



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Trabalho de conclusão de curso

Estudo de primeiros princípios da estrutura eletrônica  
de materiais bidimensionais

Acadêmico: André Mikio A. Shimonishi  
Orientador: Prof. Luiz Gustavo D. Silveira

Maringá  
2017

---



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Trabalho de conclusão de curso

Estudo de primeiros princípios da estrutura eletrônica  
de materiais bidimensionais

Monografia de Trabalho de Conclusão de  
Curso apresentada ao Departamento de  
Física da Universidade Estadual de  
Maringá como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Bacharel em Física.

Acadêmico: André Mikio A. Shimonishi  
Orientador: Prof. Luiz Gustavo D. Silveira

Maringá  
2017

---

# Resumo

O estudo de materiais bidimensionais teve grande popularização após a descoberta do grafeno e suas incríveis propriedades eletrônicas e mecânicas. O grafeno no entanto é um semicondutor de gap zero, inviabilizando sua utilização em grande parte das aplicações tecnológicas. Para possibilitar um aproveitamento completo do potencial do material, é necessário encontrar uma maneira de controlar seu gap, seja pela introdução de métodos que permitam controle destas características ou pela busca de outros materiais que forneçam propriedades similares, com maior possibilidade de controle.

Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades eletrônicas para o grafeno, assim como o siliceno e germaneno, materiais bidimensionais similares ao grafeno, e que se mostram promissores para utilização em diversas aplicações. O estudo foi realizado por meio de simulações *ab-initio* baseadas na teoria do funcional da densidade. Nas simulações foram estudados os efeitos na estrutura de bandas e densidade de estados resultantes de um campo elétrico externo aplicado perpendicularmente aos materiais, em diferentes intensidades. As simulações foram feitas à partir de uma estrutura relaxada por meio de uma simulação e densidades de cargas encontradas através do cálculo autoconsistente, todos os procedimentos sendo realizados por meio do programa VASP.

A determinação da estrutura de bandas e densidades de estados foi realizada inicialmente desconsiderando-se efeitos de interação spin-órbita. Os procedimentos foram então repetidos para analisar quais as modificações o acoplamento spin-órbita tem sobre a estrutura de bandas. Para o Grafeno não foram observadas modificações no gap, independente da interação spin-órbita e campo externo. Para o siliceno e germaneno, no entanto, foram observadas aberturas de gap sendo encontrada uma dependência linear do gap com o módulo do campo.

**Palavras Chave:** Materiais bidimensionais, teoria do funcional da densidade, VASP

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>i</b>
<b>Introdução</b>	<b>2</b>
<b>1 Grafeno, siliceno e germaneno</b>	<b>3</b>
1.1 Materiais 2D	3
1.2 Grafeno	4
1.2.1 Estrutura e Propriedades	5
1.2.2 O paradoxo de Klein	8
1.3 Heteroestruturas de grafeno	8
1.4 O efeito Hall	9
1.5 Siliceno e germaneno	10
1.6 Interação Spin-Órbita	12
<b>2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)</b>	<b>17</b>
2.1 Equação de Schrödinger para vários corpos	17
2.2 Teorema de Hohenberg-Kohn	19
2.3 Equações de Kohn-Sham	20
2.3.1 LDA - Aproximação local da densidade	22
2.3.2 GGA - Aproximação do Gradiente generalizado	23
<b>3 PAW - Projector Augmented Wave Method</b>	<b>24</b>
<b>4 Simulações</b>	<b>27</b>
4.1 VASP	27
4.2 Procedimentos	28
4.2.1 Relaxamento Estrutural	28
4.2.2 SCF - Cálculo auto-consistente da densidade de elétrons	28
4.2.3 DOS - Densidades de Estados	29
4.2.4 Bandas	29
4.3 Resultados e Análise	31
4.3.1 Grafeno	31
4.3.2 Siliceno	35
4.3.3 Germaneno	39
<b>Conclusões</b>	<b>45</b>
<b>A Parâmetros utilizados</b>	<b>46</b>
<b>B Arquivos de Entrada</b>	<b>49</b>



# Introdução

O estudo de materiais bidimensionais teve um grande aumento de interesse desde a descoberta do grafeno, um material composto de átomos de carbono organizados em célula hexagonal cujas propriedades diferiam surpreendentemente de suas contrapartes tridimensionais, como a grafite. Estes materiais possuem propriedades elétricas de grande interesse para aplicações tecnológicas, assim como a possibilidade de redução das dimensões para componentes hoje produzidos com materiais tridimensionais.

Com a descoberta do grafeno iniciou-se uma busca por diferentes materiais que, em duas dimensões, fossem capazes de fornecer propriedades similares às do grafeno, ao mesmo tempo fornecendo diferentes aplicações possíveis. O silício assim como o germânio são materiais cuja aplicação tecnológica já fora bem estabelecida e logo se tornaram alvo de estudos para a viabilidade de suas estruturas bidimensionais.

A produção destas estruturas de siliceno e germaneno foi estudada por um longo tempo, buscando métodos viáveis de produzi-las em laboratório. Tal feito foi realizado apenas em 2012 [1] e 2014 [2] através da deposição de camadas de silício e germânio em substratos de prata e platina, respectivamente.

A possibilidade de produção em laboratório elevou o interesse pelos materiais, que devido às suas interações spin-órbita mais intensas, comparadas ao carbono, poderiam apresentar características tão fantásticas quanto às do grafeno, demonstrando muitas propriedades comuns a ele. Estruturalmente, apresentam uma célula hexagonal, assim como o grafeno, porém "enrugada", com dois sítios distintos separados por uma pequena distância ao longo do eixo z.

Neste trabalho é feito um estudo das estruturas de bandas e densidades de estados para o grafeno, siliceno e germaneno, de forma a estudar influência de efeitos spin-órbita assim como da aplicação de um campo elétrico na estrutura de bandas. Para este estudo empregou-se o software VASP que se utiliza da Teoria do Funcional da Densidade assim como métodos de aproximação para determinar a distribuição de cargas do sistema e, a partir desta, suas propriedades.

Através deste software foram realizadas simulações com e sem efeitos de spin-órbita, assim como com a introdução de um campo elétrico externo, em diversas intensidades, sobre o sistema. Desta forma foi realizada uma análise das bandas de energia do sistema, abertura de gaps, sob diferentes condições assim como a formação de cones de Dirac.

# Capítulo 1

## Grafeno, siliceno e germaneno

### 1.1 Materiais 2D

Materiais cuja estrutura cristalina é composta por apenas uma camada de átomos pareciam impossíveis de se obter até recentemente. Diversos obstáculos se propunham a deter seu desenvolvimento, os principais sendo a estabilidade de estruturas deste tipo e a produção destes materiais.

Primeiramente, da mesma forma que o papel tem uma estrutura muito mais frágil que sua contraparte em três dimensões, a estrutura de um cristal 2D possui muito mais fragilidade a deformações e dobras que o levam a formar uma estrutura 3D. Além disso, a limitação da estrutura do material à duas dimensões também traz consigo instabilidades termodinâmicas [3] que ocorrem para uma e duas dimensões (1D e 2D).

Estes obstáculos, embora prejudiquem o desenvolvimento destes materiais, são apenas uma das evidências para o quanto as características destes podem variar com a remoção de uma dimensão dos cristais.

Materiais bidimensionais são de grande interesse para a indústria, com prospectos de redução nas dimensões de dispositivos, assim como melhora nas propriedades eletrônicas e mecânicas dos materiais. Para a ciência, abrem um enorme leque de possibilidades de estudos, desde a produção de estruturas mais simples até as complexas propriedades de estruturas compostas de camadas intercaladas [4] de diferentes materiais bidimensionais, que fornecem propriedades que vão muito além daquelas que seus compostos são capazes.

Por estas, e diversas outras razões [5, 6], estes materiais tem sido o foco de diversas pesquisas buscando compreender não só como suas propriedades diferem de suas contrapartes tridimensionais, mas como pode-se controlar tais propriedades e aplicá-las de forma prática. Um dos fatores de maior importância para estes elementos é o gap de energia, ilustrado na figura 1.1, entre a banda de condução e a banda de valência de cada um dos materiais, permitindo o controle sobre suas habilidades de condução de corrente.

