valência.

A transformação foi proposta inicialmente por Vanderbilt (VANDERBILT, 1990), onde a suavização da pseudo função onda com todos os elétrons ( $\psi^{AE}(\vec{r})$ ) vem da separação em duas partes, conforme a figura (11) representa. A primeira parte é função de onda *ultrasoft* ( $\phi_1^{US}(\vec{r})$ ), enquanto que a segunda parte representa uma carga de aumento do núcleo devido ou deficit de carga na região do caroço, dada por

$$Q_{nm}(\vec{r}) = \psi_n^{AE*}(\vec{r})\psi_m^{AE}(\vec{r}) - \phi_n^{US*}(\vec{r})\phi_m^{US}(\vec{r}) \quad (2.67)$$

Assim, o novo pseudopotencial não local que atua sobre a função de onda suavizada

Figura 11 – Modelo da proposta inicial de Vanderbilt para a suavização do pseudopotencial para o orbital 4s do Zinco



Fonte: (CARLSSON, 2013)

$\phi_l^{US}(\vec{r})$  fica da forma

$$V^{US} = V_{loc}(\vec{r}) + \sum_{nml} D_{nm}^0 |\beta_n^I\rangle\langle\beta_m^I| \quad (2.68)$$

onde  $\beta_n$  é o projetor das funções definido por

$$|\beta_n\rangle = \sum_n \frac{|\chi_n\rangle}{\langle\chi_n|\phi_n\rangle} \quad (2.69)$$

sendo estritamente localizadas dentro da região de corte,  $r < r_c$ . Assim, as funções  $\chi_n$  são definidas como

$$|\chi_n\rangle = (\varepsilon_n - T - V_{loc}) |\phi_n\rangle \quad (2.70)$$

e  $D$  é definido como

$$D_{nm}^0 = \langle\phi_n|\chi_m\rangle + \varepsilon_m q_{nm} \quad (2.71)$$

Para incluir as propriedades de espalhamento do pseudopotencial, mais de um  $\beta$  projetor para cada valor de momento angular podem ser incluídos.

Introduzindo agora o operador de *overlap* ( $S$ ), dado por

$$S = 1 + \sum_{nml} q_{nm} |\beta_n^I\rangle\langle\beta_m^I| \quad (2.72)$$

o qual é diferente da unidade apenas dentro da região do caroço. Em  $S$ , 1 é a matriz identidade e  $q_{nm}$  sendo

$$q_{nm} = \int_0^{r_c} Q_{nm}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.73)$$

Assim, a densidade de carga passa a ser

$$n(\vec{r}) = \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) S \phi_i(\vec{r}) \quad (2.74)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_i \left[ |\phi_i(\vec{r})|^2 + \sum_{nmI} Q_{nm}^I(\vec{r}) \langle \phi_i | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \phi_i \rangle \right] \quad (2.75)$$

e pseudopotencial *ultrasoft* não local é

$$V^{US}(\vec{r}) = V_{loc}(\vec{r}) + \sum_{nmI} D_{nm}^0 |\beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I| \quad (2.76)$$

o qual é totalmente determinado por  $V_{loc}(\vec{r})$ ,  $D_{nm}^0$ ,  $Q_{nm}^I(\vec{r})$ ,  $\beta(n)(\vec{r})$ .

Podemos agora escrever as equações de KS de forma generalizada para as funções de onda suavizadas. Assim temos

$$H |\phi_i^{US}\rangle = \varepsilon_i S |\phi_i^{US}\rangle \quad (2.77)$$

onde o  $H$  é Hamiltoniano não local é dado por

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff}(\vec{r}) + \sum_{nmI} D_{nm}^I |\beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I| \quad (2.78)$$

em que agora as funções  $D$  precisam ser iteradas durante o processo autoconsistente de acordo com a relação

$$D_{nm}^I = D_{nm}^0 + \int V_{eff}(\vec{r}) Q_{nm}^I d\vec{r} \quad (2.79)$$

A solução é encontrada através de um processo de minimização da energia total. A maior aproximação durante esse procedimento é que a densidade de carga se mantém a mesma durante o cálculo de auto interação.

A aproximação *ultrasoft* para o pseudopotencial tem como desvantagens os termos adicionais no formalismo de KS. Além disso, há um aumento do número de processos durante cada ciclo. Porém, o número de ondas planas requeridas para as autofunções é menor e há uma redução do conjunto de base de ondas planas para sistemas grandes.

Existem diferentes abordagens para a construção do pseudopotencial. As mais utilizadas são os pseudopotenciais de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991), de norma conservada, e *Optimized pseudopotentials* (ou *rrks*)(RAPPE et al., 1990), *ultrasoft*. A primeira impõe vínculos sobre o decaimento rápido do potencial e apresenta uma forma analítica para as pseudofunções de onda. A segunda, usada nesse trabalho, minimiza a energia cinética das pseudofunções de onda através de uma abordagem numérica.

## 2.5 CÓDIGO COMPUTACIONAL

A metodologia descrita anteriormente está implementada no código computacional Quantum ESPRESSO (QE) (GIANNOZZI et al., 2009),<sup>13</sup>. O QE é um código aberto distribuído

<sup>13</sup> anacronismo para *open-Source Package for Research in Electronic Structure Simulation and Optimization*

gratuitamente sobre a licença GNU (do inglês *General Public License*) para cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais em escala nanométrica. Como por exemplo o cálculo do estado fundamental, otimização estrutural, transição de estados e caminho mínimo de energia, cálculos *ab-initio* de dinâmica molecular, teoria da perturbação usando o funcional da densidade, propriedades espectroscópicas, entre outros.

O pacote computacional QE está baseado na DFT, o qual expande as funções de onda usando um conjunto de base de ondas planas. Além disso, para os pseudopotenciais suporta os métodos PAW<sup>14</sup>, *Ultrasoft*, e norma conservada. Entretanto, alguns cálculos, como funcionais meta-GGA, constantes de forças anarmônicas, estão implementados apenas em pseudopotenciais com norma conservada e *ultrasoft*.

O QE é escrito principalmente em fortran-90 com algumas partes em C ou em fortran-77 e está organizado para explorar a arquitetura de supercomputadores caracterizados por múltiplos níveis e camadas no processamento e comunicação de dados. A paralelização está arquitetada usando MPI e openMP, permitindo que os seus pacotes sejam executados paralelamente em alta performance. Seus pacotes básicos incluem *PWSCF* o qual resolve de forma auto-consistente as equações de Kohn-Sham para um cristal periódico; *CP* responsável pela dinâmica molecular Car-Parrinello; *PostProc* que consiste na análise e plotagem dos dados. A análise de fônons, (no pacote *PHonon*) é implementada por meio da teoria de perturbação através do funcional da densidade (DFTP<sup>15</sup>), calculando a segunda e terceira ordem das derivadas da energia em relação aos deslocamentos atômicos em relação a posição de equilíbrio.

### 2.5.1 Parâmetros computacionais

As propriedades físicas foram obtidas através da DFT implementada no código computacional QE, o qual usa um conjunto de ondas planas para expandir as funções de base. Para o termo de energia de troca-correlação ( $E_{xc}$ ) foi utilizada a aproximação GGA descrita por Perdew e colaboradores (GGA-PBE) com aproximação do pseudopotencial *ultrasoft* descritos por RRKS. A energia de corte para base de ondas planas foi de 60Ry e os pontos  $k$  utilizados para integração na ZB foram obtidos usando uma malha de 12x12x1. Os valores escolhidos para a energia de corte e pontos  $k$  foram escolhidos de tal modo que a variação da energia fossem menor do que  $3 \times 10^{-3}$  eV/átomo. Os testes de convergência podem ser vistos no apêndice A. Além disso, um vácuo de 12Å entre as monocamadas foi considerado de modo a evitar a auto-interação. A célula primitiva utilizada para as estruturas eram compostas por 8 átomos e deformações homogêneas de 0,05 e 0,1 foram aplicadas em diferentes direções. Sendo as deformações definidas como  $\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0}$ , onde  $a_0$  é o parâmetro de rede de equilíbrio. Após variar o parâmetro de rede, as coordenadas dos átomos foram relaxadas até que a convergência de força para cada átomo fosse menor que  $2,5 \times 10^{-3}$  eV/Å

<sup>14</sup> *Projector-Augmented Waves*

<sup>15</sup> *Density Functional Perturbation Theory*

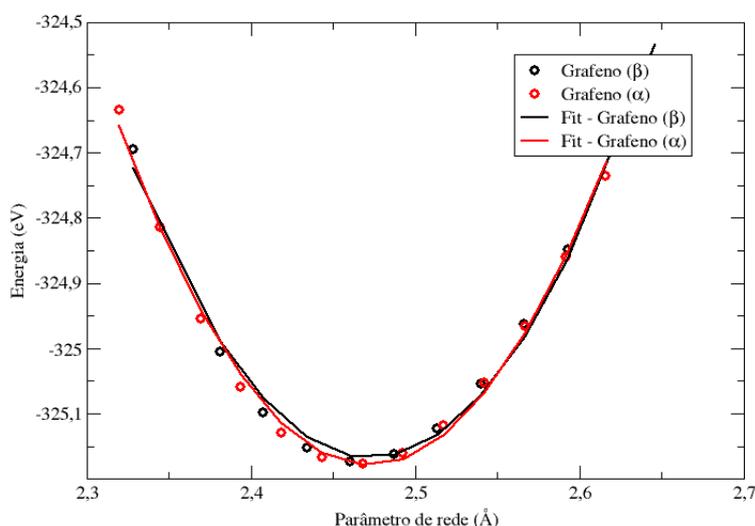
### 3 RESULTADOS

#### 3.1 ESTRUTURA DE EQUILÍBRIO

O grafeno, siliceno e germaneno são materiais bidimensionais (2D) que se apresentam arranjados em uma rede hexagonal, cuja célula primitiva é formada por dois átomos. Estes materiais podem aparecer em sua estrutura hexagonal planar ( $\alpha$ ) ou corrugada<sup>1</sup> ( $\beta$ ). Usando a metodologia apresentada anteriormente, apresentamos os resultados obtidos.

O grafeno em sua estrutura planar apresenta o parâmetro de rede de 2,468Å e com a distância entre átomos de 1,424Å. Para a sua estrutura corrugada, o parâmetro de rede é de 2,460Å com a distância entre átomos de 1,420Å, *buckling* de  $1,246 \times 10^{-5}$ Å e ângulo de ligação de 120°. Praticamente não há diferença entre a estrutura planar e a estrutura corrugada, conforme mostra o gráfico 12. De modo que a estrutura corrugada do grafeno acaba convergindo para a estrutura planar.

Figura 12 – Energia total em função do parâmetro de rede para as estruturas planar e corrugada do grafeno.

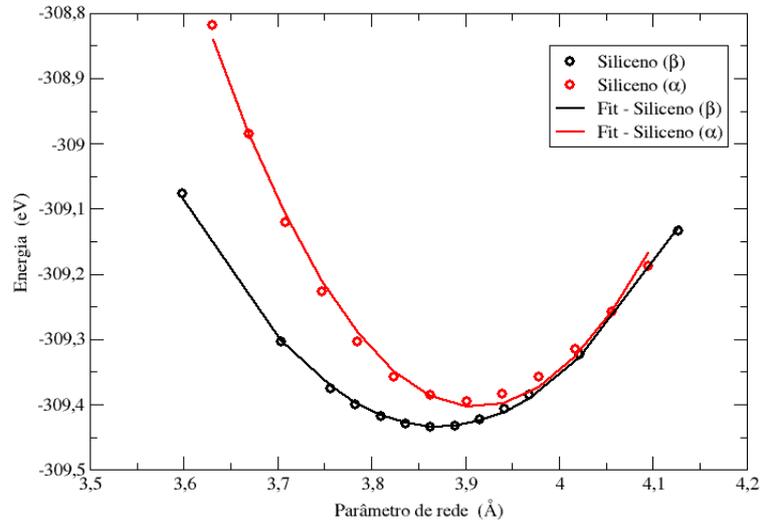


Fonte: Elaborado pelo autor

O siliceno em sua estrutura planar apresenta o parâmetro de rede de 3,901Å, com a distância entre átomos de 2,253Å. Já na sua estrutura corrugada, o parâmetro de rede é de 3,863Å com a distância entre átomos de 2,277Å, *buckling* de 0,459Å e ângulo de ligação de 116,04°. Conforme mostra o gráfico 13, a estrutura com menor energia, e com isso a mais estável, para o siliceno é a corrugada.

<sup>1</sup> do inglês, *buckled*

Figura 13 – Energia total em função do parâmetro de rede para as estruturas planar e corrugada do siliceno.



Fonte: Elaborado pelo autor

O germaneno em sua estrutura planar apresenta o parâmetro de rede de 4,125Å, com a distância entre átomos de 2,382Å. Já na sua estrutura corrugada, o parâmetro de rede é de 4,048Å com a distância entre átomos de 2,435Å, *buckling* de 0,677Å e ângulo de ligação de 112,56°. Conforme mostra o gráfico 14, a estrutura com menor energia para o germaneno é a corrugada.

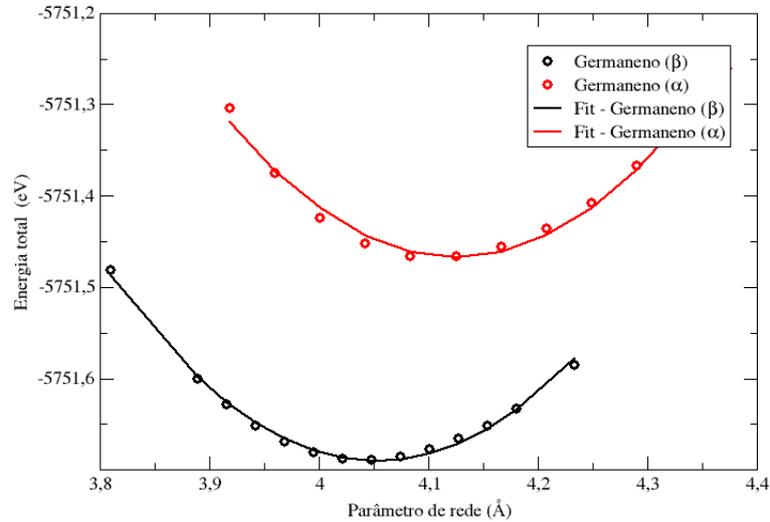
Através da energia de ligação ( $E_B$ ) pode-se determinar a estrutura mais estável. Quanto maior, em módulo, for a energia de ligação, mais estável é a estrutura. A energia de ligação  $E_B$ , para o grafeno, é dada por

$$E_B = \frac{E_T[\text{Grafeno}] - n_C E_T[C]}{n_C} \quad (3.1)$$

sendo  $E_T[\text{Grafeno}]$  a energia total do grafeno,  $n_C$  o número de átomos de carbono na célula unitária usada na simulação do grafeno e  $E_T[C]$  a energia total de um átomo de carbono isolado. Como há simetria translacional, apenas dois átomos foram considerados na célula unitária. De modo análogo a expressão é usada para o siliceno e germaneno. Os resultados encontram-se resumidos na tabela 1.

Analisando a tabela 1, observa-se que para o grafeno a estrutura mais estável é a planar. A hibridização  $sp^2$  entre os orbitais  $s$  e dois orbitais  $p$  ( $p_x$  e  $p_y$ ) são responsáveis pela ligação  $\sigma$  entre os átomos de carbono. A ligação planar  $\sigma$  é a responsável pela rigidez da estrutura cristalina. O orbital não hibridizado  $p_z$ , o qual é perpendicular ao plano, pode-se ligar fracamente com um átomo vizinho de carbono levando a formação de uma ligação  $\pi$ . Cabe ressaltar que para

Figura 14 – Energia total em função do parâmetro de rede para as estruturas planar e corrugada do germaneno.



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 1 – Resultados dos parâmetros de rede de equilíbrio( $a$ ), distância entre átomos ( $d_{X-X}$ ), ângulo de ligação ( $\theta$ ), distâncias de *buckling* ( $\Delta_z$ ) e módulo da energias de ligação ( $E_B$ ) para as estruturas hexagonais planares ( $\alpha$ ) e corrugadas ( $\beta$ ) do grafeno, siliceno e germaneno

	$a$ (Å)	$d_{X-X}$ (Å)	$\theta$	$\Delta_z$ (Å)	$E_B$ (eV/átomo)
Grafeno( $\alpha$ )	2,468	1,425	120°	0	9,040
Grafeno( $\beta$ )	2,460	1,420	120°	$1,246 \times 10^{-5}$	9,038
Siliceno( $\alpha$ )	3,901	2,253	120°	0	4,551
Siliceno( $\beta$ )	3,863	2,277	116,04°	0,459	4,571
Germaneno( $\alpha$ )	4,125	2,382	120°	0	3,697
Germaneno( $\beta$ )	4,048	2,435	112,56°	0,677	3,808

Fonte: Elaborado pelo autor

o grafeno, a ligação  $\pi$  e a ligação covalente  $\sigma$  são independentes. Por outro lado, para o siliceno e germaneno a estabilidade ocorre em sua forma corrugada. Conseqüentemente as ligações  $\pi$  no siliceno e germaneno são formadas pelo acoplamento do orbital  $p_z$ , perpendicular ao plano com os orbitais  $s$  de diferentes átomos. A forma como o orbital  $\pi$  se encontra nessas estruturas é muito mais fraca da qual encontrada no grafeno devido a maior distância interatômica.

Para entender o comportamento das ligações, faz-se a análise populacional de Löwdin. As cargas de Löwdin são calculadas como uma soma das projeções das funções de onda dos estados de valência em uma pseudo base atômica, cujo resultado pode ser interpretado como

o número de elétrons de valência atribuído a cada átomo. Entretanto, como se trata de uma projeção há uma certa perda na informação da carga eletrônica. Os resultados são encontrados na tabela 2.

Tabela 2 – Análise populacional das cargas Löwdin para as estruturas de equilíbrio do grafeno, siliceno e germaneno

	População atômica		
	$s$	$p$	Total
Grafeno( $\alpha$ )	0,9020	3,0519	3,9539
Siliceno( $\beta$ )	1,2106	2,7363	3,9468
Germaneno( $\beta$ )	1,4488	2,5201	3,9689

Fonte: Elaborado pelo autor

A população atômica do orbital  $s$  aumenta, enquanto que a população atômica do orbital  $p$  diminui, conforme move-se para baixo da tabela 2, do grafeno para o germaneno. Isso é um indicativo da sobreposição dos orbitais  $s$  e  $p$  os quais promovem interações entre as ligações  $\sigma$  e a ligação perpendicular  $\pi$ . Como a distância de ligação entre dois primeiros vizinhos aumenta, há um enfraquecimento na interação da ligação  $\sigma$ . A consequência disso ocorre nas formas em quais os materiais se apresentam: planar no grafeno e corrugado no siliceno e germaneno.

De acordo com (JOHN; MERLIN, 2016) a hibridização  $sp^2$  e a presença do orbital  $p_z$  perpendicular ao plano do grafeno faz com que apareça o cone de Dirac no nível de Fermi. Os elétrons do orbital  $p_z$  se comportam como férmions de massa nula. Enquanto que no siliceno e germaneno, a hibridização  $sp^2$  tende a mudar para  $sp^3$ , formando um orbital misto  $sp^2/sp^3$  devido ao *buckling*. A estrutura corrugada do siliceno e germaneno faz com o movimento "livre" apresentado no caso do grafeno seja reduzido. Porém ambos ainda apresentam a estrutura de bandas com uma linearidade no ponto  $K$  de alta simetria próximo do nível de Fermi em sua estrutura eletrônica. As figuras 15, 16 e 17 mostram a estrutura de bandas e densidades de estados projetadas das três estruturas de equilíbrio.

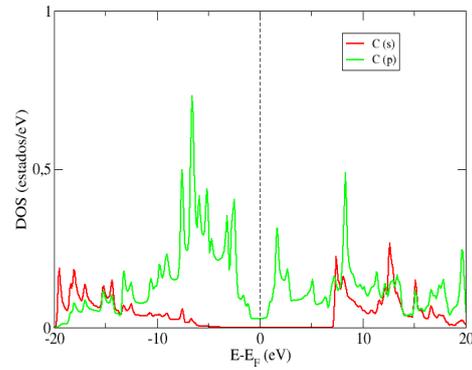
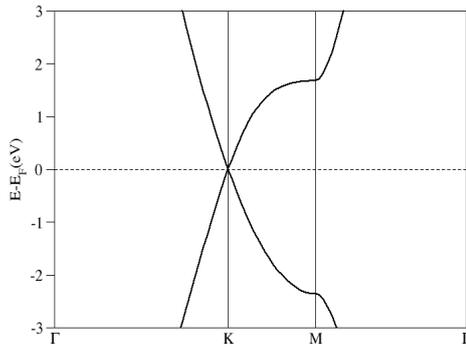
O cone de Dirac em torno do ponto  $K$  na curva de dispersão de energia endossa o comportamento de Férmions sem massa nas três estruturas. Sendo que para siliceno e germaneno a mobilidade eletrônica é reduzida. Para o grafeno, a densidade de estados próxima ao nível de Fermi mostra que a hibridização entre os orbitais  $s$  e  $p$  é praticamente nula. Por outro lado, para o siliceno e germaneno a densidade de estados apresenta uma maior hibridização entre os orbitais  $s$  e  $p$  em torno do nível de Fermi.

### 3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Conforme descrito no anteriormente, obtendo-se os parâmetros de Lamé é possível descrever as propriedades mecânicas dos materiais. O módulo de compressão 1.17 é definido em

Figura 15 – Estrutura de bandas e densidade de estados projetadas do Grafeno. O nível de Fermi é representado pela linha tracejada

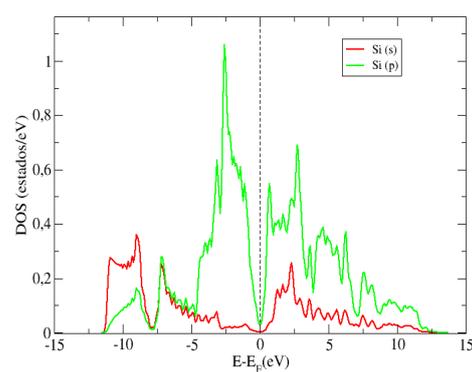
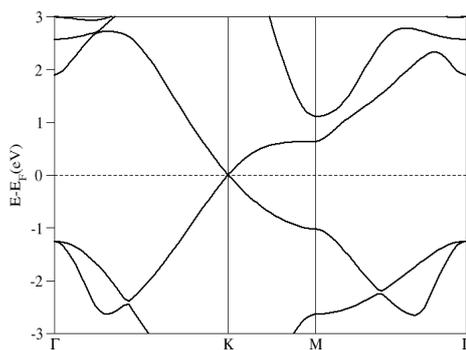
- (a) Estrutura Eletrônica de bandas para o Grafeno em sua fase planar.
- (b) Densidade de estados projetada (pDOS) sobre os orbitais  $s$  e  $p$  para estrutura planar do Grafeno.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 16 – Estrutura de bandas e densidade de estados projetadas do Siliceno. O nível de Fermi é representado pela linha tracejada

- (a) Estrutura Eletrônica de bandas para o Siliceno em sua fase corrugada.
- (b) Densidade de estados projetada (pDOS) sobre os orbitais  $s$  e  $p$  para estrutura corrugada do Siliceno.



Fonte: Elaborado pelo autor

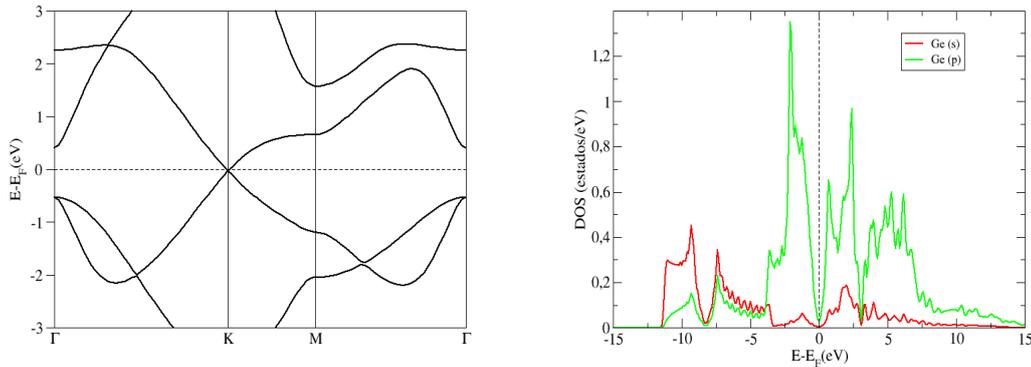
termos da pressão<sup>2</sup>, contudo podemos escrever a pressão em termos da energia, tal que

$$P = -A_0 \frac{\partial E}{\partial A} \quad (3.2)$$

<sup>2</sup> aqui nos referimos ao análogo a pressão: pressão em 2D medida em  $N/m$

Figura 17 – Estrutura de bandas e densidade de estados projetadas do Germaneno. O nível de Fermi é representado pela linha tracejada

- (a) Estrutura Eletrônica de bandas para o Germaneno o em sua fase corrugada.
- (b) Densidade de estados projetada (pDOS) sobre os orbitais  $s$  e  $p$  para estrutura corrugada do Germaneno.