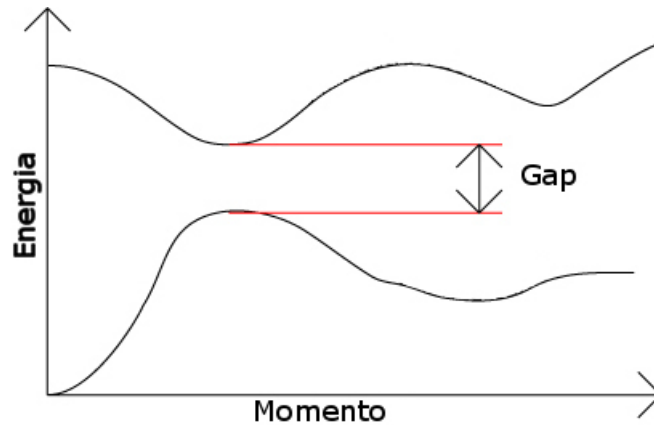


Figura 1.1: Ilustração de um gap direto nas bandas de energia de um dado material [7]

O grafeno em particular é um semiconductor de gap-zero, cuja estrutura de bandas é popular por possuir o chamado cone de Dirac, que reflete as propriedades de transporte dos portadores de carga do material, além de resultar no gap nulo do material. Seu gap é um dos problemas que interfere em sua aplicabilidade na eletrônica, impedindo o uso do material em microprocessadores ou outras aplicações que dependem do controle de gap do material. O gap do grafeno não sofre alterações sob efeitos de campo (ao menos para camadas únicas [8]), isso impede o controle das propriedades de condução com diferenças de potencial, levando à busca de novas formas de controle ou materiais que permitam uma melhor manipulação de suas propriedades.

## 1.2 Grafeno

O grafeno consiste de um cristal bidimensional cuja estrutura é formada por átomos de carbono distribuídos em um padrão hexagonal [3]. É um dos materiais mais populares atualmente [9] e fornece propriedades fantásticas para diversas aplicações, sendo que novas características ainda são descobertas periodicamente, não somente por proeza do material, mas também por reflexo de sua popularidade, que continua a crescer, conforme ilustrado por 1.2



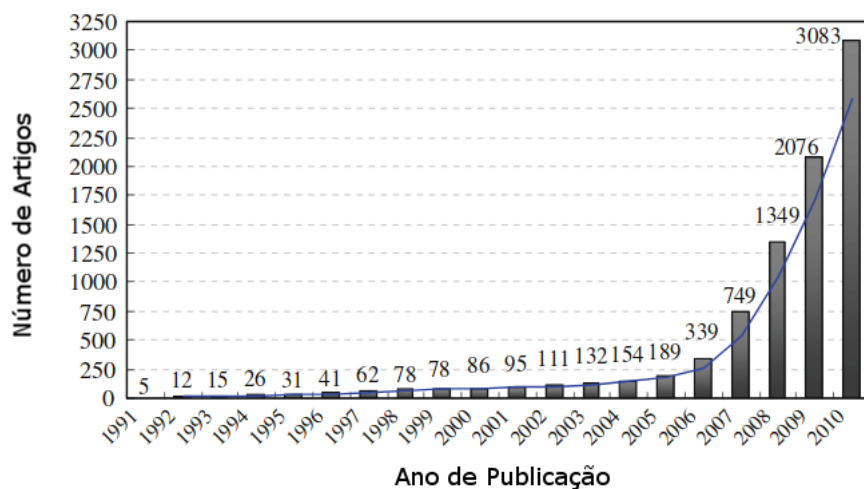


Figura 1.2: Estatísticas de Pesquisa para o grafeno [10]

Esta popularidade não é desmerecida, uma vez que breves estudos do material já comprovavam suas fantásticas habilidades eletrônicas e mecânicas. Além disso, um dos fatores que tem grande peso na fama do material é a facilidade na produção de camadas para estudo. O processo pode ser realizado de forma simples e barata [11, 12], sendo altamente viável para estudo em laboratório.

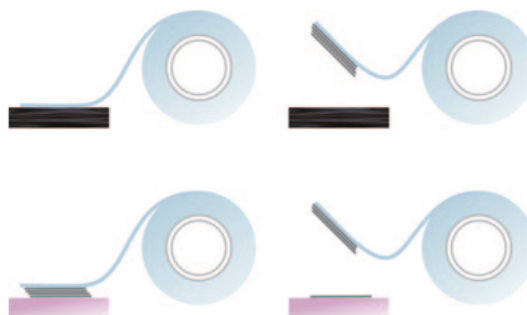


Figura 1.3: Método de exfoliação mecânica, "Scotch Tape Method". Imagem adaptada de [3]

O método mais simples é o método de exfoliação mecânica ou "Scotch-Tape Method", ilustrado em 1.3, e consiste do uso de fita adesiva como meio de extração de porções do grafite para criar as camadas de grafeno a serem estudadas. A qualidade do grafite pode elevar o preço do método, mas em geral estudos mais simples podem ser realizados mesmo com baixa qualidade de grafite.

### 1.2.1 Estrutura e Propriedades

O grafeno é composto puramente por átomos de carbono com estrutura de "Favos de Mel" ou *Honeycomb Lattice*, ilustrada em 1.4.

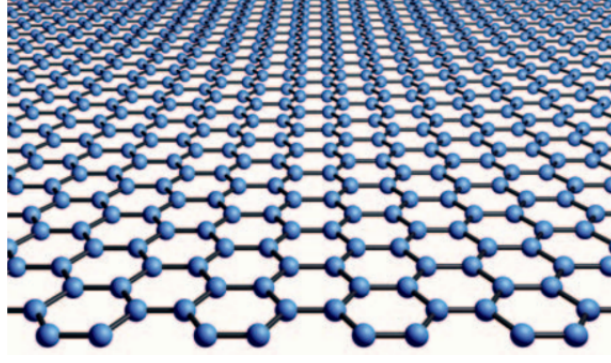


Figura 1.4: Estrutura cristalina característica do grafeno [3]

O sistema é composto por dois sítios, ilustrados na figura 1.5 (a), e pode ser descrito por meio de dois vetores base, que podem ser representados em coordenadas cartesianas como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1.1)$$

sendo  $a$  o parâmetro de rede do sistema. A tabela 1.1 ilustra os parâmetros de rede encontrados na literatura para os três materiais estudados neste trabalho, sendo que  $d$  e  $\Delta z$  representam, respectivamente, a distância entre os primeiros vizinhos e o deslocamento entre sítios ao longo do eixo  $z$ .

Material	$d(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$\Delta z(\text{\AA})$
grafeno	1,414	2,456	-
siliceno	2,248	3,820	0,44
germaneno	2,382	4,0	0,64

Tabela 1.1: Parâmetros estruturais do siliceno grafeno e germaneno [13]

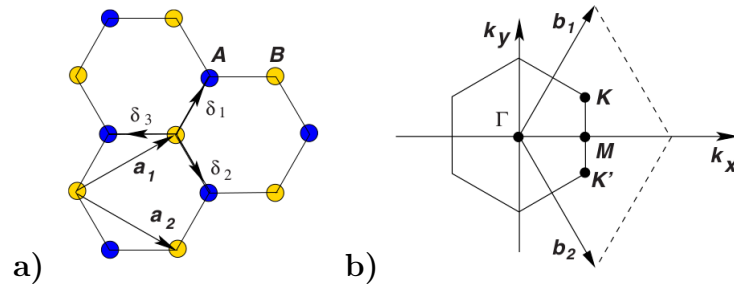


Figura 1.5: a) Ilustração dos vetores base da célula unitária; b) Zona de Brillouin do grafeno. Imagens retiradas de [14]

Os vetores  $\delta_i$  ilustrados na figura 1.5 (a) indicam as posições dos primeiros vizinhos, sendo dados por

$$\vec{\delta}_1 = \frac{d}{2}(1, \sqrt{3}) \quad , \quad \vec{\delta}_2 = \frac{d}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \vec{\delta}_3 = -d(1, 0) \quad (1.2)$$

A figura 1.5 (b) ilustra a zona de Brillouin do grafeno e seus pontos de alta simetria  $\mathbf{K}$ ,  $\mathbf{\Gamma}$  e  $\mathbf{M}$ , com  $b_1$  e  $b_2$  representando os vetores da rede recíproca, que são descritos por

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (1.3)$$

Os pontos  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$  são chamados pontos de Dirac e representam os locais onde ocorre a formação dos cones de Dirac.

Cada átomo de carbono faz três ligações com átomos vizinhos, sendo que estas ligações se dão pela hibridização de um orbital  $s$  e dois orbitais  $p$ , formando três orbitais híbridos  $sp^2$ , com um orbital  $p$  semi-ocupado orientado na direção  $z$  (perpendicular ao plano de grafeno). Cada um dos orbitais híbridos forma uma ligação  $\sigma$  (caracterizada pela sobreposição direta de dois orbitais) com um orbital  $sp^2$  vizinho, enquanto os orbitais  $p_z$  de cada átomo da estrutura formam ligações  $\pi$  entre si. As ligações podem ser observadas em 1.6.