Fonte: Elaborado pelo autor

Substituindo no módulo de compressão, obtemos

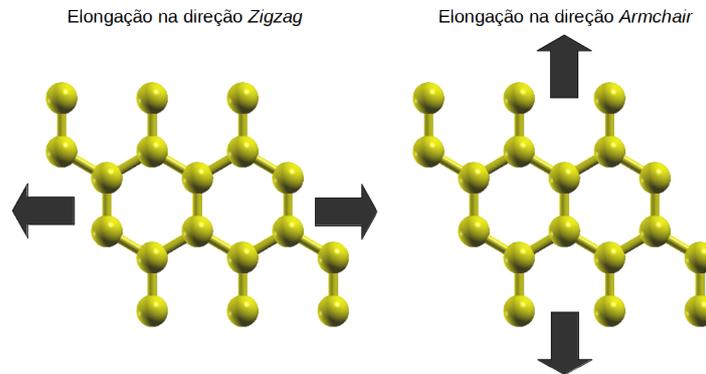
$$K = A_0 \frac{\partial^2 E}{\partial A^2} \quad (3.3)$$

em que  $A_0$  é a área do material em sua estrutura mais estável. Portanto, o módulo de compressão pode ser obtido através de uma curva da energia pela área. Para isso uma célula mínima com dois átomos de base foi considerada aplicando deformações (*strains*) em torno do ponto de equilíbrio, conforme indicado na figura 18. As figuras 19 mostram o gráfico da energia em função da área para as três estruturas.

A razão de Poisson pode ser obtida através de deformações uniaxiais. Deste modo, foi considerada uma supercélula com oito átomos na base. As deformações foram aplicadas nas direções *zigzag* (ZZ) e *armchair* (AC) conforme o esquema da figura 18. Foram consideradas deformações desde  $\pm 0.002$  até  $\pm 0.03$  de seu comprimento inicial. As posições atômicas e vetores de rede na direção da deformação foram mantidas fixas e na direção perpendiculares foi deixado livre para relaxar. A figura 19 mostram o gráfico da Razão de Poisson em função do deformação ( $\epsilon$ ) das três estruturas. A Razão de Poisson para cada material é tomada como sendo o limite quando o tensão (*stress*) vai para zero.

Os resultados encontrados estão sumarizados na tabela 3. Usando DFT com o termo de troca e correlação aproximado pela densidade local (LDA), (ŞAHIN et al., 2009) encontrou valores para a razão de Poisson de 0,16 (grafeno), 0,30 (siliceno) e 0,33 (germaneno) e para o módulo de Young valores de  $335 N/m$  (grafeno),  $62 N/m$  (siliceno) e  $48 N/m$  (germaneno). Estudo similar feito por (JOHN; MERLIN, 2016), porém utilizando a aproximação do gradiente

Figura 18 – Modelo esquemático de elongações uniaxiais nas direções *zigzag*(ZZ) e *armchair*(AC)



Fonte: Elaborado pelo autor

generalizado (GGA) para o termo de troca e correlação, apresentou valores similares. Para a razão de Poisson os valores encontrados foram de 0,183 (grafeno), 0,318 (siliceno) e 0,332 (germaneno), já para o módulo de Young os valores encontrados foram de 337,141  $N/m$  (grafeno), 61,335 (siliceno) e 42,054 (germaneno). Para o grafeno o valor reportando para o módulo de Young foi de 340  $N/m$  (LEE et al., 2008). Como pode ser observado, nossos resultados estão de acordo com literatura, tanto como fonte teórica como experimentalmente.

Tabela 3 – Parâmetros de Lamé ( $\lambda$ ) e ( $\mu$ ), módulo de compressão ( $K$ ); razão de Poisson ( $\nu$ ) e módulo de Young ( $Y_{2D}$ )

	$\lambda$ [N/m]	$\mu$ [N/m]	$K$ [N/m]	$\nu$	$Y_{2D}$ [N/m]
Grafeno	64,393	143,544	207,938	0,183	339,686
Siliceno	19,862	22,252	42,115	0,308	58,239
Germaneno	13,965	15,7539	29,719	0,307	41,184

Fonte: Elaborado pelo autor

Um dos fatores mais importantes para a descrição e modelagem de materiais são suas constantes elásticas. Essas descrevem como os materiais respondem quando submetidos a alguma tensão externa. Além disso, oferecem informações importantes sobre as características das ligações químicas apresentadas no material. De acordo com Hu e colaboradores (HU et al., 2006), um cristal hexagonal apresenta cinco constantes elásticas  $C_{ij}$  ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ) que devem seguir o critério de estabilidade de Born, isto é

$$C_{11} > 0 \quad (3.4)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (3.5)$$

$$C_{44} > 0 \quad (3.6)$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - C_{13}^2 > 0 \quad (3.7)$$

$$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (3.8)$$

sendo  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  e  $C_{33}$  relacionadas a tensões uniaxiais, enquanto que  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  e  $C_{66}$  estão relacionadas as tensões de cisalhamento. Além da energia de ligação, as constantes elásticas dizem se o material é mecanicamente estável. Como as estruturas são planares, as condições impostas nas equações 3.6 e 3.7 não são satisfeitas. Ambas estão relacionadas com as tensões de cisalhamento e conforme trabalhos na literatura (JOHN; MERLIN, 2016) não apresentam grande interesse para estruturas bidimensionais, podendo assim, serem ignoradas.

Portanto, para materiais 2D, a relação de tensão-deformação pode ser expressa na forma matricial envolvendo apenas duas constantes elásticas independentes (WU et al., 2009)

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

Através das constantes elásticas, pode-se obter o módulo de Young ( $Y_{2D}$ ) e razão de Poisson  $\nu$ . O módulo de Young e a razão de Poisson em função das constantes elásticas são dados por

$$Y_{2D} = \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}} \quad (3.10)$$

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11}} \quad (3.11)$$

Comparando a equação 3.10 com 1.29 e 3.11 com 1.27, tem-se uma relação que envolve as constantes elásticas e coeficientes de Lamé. De tal modo que

$$\begin{cases} \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}} = \frac{2\mu(2\lambda + 2\lambda)}{2\mu + \lambda} \\ \frac{C_{12}}{C_{11}} = \frac{\lambda}{2\mu + \lambda} \end{cases} \quad (3.12)$$

Além disso, o cálculo das constantes elásticas permite obter o módulo de compressibilidade ou simplesmente módulo de *Bulk* ( $B$ ) e o módulo de Cisalhamento ( $G$ ) dos materiais. Para isso, faz-se uso de dois esquemas: Voigt e Reuss. O primeiro é conhecido por fornecer o limite superior para as propriedades elásticas, enquanto que o segundo fornece o limite inferior

(BANNIKOV et al., 2011). Para esse trabalho, a aproximação de Voigt foi considerada e nelo módulo de *bulk* e cisalhamento são dados por

$$B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (3.13)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \quad (3.14)$$

Na literatura as constantes elásticas encontradas, (ZHANG; WANG, 2011) utilizando DFT com aproximação LDA para o potencial de troca e correção são:  $C_{11} = 68,9N/m$  e  $C_{12} = 23,3N/m$  para o siliceno, enquanto que para o germaneno os valores obtidos foram  $C_{11} = 47,3N/m$  e  $C_{12} = 16,7N/m$ . No mesmo esquema, outros autores (XU et al., 2014) obtiveram  $C_{11} = 346,2N/m$  e  $C_{12} = 62,9N/m$  para o grafeno e  $C_{11} = 70,6N/m$  e  $C_{12} = 22,7N/m$  para o siliceno. Os resultados obtidos e sumarizados na tabela 4 encontram-se de acordo com literatura reportada.

Tabela 4 – Constantes elásticas  $C_{11}$  e  $C_{12}$ , módulo de *Bulk* ( $B_V$ ) e módulo de cisalhamento ( $G_V$ ) pela aproximação de Voigt, razão  $G_V/B_V$  para o grafeno, siliceno e germaneno

	$C_{11}$ [N/m]	$C_{12}$ [N/m]	$B_V$ [N/m]	$G_V$ [N/m]	$G_V/B_V$
Grafeno	351,483	64,393	92,417	71,280	0,771
Siliceno	64,368	19,862	18,717	11,708	0,625
Germaneno	45,473	13,965	13,208	8,282	0,627

Fonte: Elaborado pelo autor

O módulo de *bulk* quantifica a resistência que o material tem à mudança de volume(3D)/área(2D) enquanto que o módulo de cisalhamento mede a resistência às mudanças em sua forma. Para todas as estruturas estudadas,  $B_V > G_V$ , o que indica que o parâmetro limitante para a estabilidade mecânica é seu módulo de cisalhamento. Além disso, as propriedades mecânicas decrescem a medida que descemos na tabela 4, sendo as do grafeno maiores que a das outras duas estruturas.

Isso pode ser explicado pela análise das ligações. A distância entre átomos é de 1,424Å (grafeno), 2,244Å (siliceno) e 2,435Å (germaneno). Em geral, o comprimento da ligação é inversamente proporcional a força da ligação e energia de ligação. Ou seja, uma ligação será mais forte quanto mais curta ela se apresentar. Por exemplo, o carbono na estrutura do grafite tem fortes ligações planares, com  $d_{C-C} \approx 1,44\text{Å}$  enquanto que na estrutura diamante com  $d_{C-C} \approx 1,56\text{Å}$  estão um pouco mais fracas. Além do que, siliceno e germaneno se estabilizam em sua forma corrugada o que tende a formar ligações  $sp^3$  resultando em uma hibridização  $sp^2/sp^3$  e assim tornando a ligação  $\pi$  destes mais fracas comparadas as do grafeno.

A razão  $G_V/B_V$ , também conhecida como indicador de Pugh, fornece uma ideia do comportamento do material para saber se ele é maleável<sup>3</sup> ou frágil<sup>4</sup>. É estabelecido que se

<sup>3</sup> como por exemplo ligas metálicas

<sup>4</sup> como por exemplo cerâmicas e vidros

$G/B < 0,5$  o material apresenta um comportamento mais maleável e para  $G/B > 0,5$  um comportamento mais frágil (PUGH, 1954). Para todos os materiais estudados, o comportamento predominante é de um material frágil.

### 3.2.1 Tensão e deformação limite

As propriedades mecânicas de uma monocamada de grafeno já foram medidas por (LEE et al., 2008) através da nanoidentação via microscópio de força atômica (AFM). O experimento foi realizado até que ocorresse a ruptura do grafeno. Ou seja, a resposta da curva tensão-deformação se estende até o regime não linear e obedece a relação

$$\sigma = Y_{2D}\varepsilon + D\varepsilon^2 \quad (3.15)$$

sendo  $\sigma$  a tensão,  $\varepsilon$  a deformação,  $Y_{2D}$  o módulo de Young e  $D$  o módulo de elasticidade efetivo. Os valores obtidos experimentalmente para o grafeno foram  $Y_{2D} = (340 \pm 50)N/m$  e  $D = (-690 \pm 120)N/m$ . Porém para o siliceno e germaneno, não há ainda experimentos que meçam o regime não linear devido a deformações aplicadas até alcançar a tensão limite. De acordo com a literatura (ZHAO et al., 2016) as propriedades não lineares que aparecem no grafeno, podem ser um fenômeno universal para outros materiais 2D, como por exemplo o siliceno e germaneno.

Um gráfico típico da tensão-deformação pode ser observado nas figuras 20, 21 e 22 e pode ser dividido em três regiões: (i) região harmônica, ou linear, onde a módulo de Young é definido; (ii) região não linear; (iii) região plástica onde a irreversibilidade da estrutura ocorre. O máximo de uma curva de tensão-deformação define duas quantidades. A primeira é a deformação limite, a qual representa o máximo de deformação que pode ser aplicado no sistema sem que ele se rompa. O segundo é a tensão limite, o qual é a tensão crítica no momento da ruptura. A tabela 5 resume os resultados encontrados para as estruturas com deformações aplicadas de maneira uniaxial conforme a quiralidade representada na figura 18.

Tabela 5 – Tensão limite e deformação limite nas direções *armchair*(AC) e *zigzag*(ZZ) para o grafeno, siliceno e germaneno

	Tensão Limite [N/m]		Deformação Limite	
	AC	ZZ	AC	ZZ
Grafeno	38,27	34,35	0,247	0,184
Siliceno	6,87	5,51	0,182	0,185
Germaneno	4,07	4,56	0,202	0,178

Fonte: Elaborado pelo autor

No início do gráfico, a curva da tensão-deformação apresenta características lineares, seguida então, de um comportamento não linear que acaba na tensão limite. A deformação limite

é um parâmetro importante que explica o quanto o material pode ser esticado antes de perder as características estruturais. Para todos os materiais, a tensão limite e deformação limite são maiores na direção *armchair* do que ao longo da direção *zigzag*.

Para o siliceno e germaneno, a figura 23 mostra a evolução do *buckling*. É interessante notar que a taxa com que o *buckling* diminuiu é praticamente a mesma para o germaneno e para o siliceno até que  $\varepsilon$  atinja o valor de  $\varepsilon = 0,1$ . Após isso, a taxa com que o *buckling* diminuiu no siliceno quando deformado na direção *armchair* é maior do que quando deformado na direção *zigzag*. Aplicando deformações biaxiais Kaloni e colaboradores (KALONI et al., 2013) encontraram o mesmo comportamento para *buckling* do siliceno: diminuiu para deformações em até  $\varepsilon = 0,1$  e aumentando após este valor.

A figura 23 mostra a evolução da distância de ligação entre os átomos para as três estruturas. A distância  $D_1$  (linha preenchida) está inclinada ao longo da direção *zigzag* (em vermelho), enquanto a distância  $D_2$  (linha tracejada) está sob a direção *armchair*. Para deformações na direção *armchair* (em preto) há um significativo aumento na ligação  $D_2$ , enquanto que a direção  $D_1$  estas tem um encurtamento. A maior variação de comprimento devido a deformação *armchair* ocorre na ligação  $D_2$  pois essa está integralmente na mesma direção, enquanto que a ligação  $D_1$  está orientada com um ângulo em relação a deformação. Por outro lado, deformações na direção *zigzag* causam um aumento na ligação  $D_1$  e uma redução na ligação  $D_2$ <sup>5</sup>. Nesse caso, o aumento na ligação  $D_1$  não foi tão acentuado como no caso anterior, visto que a ligação  $D_1$  está orientada com um ângulo em relação a deformação enquanto que a ligação  $D_2$  é perpendicular a deformação.

Para entender melhor como as distâncias  $D_1$  e  $D_2$  evoluem com a deformação aplicada, vamos olhar para o contorno da densidade de carga. As figuras 24, 25 e 26 apresentam os contornos da densidade de carga, sendo que a cor vermelha representa menor densidade e a violeta a maior densidade. Três situações foram escolhidas para fazer a análise: (i) na região linear ( $\varepsilon = 0,03$ ), (ii) na região não harmônica ( $\varepsilon = 0,09$ ) e (iii) próximo da deformação limite ( $\varepsilon = 0,15$ ). Pode-se observar que para deformações na direção *armchair*, as densidades de carga se concentram mais nas ligações  $D_1$ , levando ao rompimento na ligação  $D_2$ . Por outro lado, deformações ao longo da direção *zigzag* levam a densidade de carga para a ligação  $D_2$  o que causa o rompimento da ligação  $D_1$ . No germaneno fica mais claro a diminuição do *buckling*. A medida que a deformação aumenta as cargas vão ficando mais próximas do plano, ou seja, observa-se uma simetria na carga localizada nos diferentes domínios quando se faz a projeção planar.

<sup>5</sup> lembrando que materiais que apresentam coeficiente de Poisson positivo contraem-se transversalmente quando esticados longitudinalmente

### 3.2.2 Efeitos de deformações na estrutura de bandas

Para as três situações ( $\varepsilon = 0,03$ ,  $\varepsilon = 0,09$  e  $\varepsilon = 0,15$ ) investigamos a variação da estrutura de bandas para o grafeno, siliceno e germaneno sobre deformações nas direções *armchair* e *zigzag*. Os resultados podem ser observados nas figuras 27, 28 e 29. Para uma complementação, a densidade de estados projetada para a três estruturas encontra-se no apêndice B.

Tabela 6 – Análise populacional das cargas de Löwdin para o grafeno sob diferentes deformações

$\varepsilon$	População atômica			Total
	$s$	$p_x + p_y$	$p_z$	
0,0	0,9004	2,0663	0,9866	3,9532
0,03	0,9147 (AC)	2,0527 (AC)	0,9870 (AC)	3,9544 (AC)
	0,9145 (ZZ)	2,0529 (ZZ)	0,9870 (ZZ)	3,9543 (ZZ)
0,09	0,9429 (AC)	2,0256 (AC)	0,9878 (AC)	3,9562 (AC)
	0,9424 (ZZ)	2,0361 (ZZ)	0,9878 (ZZ)	3,9564 (ZZ)
0,15	0,9705 (AC)	1,9984 (AC)	0,9879 (AC)	3,9569 (AC)
	0,9715 (ZZ)	1,9959 (ZZ)	0,9883 (ZZ)	3,9578 (ZZ)

Fonte: Elaborado pelo autor

Para o grafeno, como mostra a tabela 6 houve uma transferência de carga do orbital  $p$  para o orbital  $s$ , com uma contribuição vinda predominantemente dos orbitais  $p_x$  e  $p_y$ . Mesmo com a transferência ocorrendo para deformações próximas do limite, a ocupação do orbital  $s$  do grafeno ainda é menor do que as do siliceno e germaneno em equilíbrio. Para a estrutura de bandas, o grafeno não apresentou grandes mudanças significativas. Esse resultado está de acordo com a literatura. Usando DFT, (CHOI et al., 2010) reportaram que o grafeno sob deformações não apresenta mudanças no *gap* de energia e seu caráter de semicondutor de *gap* nulo se mantém para deformações de até 30%. Mais recentemente, (MAJID et al., 2018), utilizando aproximação *tight-binding*, sugerem que a abertura do *gap* apareça para deformações de aproximadamente  $\varepsilon = 0,16$  na direção *armchair* e  $\varepsilon = 0,18$  na direção *zigzag*. Para deformações ao longo da direção *zigzag* o cone de Dirac se move na direção ao ponto X na zona de Brioullin, mudando de uma dispersão linear para uma dispersão parabólica quando localizado sobre o ponto X na ZB, o que deve resultar em uma condutividade elétrica menor. Este resultado estão em acordo com os resultados obtidos na tabela 6, ou seja, a carga do orbital  $p_z$  praticamente não se modifica perante deformações e como o *gap* é a diferença de energia entre orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  ( $p_z$ ) não espera-se o surgimento de um *gap*.

Para o siliceno sob deformação o cone de Dirac se mantém. Entretanto, sob deformação observa-se este subir e indo parar na banda de condução. Para deformações em que  $\varepsilon > 0,09$  observa-se uma metalicidade, ou seja, a deformação age como se induzisse um estado dopado. Outro ponto importante, devido ao enfraquecimento das ligações atômicas em uma determinada direção causa uma diminuição na população próximo ao cone de Dirac. A tabela 7 mostra a

Tabela 7 – Análise populacional das cargas de Löwdin para o siliceno sob diferentes deformações

$\varepsilon$	População atômica			Total
	$s$	$p_x + p_y$	$p_z$	
0,0	1,2072	1,8226	0,9170	3,9468
0,03	1,2154 (AC)	1,8096 (AC)	0,9226 (AC)	3,9476 (AC)
	1,2161 (ZZ)	1,8099 (ZZ)	0,9216 (ZZ)	3,9476 (ZZ)
0,09	1,2470 (AC)	1,7824 (AC)	0,9204 (AC)	3,9500 (AC)
	1,2509 (ZZ)	1,7911 (ZZ)	0,9053 (ZZ)	3,9472 (ZZ)
0,15	1,3182 (AC)	1,7610 (AC)	0,8909 (AC)	3,9701 (AC)
	1,2864 (ZZ)	1,7891 (ZZ)	0,8483 (ZZ)	3,9238 (ZZ)

Fonte: Elaborado pelo autor

análise populacional para diferentes orbitais e indica uma transferência de cargas do orbital  $p$  para o orbital  $s$ . Significando em uma mudança da hibridização entre os orbitais  $s$  e  $p$ , com um aumento da população do orbital  $s$ . Porém, ao contrário do grafeno, a contribuição aqui ocorre devido tanto aos orbitais que estão no plano ( $p_x + p_y$ ) como o que está perpendicular ( $p_z$ ), significando que temos a presença de elétrons ou buracos nas proximidades do cone de Dirac.

Tabela 8 – Análise populacional das cargas de Löwdin para o germaneno sob diferentes deformações

$\varepsilon$	População atômica			Total
	$s$	$p_x + p_y$	$p_z$	
0,0	1,4453	1,7299	0,7935	3,9687
0,03	1,4617 (AC)	1,7170 (AC)	0,7907 (AC)	3,9695 (AC)
	1,4619 (ZZ)	1,7192 (ZZ)	0,7889 (ZZ)	3,9695 (ZZ)
0,09	1,5099 (AC)	1,6911 (AC)	0,7821 (AC)	3,9831 (AC)
	1,4880 (ZZ)	1,7057 (ZZ)	0,7855 (ZZ)	3,9791 (ZZ)
0,15	1,5529 (AC)	1,6655 (AC)	0,7632 (AC)	3,9816 (AC)
	1,5465 (ZZ)	1,6839 (ZZ)	0,7533 (ZZ)	3,9847 (ZZ)

Fonte: Elaborado pelo autor

Resultado similar é observado para o germaneno. Porém ao longo da direção *armchair* surgem buracos localizados no ponto  $K$ , onde se encontra o cone de Dirac, e elétrons no ponto  $\Gamma$ , dando uma metalicidade localizada. O mesmo ocorre para deformações ao longo da direção *zigzag*. A análise populacional, que pode ser vista na tabela 8, também mostra uma transferência de cargas do orbital  $p$  para o orbital  $s$ , com contribuições vindas dos orbitais localizados no plano ( $p_x + p_y$ ) e do orbital perpendicular ( $p_z$ ).

O aparecimento do caráter de auto dopante devido a deformações surge apenas para as estruturas do siliceno e germaneno - o qual não ocorre para o grafeno. Resultado similar foi encontrado por (WANG; DING, 2013), onde foi observado que o comportamento auto-dopante

pode surgir devido a compressão ou alongação (*strain* e *stress* biaxiais) - onde a compressão leva a uma dopagem do tipo *n*, enquanto a alongação leva a uma dopagem do tipo *p*. O mesmo comportamento foi observado para o siliceno por (QIN et al., 2012), entretanto usando deformações biaxiais o comportamento de auto dopante apareceu após  $\varepsilon = 0,07$  e a velocidade de Fermi teve poucas mudanças até a deformação limite.

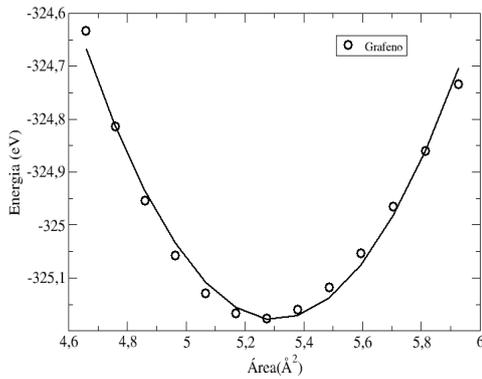
Esse efeito auto dopante devido a deformações no siliceno e germaneno é interessante por não precisar adicionar impurezas na estrutura. Apenas mudando a tensão, há como modificar as características do material. Ou seja, a magnitude da tensão aplicada pode controlar a densidade de estados nas proximidades do nível de Fermi.

A principal razão para que isso ocorra no siliceno e germaneno e não no grafeno é devido ao *buckling* nas estruturas de Si e Ge. Isto está relacionado com o fato que o último estado ocupado (HOMO) e o primeiro estado vazio (LUMO) fora do ponto *K* (onde o cone de Dirac está localizado) está mais próximo ao nível de Fermi para o siliceno e germaneno em comparação ao grafeno. A medida que as deformações aumentam, a distância entre átomos aumenta e o *buckling* nas estruturas diminui. Como consequência, há o surgimento de buracos nas proximidades do cone de Dirac caracterizando uma condução do tipo *p*. Os elétrons que antes estavam no ponto *K* são transferidos para as proximidades do ponto  $\Gamma$  - condução do tipo *n*. Ou seja, alguns elétrons que localizam-se na região onde o cone ocorre a dispersão linear são transferidos para ponto  $\Gamma$ , cujo orbital apresenta uma forma mais parabólica com contribuição predominantemente dos orbitais planares  $p_x$  e  $p_y$ . Já para o grafeno, como não há *buckling* em sua estrutura, a deformação aplicada não causa esse efeito auto dopante.

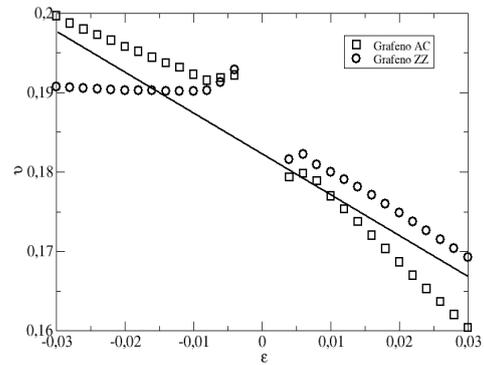
Siliceno apresenta dispersão de frequências de fônons positiva para deformações com até 17%, de acordo com (KALONI et al., 2013). A estabilidade é esperada para todas as estruturas com deformações abaixo da deformação limite. Acima disso devem aparecer frequências negativas na dispersão de frequências de fônons o que caracterizaria como uma instabilidade da estrutura.