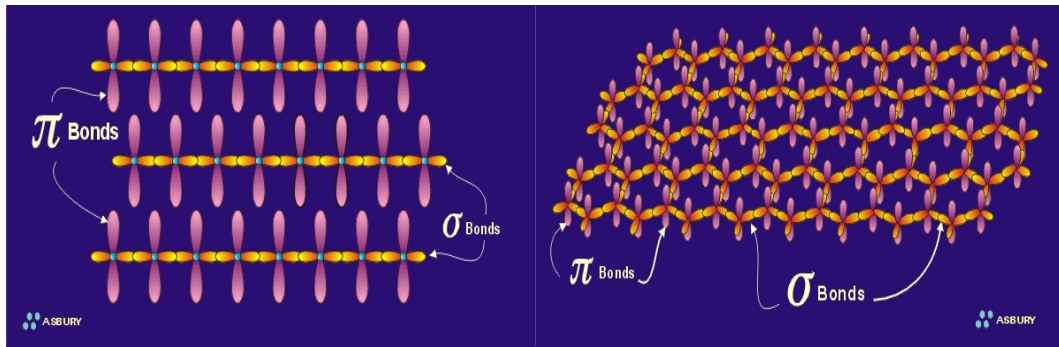


Figura 1.6: Estrutura do carbono ilustrando seus orbitais híbridos e ligações químicas. Imagens adaptadas de [15]

As ligações  $\sigma$  são mais fortes que as ligações  $\pi$ , porém são estas ligações mais fracas que fornecem grande parte das propriedades elétricas do grafeno. A orientação dos orbitais  $p$  na estrutura do material lhe fornece a resistência a distorções ao longo do plano da estrutura.

Os elétrons do grafeno, diferentemente de materiais tradicionais, não seguem as relações descritas pela equação de Schrödinger, mas sim aquelas descritas pela equação de Dirac [16]. Tradicionalmente estes elétrons se comportam como partículas massivas, com uma relação de dispersão proporcional ao quadrado do momento, ou seja, uma relação parabólica. Os elétrons do grafeno, no entanto, se comportam como férmions de Dirac sem massa (mas que mantém sua carga) de alta mobilidade, possuindo uma relação linear com o momento que por sua vez produz o cone de Dirac, representado na figura 1.7 abaixo.

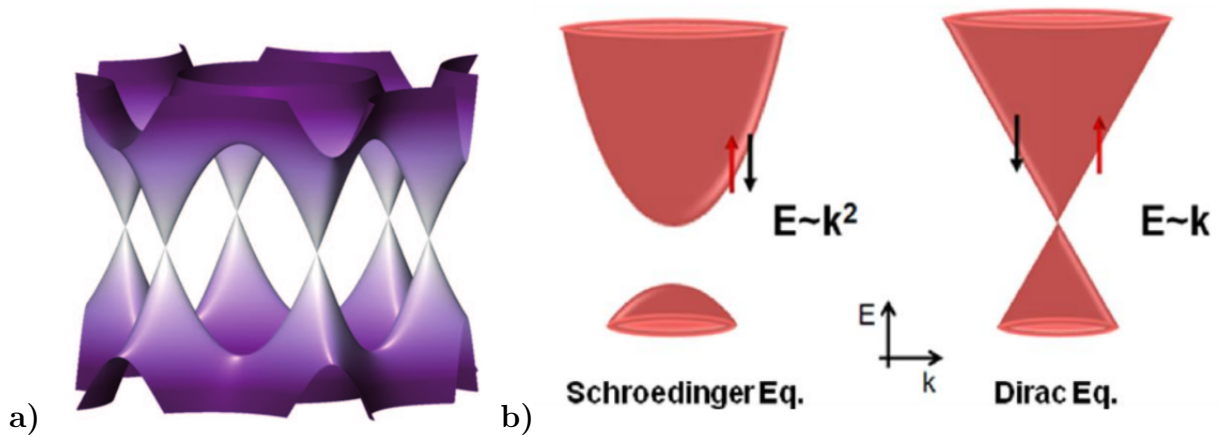


Figura 1.7: **a)** Estrutura de Bandas do grafeno ilustrando a formação dos cones de Dirac [3]**b)** Representação das relações de dispersão para elétrons em um metal típico (parabólica) e para metais que possuem uma dependência linear [17]

## 1.2.2 O paradoxo de Klein

O paradoxo de Klein descreve o aumento da probabilidade da ocorrência do tunelamento quântico por partículas relativísticas quando a altura da barreira de potencial excede valores de  $2m_0c^2$ , sendo  $m_0$  a massa de repouso do elétron e  $c$  a velocidade da luz no vácuo. Tal fenômeno pode ser observado no grafeno e traz diferentes interpretações para as características observadas [18]. Uma destas é que os buracos e elétrons no grafeno se comportam como se não possuíssem massa, como resultado da supressão de retrodifusão [3], uma vez que estas partículas mantêm velocidade constante e a retrodifusão requer que sua velocidade se anule em no ponto de reflexão.

Como resultado da massa nula das quasipartículas, temos que a probabilidade de tunelamento em barreiras de potencial se torna unitária, resultando na conversão perfeita de elétrons em buracos nas barreiras de potencial (ao menos em incidência normal), que leva à ausência de localização e uma condutância mínima finita [6].

## 1.3 Heteroestruturas de grafeno

De forma geral o grafeno pode ser considerado como uma fina camada de grafite, mas a redução do material a duas dimensões fornece propriedades extremamente peculiares e características da natureza 2D do material. Estes atributos podem variar ainda mais quando se combinam camadas de grafite sendo que, a cada camada adicionada, novas propriedades são reveladas e o próprio grafite pode ser obtido a partir de 10 camadas do grafeno [19].

Além de realizar o empilhamento de camadas de grafeno também é possível criar materiais 3D empilhando diferentes materiais 2D ou de poucas camadas. Estes por sua vez podem ser empilhados em diferentes configurações de forma a gerar propriedades únicas a cada configuração utilizada. Estes materiais são chamados heteroestruturas, ilustrada em 1.8, e podem ser realizados com diversos compostos que vão muito além do grafeno.

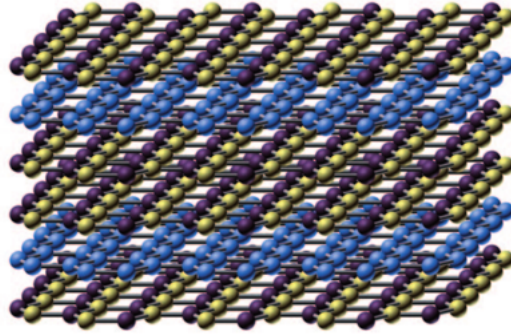


Figura 1.8: Heteroestrutura de grafeno. Imagens adaptadas de [3]

## 1.4 O efeito Hall

O efeito Hall quântico é um efeito de quantização da condutividade, representada em 1.9, que ocorre em estruturas bidimensionais sobre a ação de campos magnéticos. Uma das descobertas mais impressionantes feitas para o grafeno, ao menos não relacionada as suas surpreendentes propriedades eletrônicas e mecânicas, foi a observação de uma nova forma do efeito Hall quântico, relacionada à quiralidade dos elétrons no material. Esse novo fenômeno recebeu o nome Efeito Hall Quântico Semi-inteiro para evidenciar como este se diferencia das demais formas do efeito (Efeitos Hall Inteiro e Fracionário). O efeito observado é caracterizado por

$$\sigma_{xy} = \pm \frac{4e^2}{h} (N + 1/2) \quad (1.4)$$

que representa a mesma condutividade em passos observada no efeito Hall Quântico Inteiro, porém deslocada em  $\frac{1}{2}$  da curva característica do efeito original.

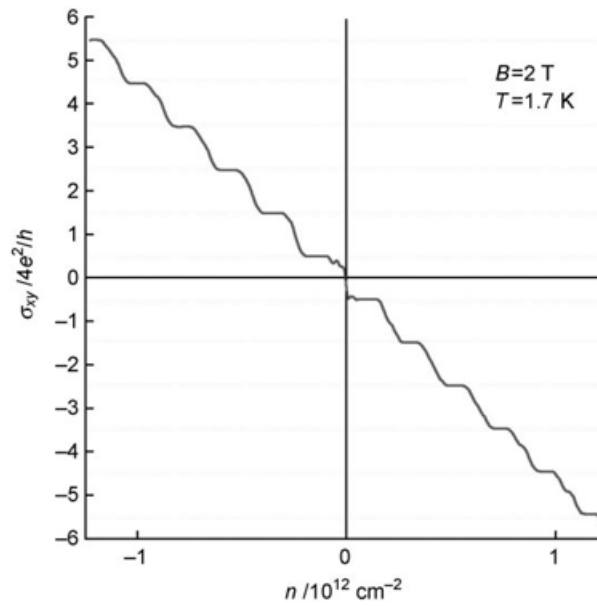


Figura 1.9: Condutividade em função do número de portadores de carga. Imagem retirada de [3]

Além desta peculiaridade para o efeito Hall Quântico a condutividade do grafeno não sofre os mesmos efeitos para baixas densidades de portadores de carga de metais tradicionais. Tradicionalmente, metais em baixa temperatura com densidade de portadores baixas sofrem uma transição metal-isolante, tendendo a uma condutividade nula. O grafeno por outro lado, em temperaturas próximas à do hélio líquido, tende a um valor mínimo de condutância próximo ao quantum de condutância,  $\sigma_{min} = \frac{e^2}{h}$ , por portador de carga.