Figura 19 – Expansão hidrostática e expansão uniaxial na direção *armchair*(AC) e *zigzag*(ZZ) para o grafeno (a,b), siliceno (c,d) e germaneno (e,f)

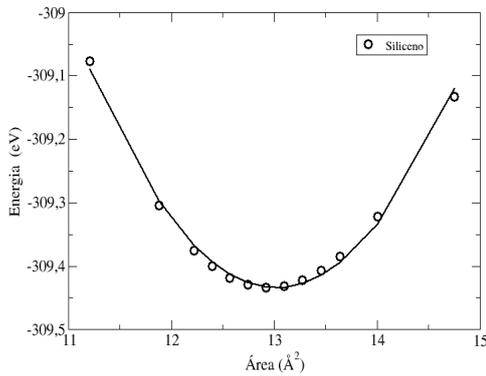
(a) Energia em função da área para o grafeno



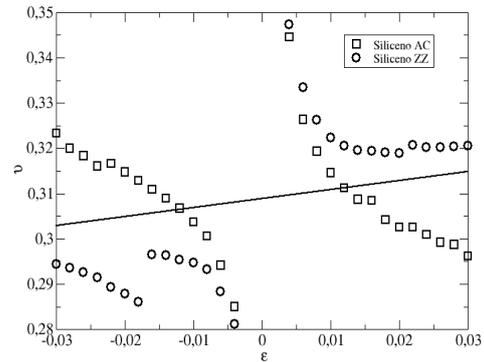
(b) Razão de Poisson ( $\nu$ ) em função da deformação( $\epsilon$ ) para o grafeno



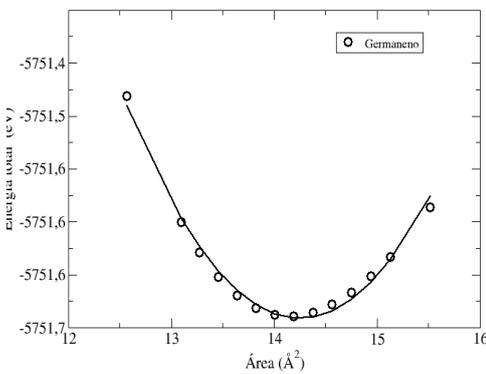
(c) Energia em função da área para o siliceno



(d) Razão de Poisson ( $\nu$ ) em função da deformação( $\epsilon$ ) para o siliceno



(e) Energia em função da área para o germaneno



(f) Razão de Poisson ( $\nu$ ) em função da deformação( $\epsilon$ ) para o germaneno

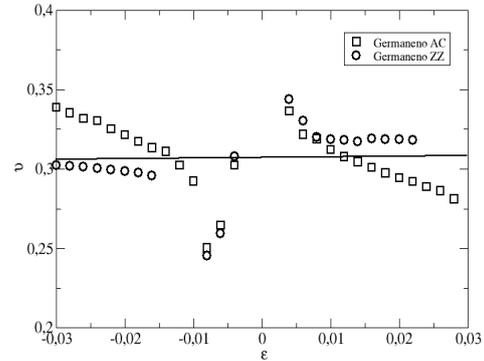
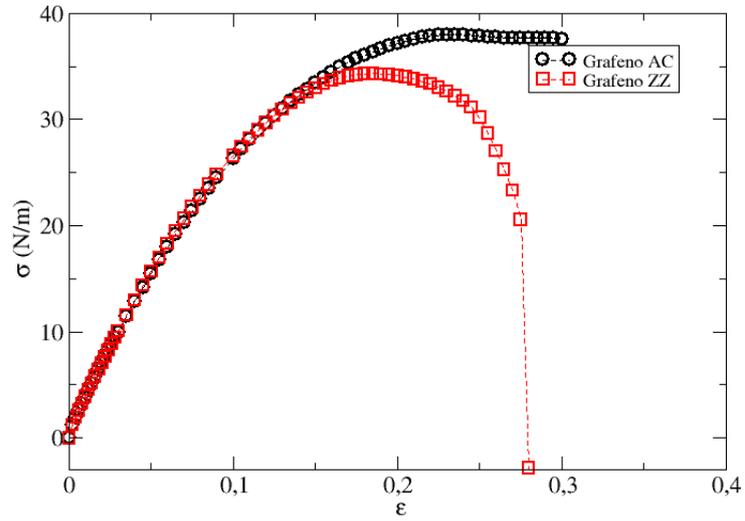
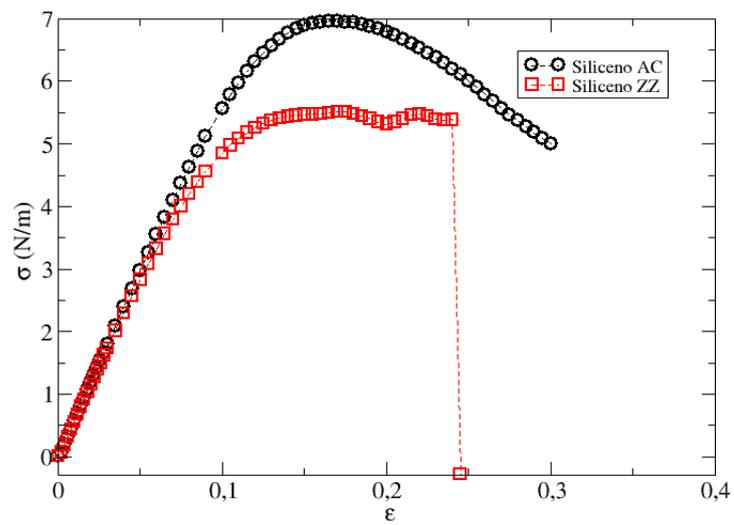


Figura 20 – Tensão em função da deformação para o grafeno



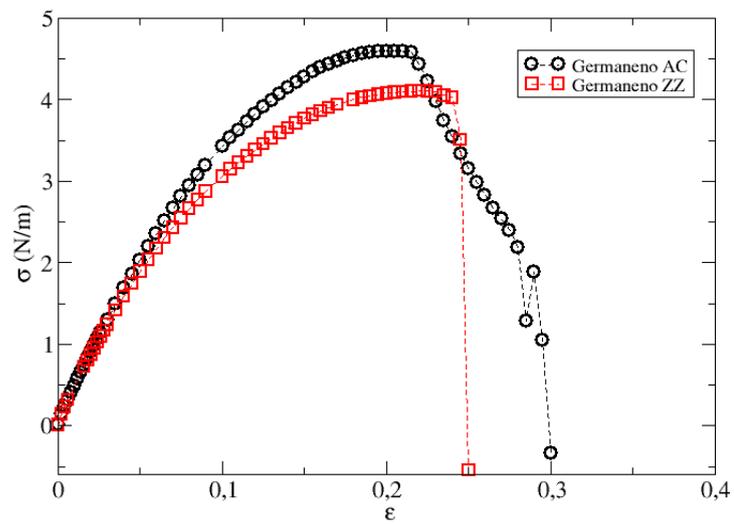
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 21 – Tensão em função da deformação para o siliceno



Fonte: Elaborado pelo autor

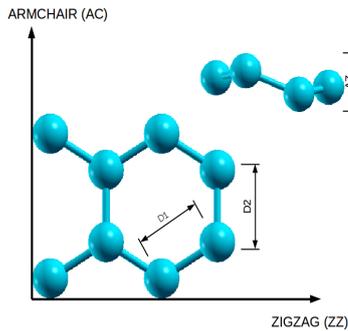
Figura 22 – Tensão em função da deformação para o germaneno



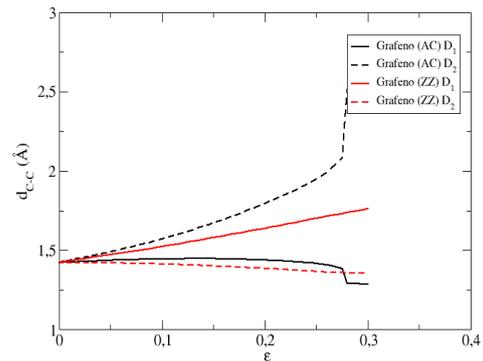
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 23 – Variação das distâncias de ligação e do *buckled* em função da deformação aplicada. As linhas pretas representam deformações na direção *armchair* e as linhas pretas as deformações na direção *zigzag*. Linha preenchidas correspondem a distâncias de ligação  $D_1$ , linhas pontilhadas as distâncias de ligação  $D_2$

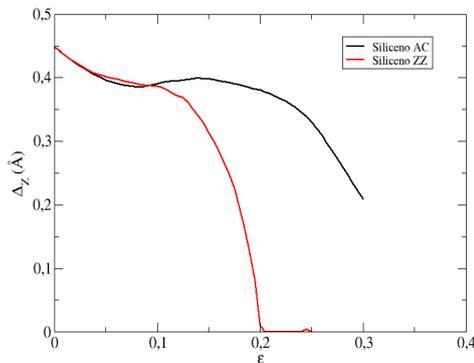
(a) Modelo esquemático das direções *armchair* e *zigzag* para a célula unitária com oito átomos na base. As distâncias de ligações  $D_1$  e  $D_2$ , bem como o *buckled*  $\Delta_Z$



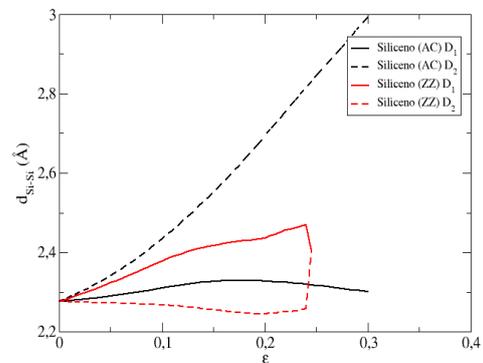
(b) Distância de ligação em função da deformação para o grafeno



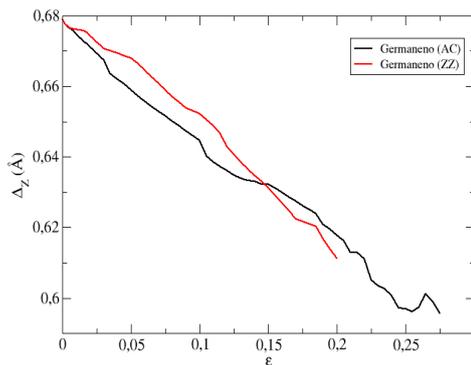
(c) *Buckled* em função da deformação para o siliceno



(d) Distância de ligação em função da deformação para o siliceno



(e) *Buckled* em função da deformação para o germaneno



(f) Distância de ligação em função da deformação para o germaneno

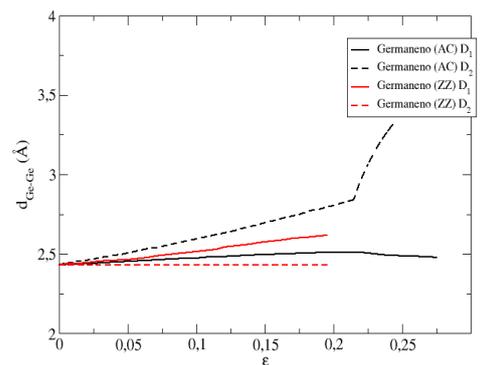
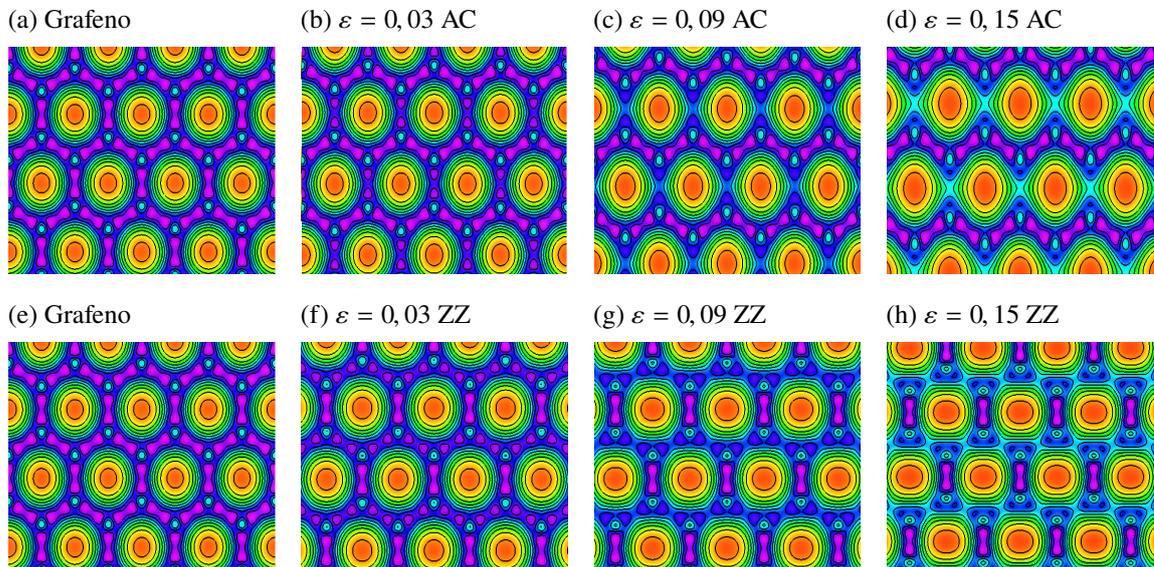
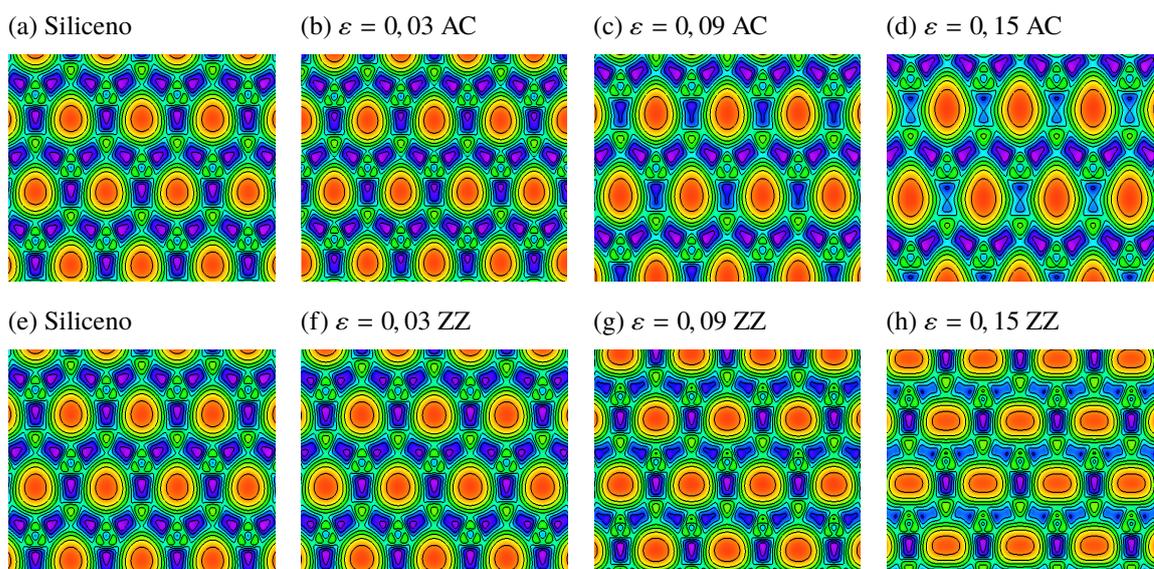


Figura 24 – Contorno da densidade de cargas do grafeno para diferentes deformações nas direções *armchair* (AA) e *zigzag* (ZZ). A cor vermelha representa menor densidade enquanto a violeta a maior densidade



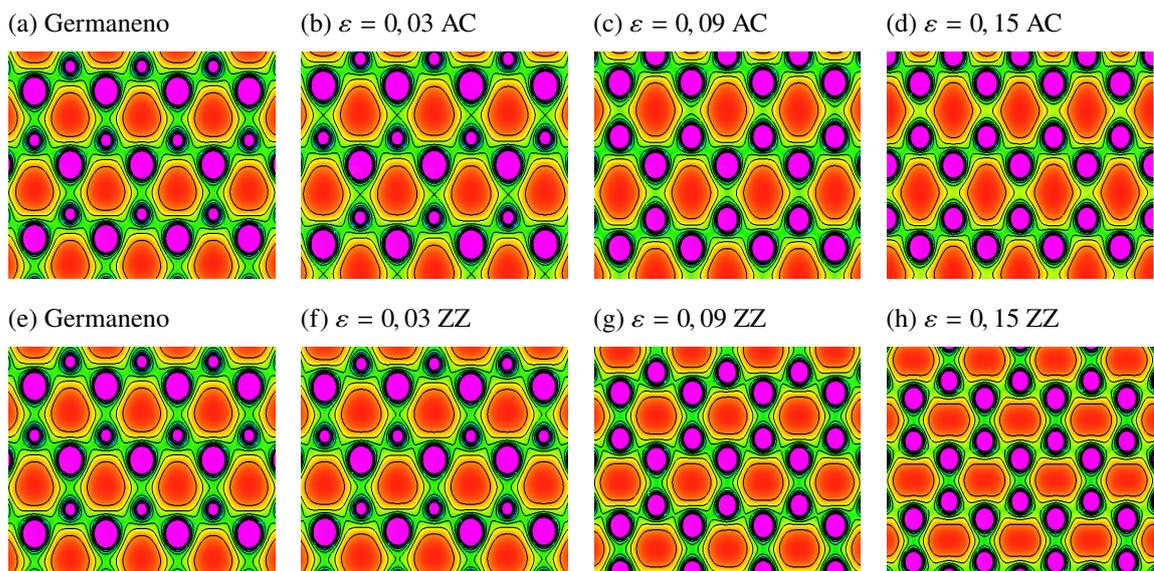
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 25 – Contorno da densidade de cargas do siliceno para diferentes deformações nas direções *armchair* (AA) e *zigzag* (ZZ). A cor vermelha representa menor densidade enquanto a violeta a maior densidade



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 26 – Contorno da densidade de cargas do germaneno para diferentes deformações nas direções *armchair* (AA) e *zigzag* (ZZ). A cor vermelha representa menor densidade enquanto a violeta a maior densidade



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 27 – Estrutura de bandas para o grafeno com deformações na direções *armchair* (AC) e *zigzag* (ZZ). A linha pontilhada representa o nível de Fermi

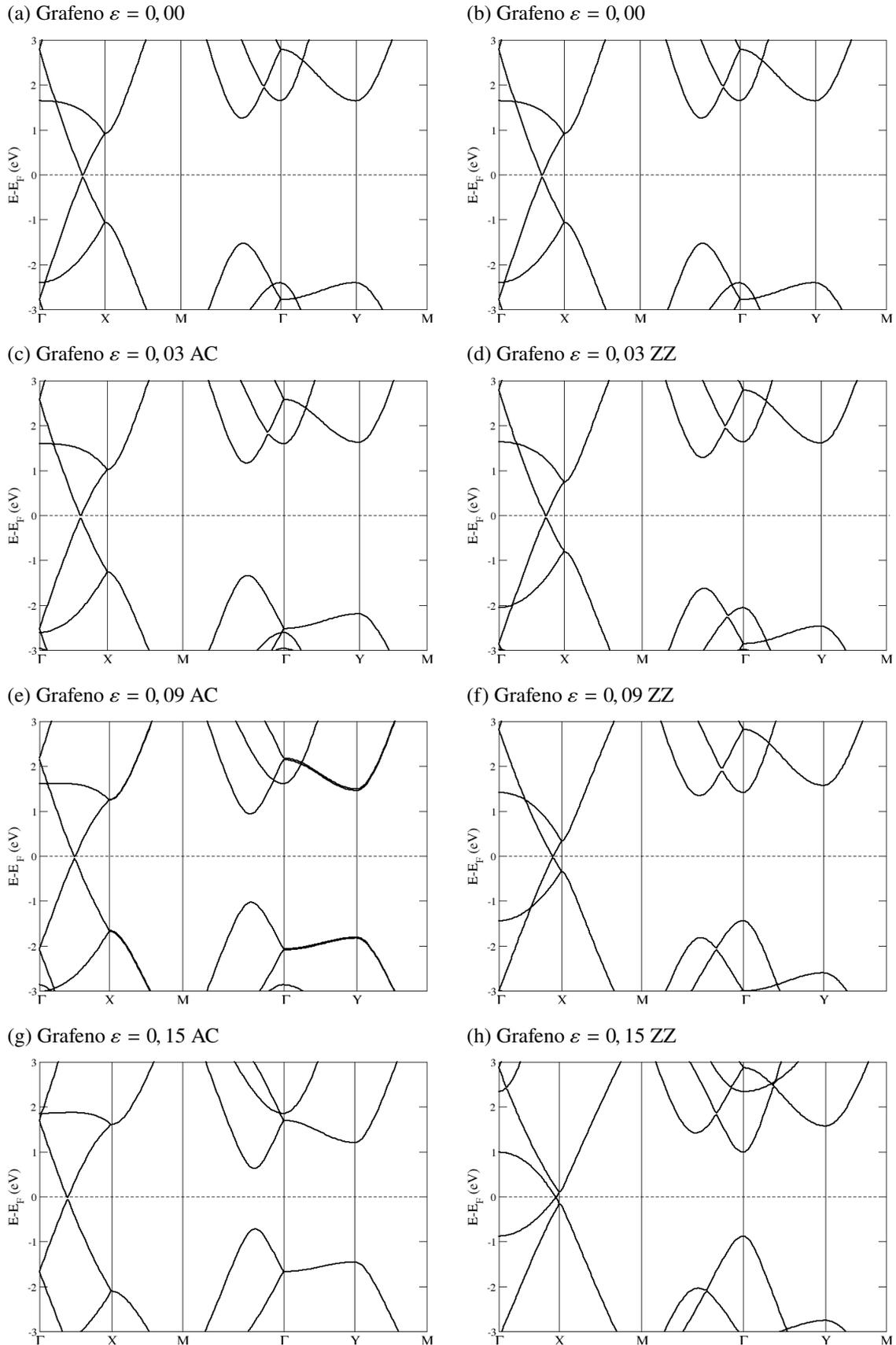


Figura 28 – Estrutura de bandas para o siliceno com deformações nas direções *armchair* (AC) e *zigzag* (ZZ). A linha pontilhada representa o nível de Fermi

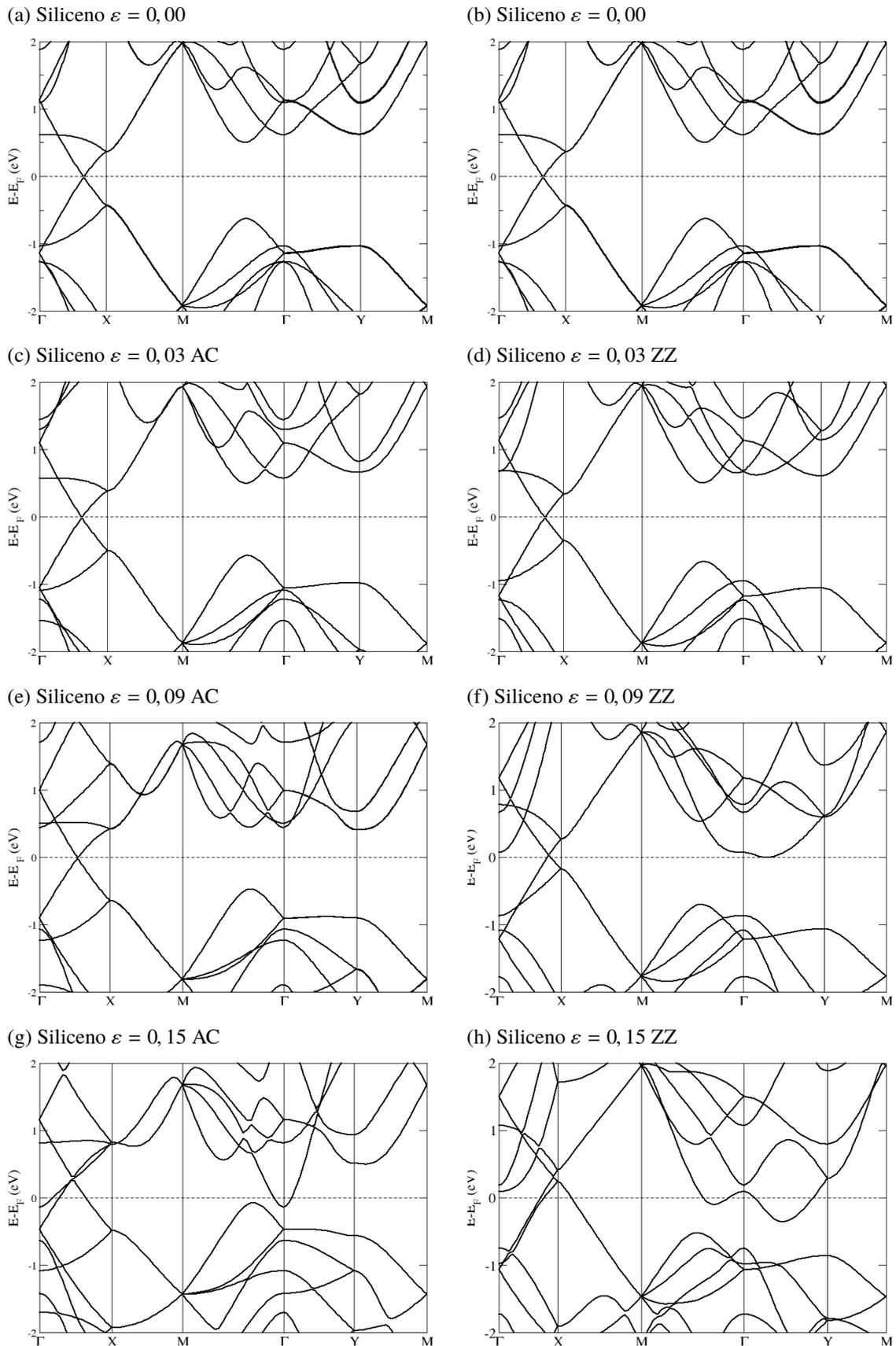
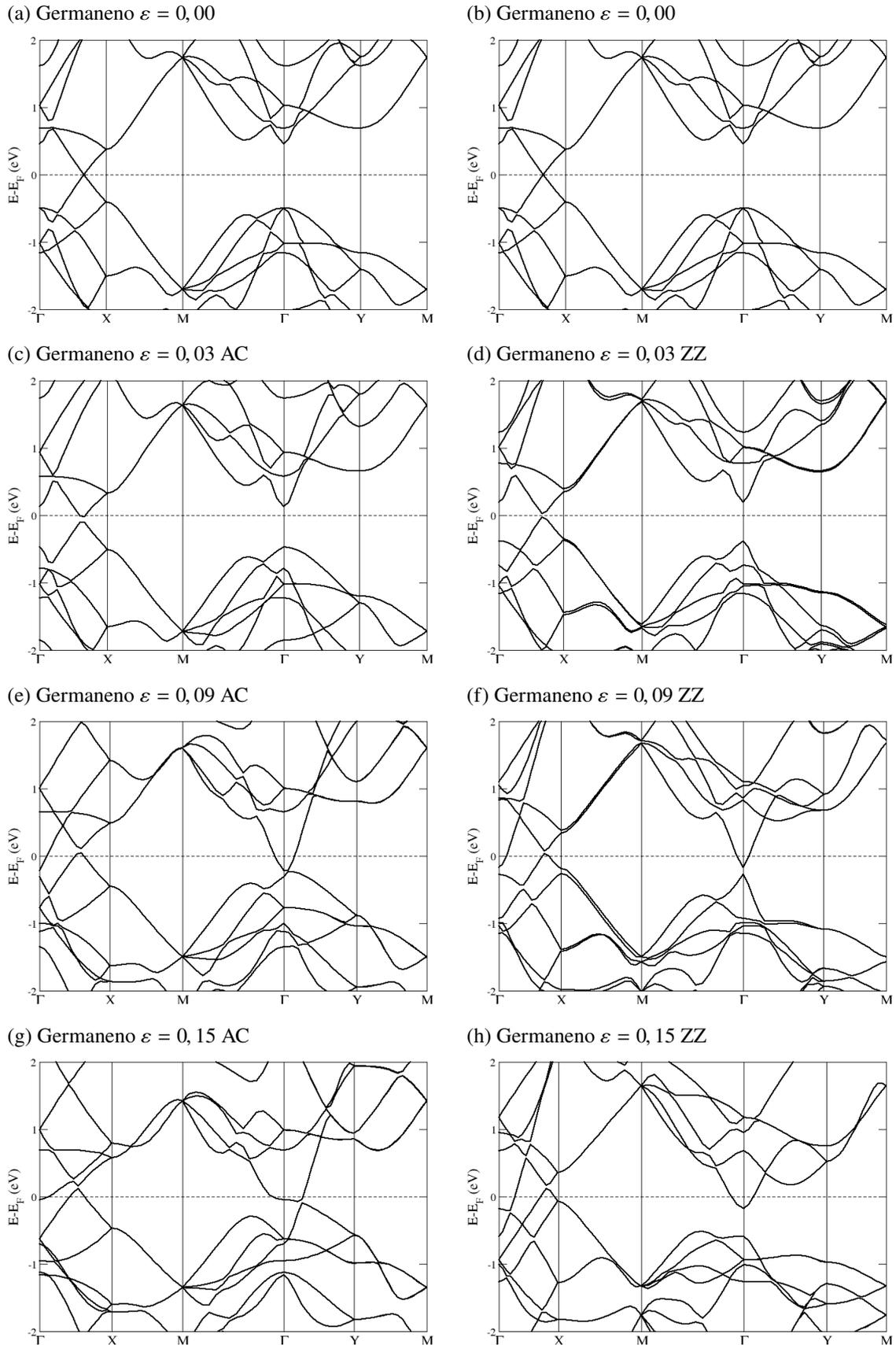