## 1.5 Siliceno e germaneno

Como mencionado anteriormente o grafeno e suas surpreendentes propriedades despertaram enorme interesse em cristais bidimensionais. Duas variantes análogas ao grafeno que despertaram o interesse de pesquisadores são o siliceno [1, 5] e o germaneno [20]. Embora não possuam estruturas planas, como o grafeno (ver 1.10 e 1.12), possuem uma estrutura composta por átomos de um único elemento organizada em uma camada cristalina extremamente fina. Tais similaridades ao grafeno geraram expectativas de propriedades similares às de sua contraparte do carbono, assim como novas propriedades intrínsecas ao Silício e Germânio.

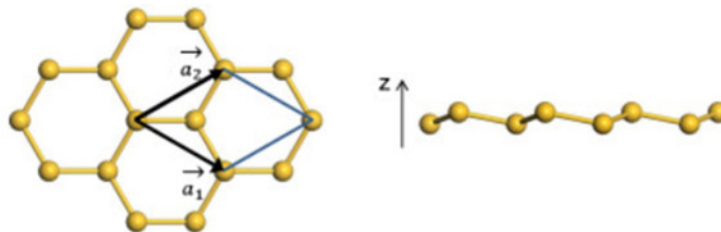


Figura 1.10: Estrutura do siliceno representando a forma "freestanding" do material [21]



Para o siliceno em particular, o fato de seus átomos constituintes serem de silício tornaram o interesse no material ainda maior, uma vez que este possuía uma relação de dispersão que apresentava o cone de Dirac, como no grafeno, e ao mesmo tempo era composto de um material semiconductor cujas aplicações tecnológicas já são imprescindíveis para as tecnologias atuais, como ilustrado em 1.11. Assim, com a tendência de redução das dimensões de componentes e a predição do fim da aplicabilidade da Lei de Moore para transistores tradicionais de silício o siliceno apresentou uma alternativa promissora como matéria prima para a próxima geração de componentes eletrônicos.

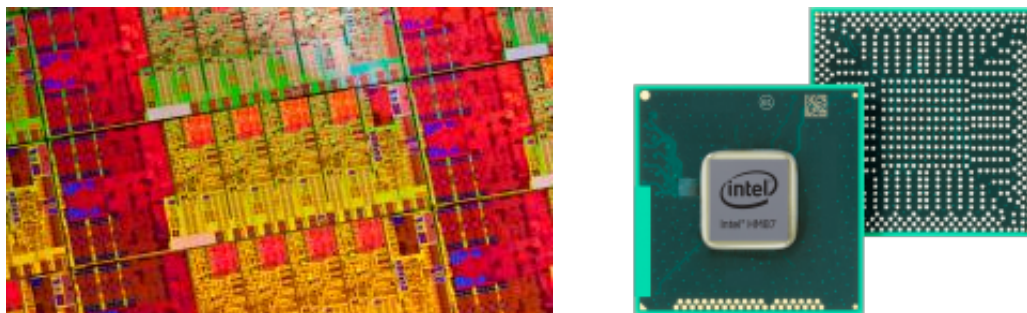


Figura 1.11: Wafer de Silício utilizado na produção de microprocessadores, representado ao lado do Wafer. Imagens retiradas de [22]

O germaneno e o siliceno são sistemas bidimensionais de Dirac [17], o que implica em alta mobilidade de portadores de cargas e que seus portadores se comportam como partículas sem massa mantendo a sua carga elétrica. Um dos obstáculos para o desenvolvimento de pesquisas no siliceno e germaneno, no entanto, é a falta de uma fase similar à grafite tanto para o silício como para o germânio, que torna o método de exfoliação, a mais simples forma de sintetização de amostras para estudo, inviável, em particular no caso do silício. Já foram demonstradas técnicas de sintetização de Germanano [20, 23], um material similar ao germaneno com terminações de hidrogênio, por exfoliação de GeH, um sólido composto por camadas de Germanano.

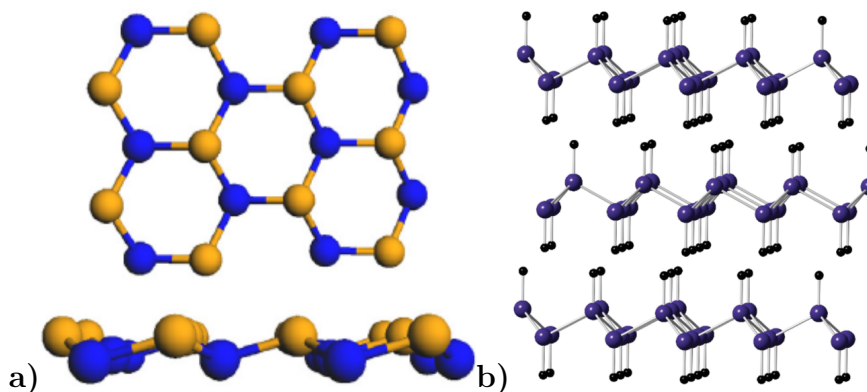


Figura 1.12: **a)**Estrutura do germaneno **b)**Estrutura de Germanano [2] (GeH) [23]

A busca por um método para a sintetização dos materiais durou diversos anos sendo que, para muitos pesquisadores, eram incertas as medidas necessárias para comprovar definitivamente a produção do siliceno em laboratório [1]. A síntese destes comprovada em

2012 [1] através da deposição de silício em um substrato de prata e 2014 [2] com a utilização de um substrato de platina onde o germânio era depositado. O método de deposição em substrato se mostrou eficaz e inclusive foi utilizado na produção de transistores com o uso de siliceno [24].

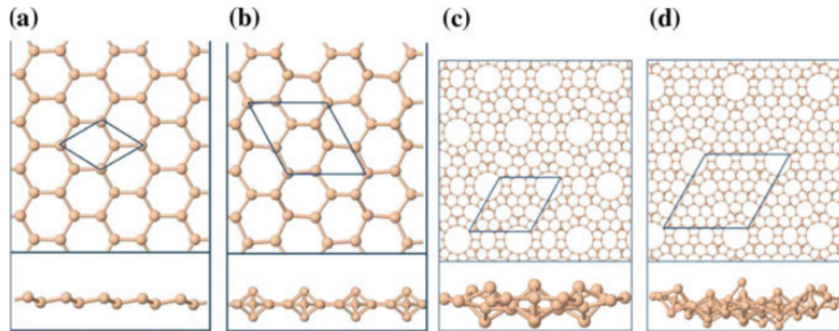


Figura 1.13: Diferentes formas variantes estáveis de siliceno. **a)** siliceno, **b)**  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , **c)**  $5 \times 5$  e **d)**  $7 \times 7$ . Imagens retiradas de [13]

Tanto para o siliceno quanto para o germaneno ocorre a formação de sítios que se encontram em diferentes planos, gerando uma estrutura irregular (ver figuras 1.10, 1.12 e 1.13) porém ainda extremamente fina. Tais estruturas podem ainda variar entre diferentes formas estáveis dependendo dos materiais precursores assim como do substrato utilizado.

## 1.6 Interação Spin-Órbita

Em mecânica quântica quando se estuda o átomo de Hidrogênio são utilizados um conjunto de números quânticos para descrever o estado do elétron do sistema. Representados por  $n$ ,  $l$  e  $m_l$  estes números estão relacionados à quantização da energia no sistema, assim como propriedades de momento angular e magnético do sistema.

Estes números são derivados à partir da equação de Schrödinger

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi \quad (1.5)$$

na qual  $m$  representa a massa do elétron e  $\nabla^2$  pode ser escrito em coordenadas esféricas como

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (1.6)$$

que fornece soluções do tipo

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (1.7)$$



sendo  $R_{n,l}(r)$  a parte radial da solução, dependendo apenas da distância ao núcleo, e  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$  a solução com dependência angular, dada pelos harmônicos esféricos.

Como resultado destas propriedades do sistema, a energia deste pode ser bem definida para cada valor de  $n$ , sendo que os valores acessíveis de  $l$  e  $m_l$ , para um dado valor de  $n$ , são

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 2, n - 1 \quad (1.8)$$

e

$$-l \leq m_l \leq l \quad (1.9)$$

Através de  $n$ , definimos a energia  $E_n$  do estado ocupado pelo elétron. No caso do átomo de Hidrogênio, a relação é dada por

$$E_n = \left( \frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad (1.10)$$

sendo  $e$  a carga do elétron e  $\epsilon_0$  a constante de permissividade elétrica do vácuo.

O número quântico  $l$  determina a magnitude do momento angular orbital do elétron. Utilizando então a definição do operador momento angular, é possível definir para o átomo de hidrogênio

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \Psi = l(l+1)\hbar^2 \Psi \quad (1.11)$$

que nos permite obter

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (1.12)$$

na qual  $|\mathbf{L}|$  representa a magnitude do momento angular orbital de um elétron.

Para  $m_l$  sua interpretação física vem das projeções do momento angular orbital ao longo de uma direção (ver figura 1.14), em geral, definida por conveniência, ao longo do eixo  $z$ . A componente do momento angular ao longo do eixo é definida em termos de  $m_l$  [25], sendo dada então por

$$\mathbf{L}_z = m_l \hbar \quad (1.13)$$

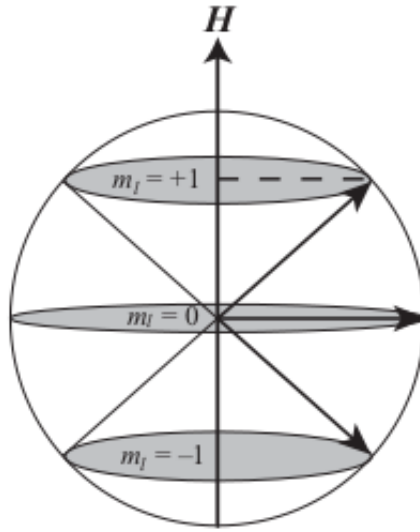


Figura 1.14: Visualização da projeção do momento angular ao longo de um eixo com  $l = 1$ . No caso, como definido por 1.9  $m_l = -1, 0, 1$ . Imagem retirada de [25]

Como elétrons são partículas que possuem carga  $e$ , ao mesmo tempo, um momento angular, surge como consequência um momento magnético no sistema. No caso mais geral, um circuito fechado de área  $A$  pelo qual passa uma corrente de magnitude  $I$  tem seu momento dado por

$$\vec{m} = IA \tag{1.14}$$

sendo  $\vec{m}$  o vetor do momento magnético do circuito, definido na direção da perpendicular ao plano de circulação da corrente, conforme ilustrado em 1.15

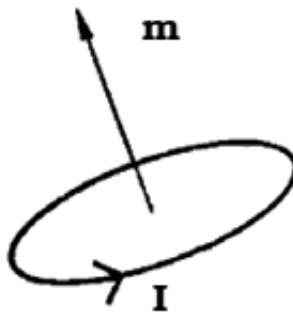


Figura 1.15: Ilustração do momento magnético para um circuito fechado de corrente. Imagem adaptada de [26]

Podemos então definir a corrente que o elétron gera em sua órbita como

$$I = \frac{-ev}{2\pi a} \tag{1.15}$$

sendo  $v$  a velocidade do elétron e  $a$  o raio da órbita.

Podemos definir o momento angular, de forma geral, como

$$\vec{L} = m\vec{v} \times \vec{r} \quad (1.16)$$

que, dado um raio  $a$  em uma órbita circular, leva a

$$|L| = mva \quad (1.17)$$

Comparando 1.17 a 1.13, obtém-se

$$v = \frac{m_l \hbar}{ma} \quad (1.18)$$

Utilizando então 1.18 com 1.15 e 1.14, é possível obter

$$\vec{m} = -\frac{e\hbar}{2m} m_l = -\mu_B m_l \quad (1.19)$$

na qual se utilizou que  $A = \pi a^2$  e  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ , sendo  $\mu_B$  o magneton de Bohr.

Este momento magnético surge devido à circulação do elétron ao redor do núcleo, agindo como uma corrente em um circuito circular dado pela órbita do sistema. Este momento é definido em termos do número quântico  $m_l$ . Além dos três números quânticos mencionados acima, no entanto há também dois números quânticos não determinados pela equação de Schrödinger, que se originam quando se leva em conta efeitos relativísticos, por meio da equação de Dirac.

O primeiro número é denominado  $s$ , tem valor  $\frac{1}{2}$  para o elétron e está relacionado ao seu spin. Seu módulo, de forma análoga a 1.12 é dado por

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (1.20)$$

O último número surge também de forma análoga ao momento angular orbital, sendo representado por  $m_s$  e da mesma forma que para  $m_l$ , tem seu valor limitado por  $s$ . Pode-se esperar que seu momento magnético de spin seja definido de forma análoga ao caso orbital, porém há o surgimento de um novo fator, que fornece

$$\vec{m} = -\mu_B g m_s \quad (1.21)$$

sendo  $g_e$  denominado "fator g", e para o elétron, ele assume o valor  $g_e = 2.002319$ . O fator  $g$  surge de uma correção experimental e não possui dimensão, servindo, basicamente, o propósito de uma constante de proporcionalidade.

O elétron então possui duas formas de momento angular, resultando também em duas componentes de momento magnético. O movimento do elétron em torno de seu núcleo

gera um campo magnético. A interação deste campo magnético com o momento magnético de spin do elétron é chamada acoplamento spin-órbita (SO).

A magnitude dos efeitos de acoplamento SO depende diretamente da carga elétrica no núcleo. Da mesma forma que o elétron se movimenta ao redor do núcleo, se tomarmos o elétron como referencial, o núcleo se move ao seu redor e como consequência, para maiores cargas nucleares, maior o fluxo de corrente ao seu redor e mais forte se torna o efeito [25].

A magnitude do efeito pode então ser definida em termos de  $Z$ , a carga atômica do núcleo, sendo que foi encontrada uma dependência de  $Z^4$  para o efeito [27]. Desta forma o efeito SO é negligenciável para átomos como o Hidrogênio, porém seu efeito aumenta rapidamente com  $Z$ .

A determinação exata do efeito depende da forma como se calcula o momento angular total dos elétrons e pode se tornar bastante complexa para átomos com número atômico elevado, dependendo das magnitudes relativas entre cada órbita e spin.

# Capítulo 2

## Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

### 2.1 Equação de Schrödinger para vários corpos

Para realizar um estudo das propriedades da matéria em nível atômico é necessário levar em conta que ela é composta de enormes quantidades de átomos. Cada átomo possui um núcleo e um conjunto de elétrons cujas propriedades são descritas pela mecânica quântica.

Cada um destes elementos possui uma carga elétrica e massas que podem variar, gerando uma interação entre os elementos de cada átomo assim como com os átomos vizinhos. Usando como base a interação de Coulomb da eletrostática clássica, podemos estimar a energia de interação separando-a em três componentes:

$$E_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{ee}} \quad (2.1)$$

$$E_{en} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 d_{en}} \quad (2.2)$$

$$E_{nn} = \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 d_{nn}} \quad (2.3)$$

Por meio das equações acima descrevemos a energia de interação repulsiva entre os elétrons ( $E_{ee}$ ), núcleos ( $E_{nn}$ ) assim como a atrativa entre núcleos e elétrons ( $E_{en}$ )<sup>1</sup>.

É necessário levar em conta que existem diversos outros fatores que podem afetar esta interação, como efeitos relativísticos, interações de spin, dentre outros. Entretanto, a interação eletrostática é o suficiente para fornecer uma base para a descrição de diversas propriedades da matéria.

---

<sup>1</sup>Estas energias dependem do número atômico de cada átomo  $Z$  e das distâncias entre os elementos interagentes  $d_{ee}$ ,  $d_{nn}$  e  $d_{en}$ .

Os elementos de interação podem ser introduzidos na Equação de Schrödinger como um potencial dependente apenas das posições dos elementos envolvidos. Estudando somente estes casos, devemos então resolver um conjunto de equações da forma:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Como estamos lidando com um sistema composto de um grande número de átomos, devemos considerar cada um destes na resolução da equação. Considerando então N átomos com um total de M elétrons, a função de onda que descreve o sistema é dada por

$$\Psi \equiv \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (2.5)$$

na qual  $\vec{r}_M$  e  $\vec{R}_N$  representam o vetor posição do M-ésimo elétron e do N-ésimo núcleo, respectivamente.

Neste sistema introduzimos os potenciais eletrostáticos (definidos pela energias 2.1, 2.2 e 2.3), levando em consideração todas as interações dos elementos com carga. Assim, temos um potencial resultante

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{1}{2} \sum_{i, I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.6)$$

no qual índices  $i$  e  $j$  correspondem aos elétrons e percorrem valores inteiros de 1 a M enquanto os índices  $I$  e  $J$  assumem valores de 1 a N.

Utilizando este potencial, temos a equação de Schrödinger resultante

$$\left[ \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 + \sum_I \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{1}{2} \sum_{i, I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \Psi(\dots) = E_{tot} \Psi(\dots) \quad (2.7)$$

que depende das N posições de cada núcleo e M posições de seus elétrons, sendo que cada posição é descrita por 3 componentes ( $\vec{r} = r_x \hat{x} + r_y \hat{y} + r_z \hat{z}$ ).