Figura 29 – Estrutura de bandas para o germaneno com deformações nas direções *armchair* (AC) e *zigzag* (ZZ). A linha pontilhada representa o nível de Fermi



## 4 CONCLUSÕES

Usando cálculos de DFT as propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas do grafeno, siliceno e germaneno foram estudadas sob atuação de deformações biaxiais e uniaxiais. A análise estrutural mostra que a hibridização  $sp^2$  ocorre apenas no grafeno, responsável pela ligação  $\sigma$  que garante a rigidez da estrutura. Devido a sua forma corrugada, a estrutura do siliceno e germaneno apresenta uma hibridização mista entre  $sp^2$  e  $sp^3$ .

Através da determinação dos coeficientes de Lamé foi possível determinar as constantes elásticas e com isso as propriedades mecânicas destes materiais foram investigadas de forma sistemática. Estas investigações apresentaram que o grafeno é o material com maior rigidez, cujo módulo de Young foi de 339,69N/m, e de fato, para o siliceno o módulo de Young em duas dimensões é de 17% (58,24N/m) do valor do grafeno, enquanto que para o germaneno corresponde a 12% (41,18N/m). A utilização da aproximação de Voigt para determinar o módulo de Bulk e o módulo de cisalhamento indicou, novamente, que o grafeno é mecanicamente mais estável do que o siliceno e germaneno - onde o módulo de Bulk para o grafeno foi de 92,42N/m e o módulo de cisalhamento foi de 71,28N/m. Para o módulo de Bulk, o siliceno apresentou 20,25% (18,72N/m) do valor do grafeno e o germaneno apresentou 14,29% (13,21N/m) do valor do grafeno. O módulo de cisalhamento aponta comportamento semelhante, onde para o siliceno o valor obtido foi de 15,82% (11,71N/m) do valor do grafeno e para o germaneno este valor foi de 11,61% (8,28N/m) do valor do grafeno. A tensão limite e deformação limite apresentam assimetrias, sendo maiores na direção *armchair*. O grafeno foi o que mais resistiu a deformação, chegando a 24,7% com uma tensão de 38,27N/m na direção *armchair*. Para o siliceno a deformação limite ficou em torno de 18% suportando uma tensão de 6,87N/m e para o germaneno a deformação limite é de 20,2% com uma tensão de 4,07N/m. Nossos resultados sugerem que a deformação na direção *armchair* causa um rompimento na ligação ao longo da elongação. De modo análogo acontece para deformações na direção *zigzag*.

Nossa análise populacional das cargas de Löwdin mostra que devido a deformações há uma transferência de cargas do orbital  $p$  para o orbital  $s$ . Para o grafeno essa transferência é principalmente devido aos orbitais que estão no plano ( $p_x + p_y$ ). Para o siliceno e germaneno, o aumento do orbital  $s$  ocorre devido a contribuições, tanto dos orbitais planares ( $p_x + p_y$ ) quanto do orbital perpendicular ao plano ( $p_z$ ). Com relação as propriedades eletrônicas, as três estruturas apresentaram dispersão linear (cone de Dirac) em torno do ponto K. O grafeno quando submetido a deformações ao longo da direção *zigzag* tem o cone de Dirac deslocado para o ponto X na ZB, mudando de uma dispersão linear para uma dispersão parabólica - o que causa em uma redução na condutividade elétrica nesse sentido. Para deformações ao longo da direção *armchair*, o grafeno não apresentou variação significativa em sua estrutura eletrônica de bandas, o que podemos concluir que a sua condutividade não mudou quando tensões e/ou deformações estão presentes. Porém o siliceno e germaneno submetido a deformações apresentam um caráter auto dopante. Com deformações de 9% o germaneno já apresenta esse comportamento para ambas as

direções (*armchair* e *zigzag*) de deformação. Para o siliceno ocorre de modo semelhante para deformações de 9% na direção *zigzag* e de 15% na direção *armchair*. As deformações causam o surgimento de buracos nas proximidades do cone de Dirac e os elétrons que antes estavam no ponto  $K$  são transferidos para as proximidades do ponto  $\Gamma$ . Ou seja, para o siliceno e germaneno temos que a magnitude da tensão aplicada pode controlar as propriedades eletrônicas induzindo um estado dopado.

## REFERÊNCIAS

- BANNIKOV, V. V.; SHEIN, I. R.; IVANOVSKII, A. L. Elastic and electronic properties of hexagonal rhenium sub-nitrides  $re_3n$  and  $re_2n$  in comparison with hcp-re and wurtzite-like rhenium mononitride ren. **physica status solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 248, n. 6, p. 1369–1374, 2011.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der physik**, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- CADELANO, E. **Graphene under strain. A combined continuum-atomistic approach**. 2011. Tese (Doutorado) — Universita'degli Studi di Cagliari, 2011.
- CAHANGIROV, S. et al. Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. **Physical review letters**, APS, v. 102, n. 23, p. 236804, 2009.
- CARLSSON, J. M. **Pseudopotentials: From ultrahar to ultrasoft**. 2013. Disponível em: <[http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/CASTEP\\_talks\\_07/carlsson2.pdf](http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/CASTEP_talks_07/carlsson2.pdf)>.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- CHOI, S.-M.; JHI, S.-H.; SON, Y.-W. Effects of strain on electronic properties of graphene. **Physical Review B**, APS, v. 81, n. 8, p. 081407, 2010.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: **Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals**. [S.l.]: World Scientific, 2010. p. 11–19.
- GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502 (19pp), 2009. Disponível em: <<http://www.quantum-espresso.org>>.
- HONENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. 864–871, 1964. ISSN 01631829.
- HU, Q. et al. First-principles studies of structural and electronic properties of hexagonal b c 5. **Physical Review B**, APS, v. 73, n. 21, p. 214116, 2006.
- JOHN, R.; MERLIN, B. Theoretical investigation of structural, electronic, and mechanical properties of two dimensional c, si, ge, sn. **Crystal Structure Theory and Applications**, Scientific Research Publishing, v. 5, n. 03, p. 43, 2016.
- KALONI, T. P.; CHENG, Y.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Hole doped dirac states in silicene by biaxial tensile strain. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 113, n. 10, p. 104305, 2013.
- KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. [S.l.]: Wiley New York, 1996. v. 8.
- KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. [s.n.], 2001. v. 3. ISSN 14337851. ISBN 3527303723. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/3527600043>>.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, 1965. ISSN 0031899X.

- KUNDALWAL, S.; MEGUID, S.; WENG, G. Strain gradient polarization in graphene. **Carbon**, Elsevier, v. 117, p. 462–472, 2017.
- LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. Theory of elasticity, vol. 7. **Course of Theoretical Physics**, Elsevier, New York, v. 3, p. 109, 1986.
- LECTURE, N.; NOVOSELOV, K. S. Konstantin Novoselov - Nobel Lecture. p. 106–131, 2010.
- LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.
- MAJID, M.; NAJLAA, B.; SAVINSKII, S. Modification of electronic properties of graphene under three patterns of elastic deformation. **Indian Journal of Physics**, Springer, v. 92, n. 2, p. 159–169, 2018.
- MIRÓ, P.; AUDIFFRED, M.; HEINE, T. An atlas of two-dimensional materials. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 18, p. 6537–6554, 2014.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical review B**, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.
- NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of modern physics**, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>>.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- PUGH, S. Xcii. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, Taylor & Francis, v. 45, n. 367, p. 823–843, 1954.
- QIN, R. et al. First-principles calculations of mechanical and electronic properties of silicene under strain. **Aip Advances**, AIP, v. 2, n. 2, p. 022159, 2012.
- RAPPE, A. M. et al. Optimized pseudopotentials. **Physical Review B**, APS, v. 41, n. 2, p. 1227, 1990.
- RUPP, C. J. **Sistemas bidimensionais formados por silício e germânio: Um estudo de primeiros princípios**. 2015. 199 p. Tese (Doutorado), 2015.
- ŞAHIN, H. et al. Monolayer honeycomb structures of group-iv elements and iii-v binary compounds: First-principles calculations. **Physical Review B**, APS, v. 80, n. 15, p. 155453, 2009.
- SANTOS, C. L. **Estudo de primeiros princípios em nanofios de arseneto de índio e fosfeto de índio**. 2011. 191 p. Tese (Doutorado), 2011.

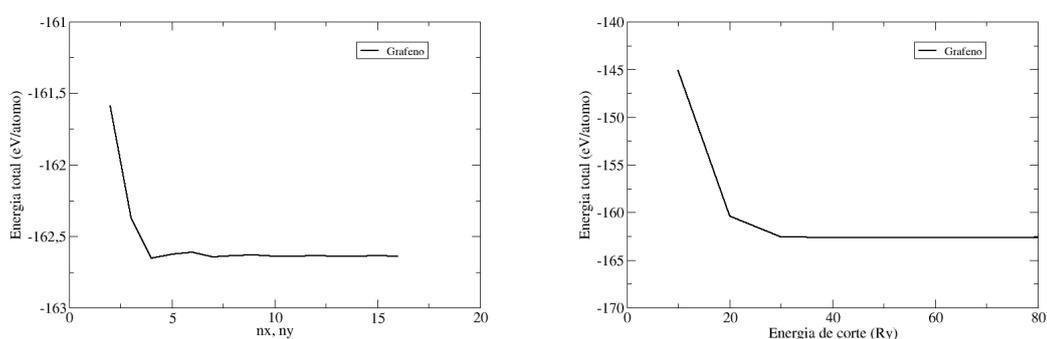
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical review B**, APS, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.
- VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, APS, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990.
- WANG, Y.; DING, Y. Strain-induced self-doping in silicene and germanene from first-principles. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 155, p. 6–11, 2013.
- WU, X.; PEI, Y.; ZENG, X. C. B2c graphene, nanotubes, and nanoribbons. **Nano letters**, ACS Publications, v. 9, n. 4, p. 1577–1582, 2009.
- XU, P. et al. Comparative study on the nonlinear properties of bilayer graphene and silicene under tension. **Superlattices and Microstructures**, Elsevier, v. 75, p. 647–656, 2014.
- ZHANG, H.; WANG, R. The stability and the nonlinear elasticity of 2d hexagonal structures of si and ge from first-principles calculations. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 406, n. 21, p. 4080–4084, 2011.
- ZHAO, J. et al. Rise of silicene: A competitive 2d material. **Progress in Materials Science**, Elsevier, v. 83, p. 24–151, 2016.