Em um sistema relativamente simples, uma célula unitária de Silicone com estrutura de diamante levando em consideração seus elétrons de valência, necessita de  $10^{46}$  números complexos [28] para realizar uma descrição de sua função de onda. Operações em sistemas compostos de tantos elementos não são possíveis de se realizar e a complexidade destes problemas aumenta exponencialmente com o número de corpos envolvidos.

## 2.2 Teorema de Hohenberg-Kohn

Para realizar uma simplificação do problema das 3N variáveis da equação de Schrödinger 2.7 é necessário considerar algumas aproximações. A equação oferece uma solução geral para o problema, sendo possível simplificá-la de forma que se aplique especificamente para diferentes materiais como gases, líquidos ou sólidos.

Em especial para o estudo de sólidos, podemos considerar a posição dos núcleos fixas, visto que os átomos tem uma posição em torno da qual oscilam e que a massa elevada do núcleo em comparação à seus elétrons torna sua velocidade desprezível, para um mesmo valor de energia. Esta aproximação recebe o nome de Aproximação de Born-Oppenheimer.

As posições fixas dos núcleo também implicam que o potencial de atração entre núcleos e elétrons depende apenas das posições dos elétrons enquanto o termo de repulsão entre os núcleos é uma constante aditiva, dada uma estrutura fixa, que pode ser considerada uma "correção" na energia do sistema sem afetar a solução da equação. Podemos então escrever:

$$\left[ \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}}_{\text{constante}} - \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \Psi(\dots) = E_{tot} \Psi(\dots) \quad (2.8)$$

Adotando  $\frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} = V_n$  e  $E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$ , temos

$$\left[ \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - V_n \right] \Psi(\dots) = E \Psi(\dots) \quad (2.9)$$

Um termo especialmente problemático em 2.9 é o termo do potencial de Coulomb. Este termo pode ser reduzido se considerarmos a ideia de um elétron imerso em um mar de cargas. Podemos aproximar a interação de cada carga com o elétron por um "campo médio" que representa todas as cargas ao redor do elétron. Desta forma as dependências com posições de cargas interagentes pode ser reduzida a uma densidade de carga.

Consideremos agora que a solução do sistema como um todo consiste do produto das soluções de cada um de seus componentes, ou seja:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \dots \psi(\vec{r}_M) \quad (2.10)$$

Para encontrar a solução geral basta solucionarmos as equações referentes a cada  $\psi(r_i)$  e combiná-las na solução final. O problema que temos agora foi então reduzido de uma equação com 3M dimensões para um sistema de N equações de 3 dimensões.

O teorema de Hohenberg-Kohn [29] diz que a energia total de um sistema composto por um gás de elétrons no estado fundamental é um funcional da densidade de elétrons e que por meio desta densidade podemos caracterizar o Hamiltoniano do sistema. O teorema se

baseia no fato de que através da densidade de elétrons pode-se definir o potencial externo que atua no núcleo de cada átomo, que por sua vez leva a uma solução unívoca para a função de onda de vários corpos  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M)$ . Com base nessa função podemos escrever

$$E = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_M \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) \hat{\mathcal{H}} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) \quad (2.11)$$

sendo que  $\Psi$ , no estado fundamental do sistema, depende unicamente da densidade de elétrons do sistema. Nosso problema agora foi reduzido a uma densidade que depende apenas de três variáveis, podendo ser expresso por

$$E = F[\rho(\vec{r})] \quad (2.12)$$

na qual  $\rho(\vec{r})$  representa a densidade de elétrons do sistema.<sup>2</sup>

A Teoria do Funcional da Densidade se utiliza desta possibilidade de caracterização do sistema por um funcional para reduzir o custo computacional de simulações baseadas em primeiros-princípios.

## 2.3 Equações de Kohn-Sham

A equações de Kohn-Sham são equações do tipo

$$\hat{f}^{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.13)$$

onde  $\hat{f}^{KS}$  é denominado operador Kohn-Sham, dado por

$$\hat{f}^{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V^{KS}(r) \quad (2.14)$$

A equação foi proposta por W. Kohn e L. J. Sham [30] e busca descrever um sistema de partículas interagentes por meio de um sistema "fictício" de corpos não interagentes, que leva em conta os potenciais de troca e correlação, mas cuja densidade eletrônica seja a mesma do sistema real.

O potencial  $V^{KS}$ , equação 2.14, é denominado potencial de Kohn-Sham, sendo da forma:

$$V^{KS} = V^{ext} + V^{Hartree} + V_{xc} \quad (2.15)$$

A ideia de Kohn e Sham foi separar a dependência implícita da densidade de elétron que existia na energia cinética e potencial de Coulomb em termos de corpos independentes, adicionando um termo para compensar a diferença com os sistemas interagentes de

---

<sup>2</sup>A notação  $F[\dots]$  é utilizada para indicar que  $E$  é um funcional de (...).



corpos. O termo  $V^{ext}$  corresponde ao potencial de atração elétron-núcleo e  $V^{Hartree}$  corresponde ao potencial de Hartree, um funcional da densidade  $\rho$  relativo ao campo médio sentido pelo elétron, dado por:

$$V^{Hartree} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau \quad (2.16)$$

O termo  $V_{xc}$  é denominado potencial de troca e correlação e como os demais termos, calculados para corpos isolados, são facilmente determinados, se torna o único termo "relevante" na equação. O potencial de troca e correlação é dado por

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.17)$$

sendo  $E_{xc}$  a energia de troca e correlação.<sup>3</sup>

A solução das equações de Kohn-Sham constitui-se de um método de solução autoconsistente para a densidade  $\rho(\vec{r})$ . Inicialmente, utiliza-se uma densidade escolhida, baseada em certos critérios de cada sistema, que é utilizada para determinar o potencial de troca e correlação. O potencial  $V_{xc}$  é inserido em 2.14, que é resolvida, fornecendo os orbitais e energias do sistema. Os orbitais fornecem uma nova densidade, que é comparada com a densidade escolhida originalmente. Caso haja grandes discrepâncias entre as densidades, esta nova densidade é reinserida no potencial de correlação e inicia-se um novo ciclo de cálculos. O ciclo é repetido até que um critério seja satisfeito, em geral quando as diferenças entre energias ou densidades de ciclos consecutivos sejam insignificantes, ou suficientemente pequenas.

O ciclo autoconsistente pode ser representado por

---

<sup>3</sup>O  $\delta$  é utilizado para indicar uma derivada de funcional.

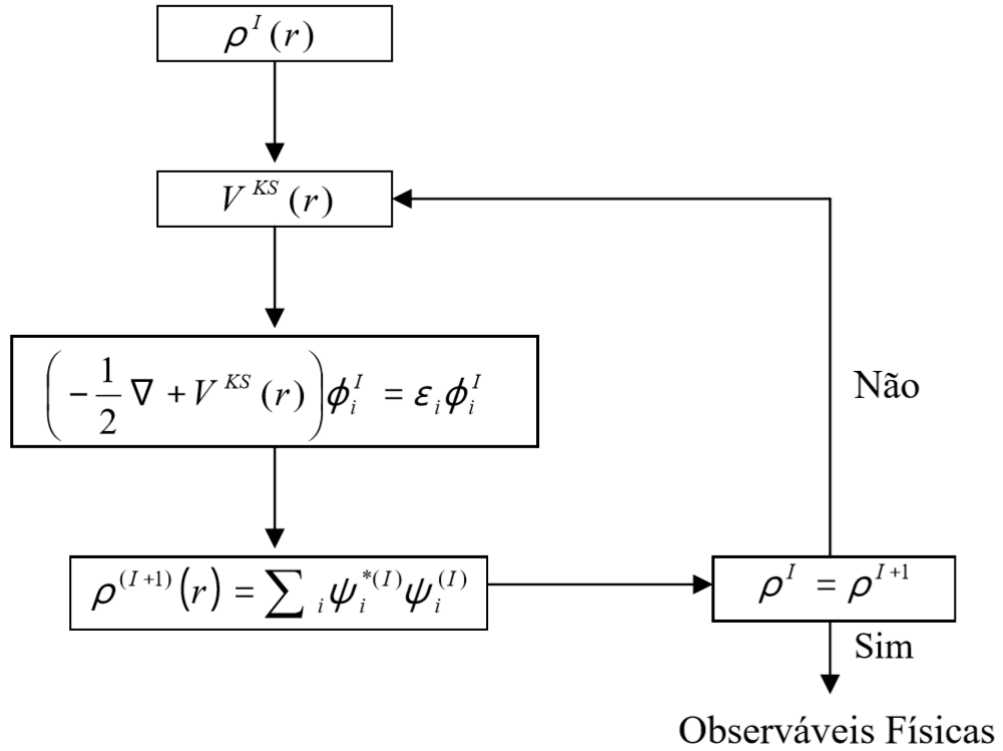


Figura 2.1: Ilustração do ciclo autoconsistente para a resolução das equações de Kohn-Sham [31]

### 2.3.1 LDA - Aproximação local da densidade

Como mencionado anteriormente, determinar os termos de troca e correlação nas equações de Kohn-Sham (2.14) é o grande problema no estudo dos sistemas. Existem diversos métodos [32] de se calcular estes termos, um dos primeiros sendo introduzido por W. Kohn e L. J. Sham [33] é o método da aproximação local da densidade.

O método consiste em se utilizar das energia de troca e correlação local por elétron  $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ , calculada para um gás de elétrons homogêneo, e utiliza-las para compor a energia de correlação total, sendo que a energia  $\epsilon_{xc}$  é considerada com peso dado pela densidade local  $\rho(\vec{r})$ . Integrando para todo o volume, podemos obter a energia total, dada por:

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\tau \quad (2.18)$$

O termo  $\epsilon_{xc}$  pode ser ainda decomposto em duas partes, uma parte de correlação  $\epsilon_c$  que lida com a forma como elétrons interagem entre si e uma parte de relações de troca  $\epsilon_x$  que lida com interações entre corpos fermiônicos e bosônicos.

O termo de troca é conhecido, sendo obtido por Dirac [34] em 1930, dado por

$$E_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}} V \quad (2.19)$$

mas o termo de correlação não possui uma relação analítica simples como 2.19. O termo de correlação foi calculado numericamente, sendo obtido via métodos estocásticos por Ceperley e Alder [35], resultando em

$$E_c = \begin{cases} \rho V [0.311 \ln(r_s) - 0.0480 + 0.002 r_s \ln(r_s) - 0.0116 r_s] & \text{se } r_s < 1 \\ \rho V \left( \frac{-0.1423}{1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334 r_s} \right) & \text{se } r_s \geq 1 \end{cases} \quad (2.20)$$

sendo  $r_s$  o raio de Wigner-Seitz.

Sendo baseada no gás de elétrons homogêneo, a LDA em geral é melhor aplicada a materiais cujas propriedades se assimilam ao gás, como metais onde a densidade de cargas varia lentamente no espaço. Entretanto, a aproximação pode ser utilizada para descrever sólidos cristalino, mesmo que haja grande variação de cargas espacialmente, sendo que o maior problema neste caso ocorre para a descrição do núcleo, que se torna "suavizada".

### 2.3.2 GGA - Aproximação do Gradiente generalizado

Proposto inicialmente por Perdew, Burke e Ernzerhof [36] buscando obter uma forma de aproximação mais precisa que as aproximações locais, o método continua sendo de natureza local, porém levando em consideração também as variações da densidade na região de interesse.

O GGA engloba mais de uma única forma de aproximação, possuindo diferentes tipos de abordagens da energia de troca e correlação para um sistema. Estas abordagens colocam a energia como funcional da densidade e seu gradiente, abrangendo funcionais que levam em conta a energia cinética, gradientes de ordem 2 da densidade, entre outros [32].

A forma geral da energia de troca e correlação neste tipo de aproximação é dada por:

$$E_{xc} \equiv E_{xc}[\rho, \nabla\rho, \dots] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}) [\rho(\vec{r}), \nabla\rho, \nabla^2\rho, \dots] \quad (2.21)$$

As diferentes funções das quais a energia depende define a aproximação de GGA utilizada, sendo que uma das mais populares é a GGA-PBE de Perdew, Burke e Ernzerhof [36]. Cada abordagem pode ser capaz de fornecer informações mais precisas sobre diferentes aspectos do sistema, como comprimento de ligações, energias de ligação, constantes de rede, dentre outras [31]. Isto torna a técnica como um todo extremamente versátil, fornecendo métodos que se aplicam a diversas situações e objetivos.

Comparado ao LDA, o GGA possui tanto vantagens como desvantagens. O LDA define bem sistemas onde a variação de cargas é relativamente baixa, mas falha caso contrário. Já o GGA não lida bem quando interações de Van Der Waals, ou outras forças dispersivas, estão envolvidas. De forma geral o LDA é melhor aplicado a sistemas cristalinos, de variação de densidade uniforme, enquanto o GGA é melhor aplicado a sistemas moleculares, onde há uma grande variação espacial da densidade de cargas.

## Capítulo 3

# PAW - Projector Augmented Wave Method

O método PAW consiste de uma técnica proposta inicialmente por P. E. Blöchl em 1994 [37] que busca generalizar a abordagem APW (Augmented plane-wave method) e aproxima-la das técnicas de pseudopotenciais, possuindo características comuns a ambos os métodos.

As funções de onda que descrevem um átomo são particularmente complexas próximas ao núcleo, onde oscilam rapidamente. Busca-se então um método de descrever estas funções por meio de pseudo-funções suaves, bem comportadas.

O método APW contorna tais problemas definindo que os elétrons são praticamente livres longe dos núcleos, e descreve-os utilizando ondas planas. Na região próxima ao núcleo, no entanto, se considera que as influências externas sejam mínimas e elétrons podem ser tratados como se estivessem em um átomo livre, com funções correspondentes.

Os pseudopotenciais por sua vez abordam o problema realizando descrição do sistema por meio um potencial aproximado que substitui o potencial real, visto que este gera complicações perto do núcleo, em especial, e abordando diretamente apenas os elétrons de valência, que possuem maior influência sobre as propriedades do sistema.

No PAW, inicialmente definem-se as funções  $|\Psi\rangle$  e  $|\tilde{\Psi}\rangle$  através da relação

$$\hat{T}|\tilde{\Psi}\rangle = |\Psi\rangle \quad (3.1)$$

na qual  $|\Psi\rangle$  representa a função de onda "verdadeira" e  $|\tilde{\Psi}\rangle$  a função auxiliar suave, sendo  $\hat{T}$  o operador que leva a  $|\tilde{\Psi}\rangle$  a  $|\Psi\rangle$ .

Como as funções verdadeiras se suavizam naturalmente conforme se distanciam do núcleo, as funções auxiliares não são necessárias a uma certa distância do núcleo. Definimos então  $\hat{T}$  por

$$\hat{T} = 1 + \sum_a \hat{T}^a \quad (3.2)$$

sendo que  $a$  representa o índice do átomo e  $\hat{T}^a$  não possui efeito para  $|\vec{r} - \vec{R}_a| > r_c^a$  sendo  $r_c^a$  um raio de corte e  $\vec{R}_a$  o vetor posição do núcleo referente ao átomo  $a$ . Definimos o volume designado por  $|\vec{r} - \vec{R}_a| < r_c^a$  como "Augmentation Spheres", que serão referidas como AS deste ponto em diante.

Expandimos agora  $|\Psi\rangle$  em funções parciais  $|\phi_i^a\rangle$  sendo que cada função  $i$  possui uma correspondente suavizada  $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ . Estas funções devem requerer, dentro das AS, então

$$|\phi_i^a\rangle = (1 + \hat{T}^a)|\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (3.3)$$

e, logo

$$\hat{T}|\tilde{\phi}_i^a\rangle = |\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (3.4)$$

Se as funções parciais formam um conjunto completo, podemos escrever  $|\tilde{\Psi}\rangle$  como

$$|\tilde{\Psi}_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (3.5)$$

sendo  $P_{ni}^a$  coeficientes de expansão.

Como  $|\phi_i^a\rangle = \hat{T}|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ , podemos escrever

$$|\Psi_n\rangle = \hat{T}|\tilde{\Psi}_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\phi_i^a\rangle \quad (3.6)$$

que implica que os coeficientes  $P_{ni}^a$  são os mesmos para ambas as funções.

Utilizando agora um conjunto de funções  $|\tilde{p}_i^a\rangle$ , chamadas funções de projeção, que satisfazem as condições de completeza e ortogonalidade dentro das AS (por conveniência define-se  $\langle \vec{r} | \tilde{p}_i^a \rangle = 0$  para  $r > r_c^a$ ), ou seja

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a| = \mathbb{1} \quad (3.7)$$

e

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle = \delta_{ij} \quad (3.8)$$

Usando a relação de completeza 3.7 podemos reescrever 3.2 como

$$\hat{T}^a = \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a| \quad (3.9)$$

e como, fora das AS, temos que

$$|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle = 0 \quad (3.10)$$

Desta forma podemos definir  $\hat{T}$  em termos das funções de projeção

$$\hat{T} = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a| \quad (3.11)$$

e, assim, definir  $|\Psi_n\rangle$  como

$$|\Psi_n\rangle = \hat{T}|\tilde{\Psi}_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a|\tilde{\Psi}_n\rangle \quad (3.12)$$

sendo que

$$\langle \tilde{p}_i^a|\tilde{\Psi}_n\rangle = \sum_j P_{nj}^a \langle \tilde{p}_i^a|\tilde{\phi}_j^a\rangle = \sum_j P_{nj}^a \delta_{ij} = P_{ni}^a \quad (3.13)$$

A partir das relações 3.12 e 3.11 temos então a função de onda  $|\Psi_n\rangle$  assim como o operador  $\hat{T}$  à partir das funções auxiliares suavizadas. Com isto temos agora uma representação da função de onda (ver figura 3.1) composta por um elemento localizado, referente aos núcleos (contendo os índice  $a$  sobrescritos na equação) que podem ser representados por uma grade centrada nos átomos e uma parte deslocalizada cujo comportamento é suave e pode ser facilmente descrito.