## APÊNDICE A – PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO

Os parâmetros para as três estruturas foram escolhidas até que a convergência atingisse  $3 \times 10^{-3}$  eV/átomo. A seguir seguem os gráficos para o número de pontos  $k$  e energia de corte para as ondas planas. Para as três estruturas foram escolhidos  $n_x = n_y = 12$  e  $E_{cut} = 60Ry$ .

Figura 30 – Número de pontos  $k$  e energia de corte para o grafeno

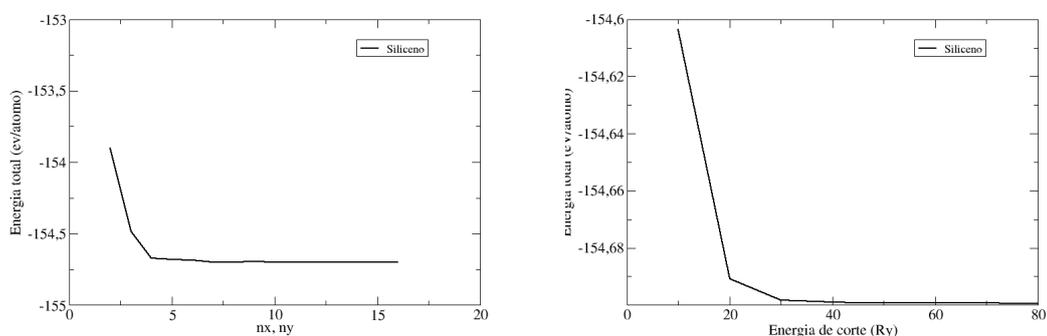
- (a) Energia total por átomo em função do número de pontos  $k$  na ZB      (b) Energia total por átomo em função da energia de corte para as ondas planas



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 31 – Número de pontos  $k$  e energia de corte para o siliceno

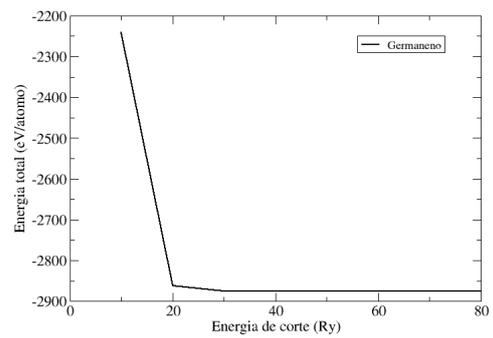
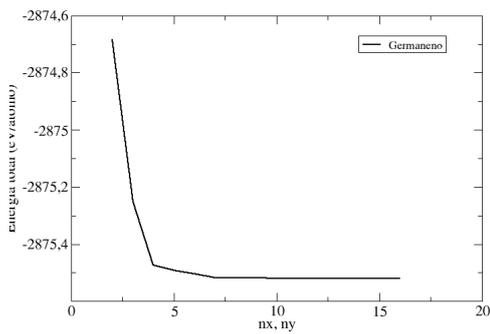
- (a) Energia total por átomo em função do número de pontos  $k$  na ZB      (b) Energia total por átomo em função da energia de corte para as ondas planas



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 32 – Número de pontos  $k$  e energia de corte para o siliceno

- (a) Energia total por átomo em função do número de pontos  $k$  na ZB      (b) Energia total por átomo em função da energia de corte para as ondas planas



Fonte: Elaborado pelo autor

## APÊNDICE B – DENSIDADE DE ESTADOS

A seguir apresentamos a densidade de estados projetadas sobre os orbitais  $s$ ,  $p_x + p_y$  (no plano) e  $p_z$  (perpendicular) sob diferentes deformações nas direções *armchair* (AC) e *zigzag* (ZZ). Nas imagens, a linha preta representa o orbital  $s$ , a linha vermelha o orbital  $p_z$  e a linha verde os orbitais  $p_x + p_y$ .

Figura 33 – Densidade de estados projetada para os orbitais  $s$  e  $p$  do grafeno com deformações na direção *armchair* (AC) e *zigzag* (ZZ). A linha pontilhada representa o nível de Fermi

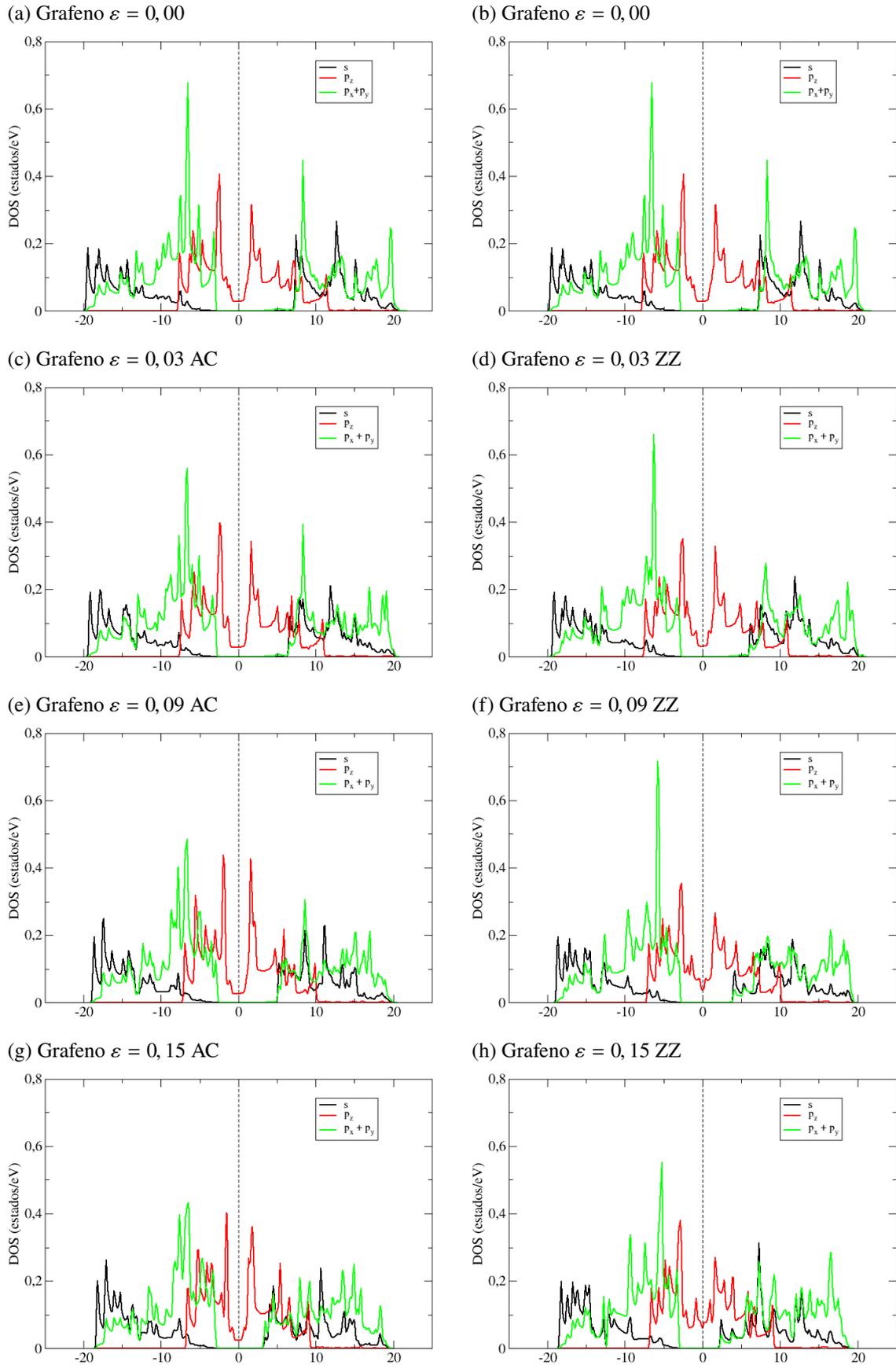


Figura 34 – Densidade de estados projetada para os orbitais  $s$  e  $p$  do siliceno com deformações na direção *armchair* (AC) e *zigzag* (ZZ). A linha pontilhada representa o nível de Fermi

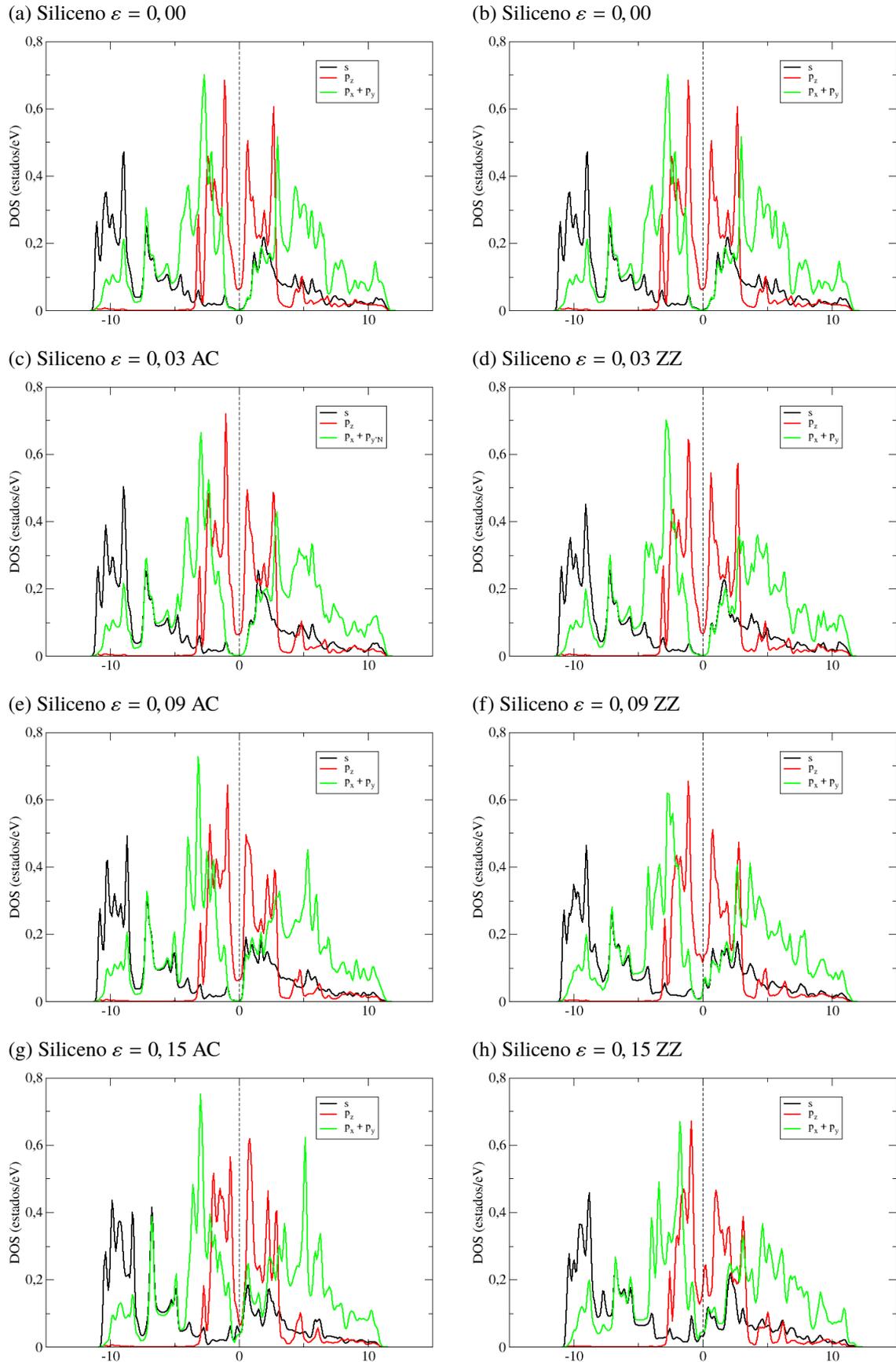


Figura 35 – Densidade de estados projetada para os orbitais  $s$  e  $p$  do siliceno com deformações na direção *armchair* (AC) e *zigzag* (ZZ). A linha pontilhada representa o nível de Fermi