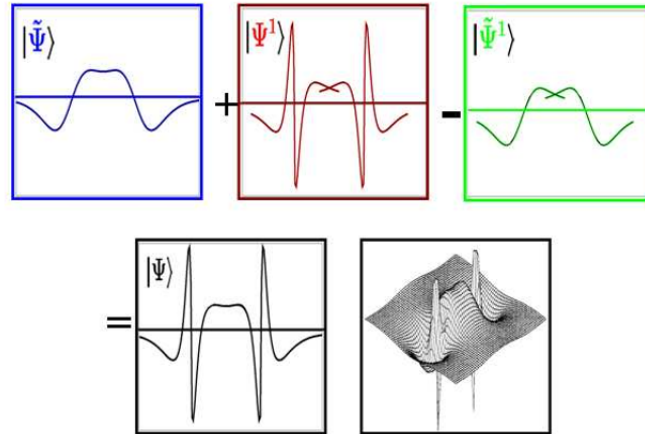


Figura 3.1: Representação da composição da função de onda pelo método PAW. Imagem adaptada de [38]

# Capítulo 4

## Simulações

### 4.1 VASP

Para realizar as simulações foi utilizado o programa VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package, versão 5.3.3.) que consiste de um pacote para simulações ab-initio de dinâmica molecular compatível com sistemas UNIX .

No pacote a interação entre íons e elétrons é feita por meio de pseudopotenciais de VanDerBilt [39] ou pelo método PAW (Projector Augmented-Wave method [37]), que permitem reduzir o número de ondas para descrever um dado sistema.

Em geral não são necessárias mais do que 100 ondas planas por elétron para descrever materiais em bulk, sendo que elétrons de caroço, mais próximos do núcleo, são levados em conta pelos pseudopotenciais, mas não considerados diretamente de forma a reduzir o custo computacional dos cálculos.

O programa permite então realizar o relaxamento de uma estrutura por meio de tensores de força, visando encontrar uma estrutura estável para o material estudado. A partir de dados estruturais, pode-se realizar uma rotina auto-consistente para a determinação da densidade de cargas do material e com esta determinar-se diversas características, como densidades de estados e bandas de energia.

O programa não possui interface gráfica própria e todas as configurações de cálculos e informações sobre o material são introduzidas via os arquivos de entrada e diferentes parâmetros contidos nestes [40]. Através destes pode-se definir quais tipos de cálculos serão executados, os métodos utilizados assim como condições para os cálculos, como precisão desejada ou fatores externos a serem considerados.

## 4.2 Procedimentos

As simulações deste trabalho foram realizadas em etapas, cada qual com o objetivo de determinar propriedades específicas dos materiais e sendo que parte dos resultados de uma etapa eram utilizados na etapa seguinte como parâmetros iniciais. Desta forma é possível configurar o programa de forma a obter resultados de maior precisão e com menor custo computacional, dedicando apenas os recursos necessários para cada etapa e focando-os em certas características do sistema.

O cálculo foi então dividido em relaxamento estrutural, densidade de cargas, densidade de estados e bandas, sendo que cada etapa foi executada na ordem mencionada e os objetivos específicos e métodos para cada procedimento estão explicitados a seguir.

### 4.2.1 Relaxamento Estrutural

Para realizar o relaxamento estrutural, utilizaram-se parâmetros de célula unitária do grafeno [41], siliceno [5, 13, 42] e germaneno [2, 13] obtidas na bibliografia, com uma rede  $11 \times 11 \times 1$  de k-points (ver Apêndice B). Através destas, montou-se uma estrutura em camadas separadas por  $15 \text{Å}$  de vácuo de forma a minimizar a interação entre elas, visto que busca-se estudar as propriedades dos materiais em suas formas bidimensionais. Estes parâmetros de célula unitária foram inseridos no arquivo POSCAR (ver Apêndice B) de forma a permitir a movimentação de ambos os átomos da célula unitária. Para realizar o relaxamento utilizou-se então método do gradiente conjugado, de forma que as energia totais convergissem em menos de  $5.0 \text{meV}$ , as forças em menos que  $0.1 \text{meV/Å}$  e utilizando uma precisão alta (ver tag PREC, Apêndice A) para as tensões e energias no sistema. Além disso utilizou-se uma energia de corte de  $550 \text{eV}$  e utilizaram-se curvas de ocupação gaussianas.

Neste ponto o tensor de tensões é calculado e são estabelecidos um mínimo de 10 passos iônicos, com limite de 500, para a movimentação dos íons, não sendo aplicado campo externo e desconsiderando a interação spin-órbita. A estrutura resultante do relaxamento será utilizada em todas as etapas seguintes.

### 4.2.2 SCF - Cálculo auto-consistente da densidade de elétrons

No cálculo SCF (Self-Consistent Field) utilizou-se como base a estrutura resultante do relaxamento. As posições dos átomos foram fixadas e deixou-se de calcular o tensor de tensões do sistema, permitido reduzir a precisão dos parâmetros estruturais do cálculo pela tag PREC. Assim como no processo anterior utilizou-se a mesma rede de k-points, a energia de corte das ondas planas utilizadas foi  $550 \text{eV}$  e as curvas de ocupação consideradas foram gaussianas.

Neste ponto foram realizados experimentos com e sem a presença de efeitos spin-órbita (aos quais me referirei como efeitos SO deste ponto em diante) com campos perpendiculares às camadas do material e variando apenas em módulo, de 0 a  $1 \text{VÅ}^{-1}$ .



### 4.2.3 DOS - Densidades de Estados

No cálculo de densidade de estados (DOS) mantém-se a precisão utilizada para o procedimento de SCF, assim como a energia de corte das ondas planas, e utiliza-se uma rede de 2000 pontos no intervalo de energia para as densidades com uma rede de k-points de 21x21x1. Neste procedimento são utilizadas as densidades de cargas obtidas no procedimento de SCF como parâmetro inicial para os cálculos. Além disso, é utilizado o método do tetraedro com correções de Blöchl para determinar as ocupações parciais dos orbitais no lugar da distribuição gaussiana.

Novamente, estes procedimentos foram realizados com e sem a presença de efeitos SO, em ambas as situações com campos variando de 0 a  $1V\text{\AA}^{-1}$  aplicados na direção perpendicular às camadas do material. Nesta etapa, é feita a aquisição dos dados de DOS, que foi realizada por meio de um script, retirando os valores desejados do arquivo de saída DOSCAR, gerado pelo VASP.

### 4.2.4 Bandas

Para a determinação das estruturas de bandas, novamente utiliza-se o arquivo CHGCAR, gerado durante a etapa SCF, e a mesma precisão das etapas SCF e DOS, mantendo-se também as energias de corte das ondas planas. Para esta etapa o mesmo procedimento para os campos e interações spin-órbita utilizados no caso das DOS foi utilizado, sendo que os dados de bandas de energia foram retirados por meio de um script do arquivo de saída EIGENVAL, gerado pelo VASP.

O arquivo KPOINTS utilizado (ver [Apêndice B](#)) foi gerado através da plataforma online AFLOW ([43]) e contém o caminho percorrido, no espaço recíproco, durante a determinação das bandas. No arquivo são especificados os seguintes pontos

Ponto	Coordenadas
$\Gamma$	(0, 0)
$M$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
$K$	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$

Tabela 4.1: Tabela de pontos de alta simetria no espaço recíproco

onde são utilizadas coordenadas do espaço recíproco e sendo que entre cada um dos pontos são especificadas 30 subdivisões que são utilizadas nos cálculos.

Os pontos especificados na tabela 4.1 são os pontos de alta simetria da zona de Brillouin do Grafeno, representados abaixo.

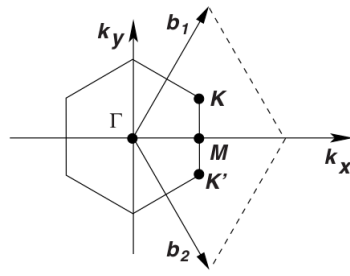


Figura 4.1: Zona de Brillouin com os pontos de alta simetria  $\mathbf{K}$ ,  $\mathbf{M}$  e  $\Gamma$ . Imagem retirada de [14]

## 4.3 Resultados e Análise

Para cada um dos materiais estudados foram coletados dados das bandas de energia e densidades de estados para cada átomo da estrutura, sendo que estes são apresentados pelos gráficos das densidades conjuntas por orbital (soma das densidades de ambos os átomos) e gráficos de estrutura de banda, nos quais são destacadas as bandas de valência e de condução.

### 4.3.1 Grafeno

Para o grafeno é possível observar de forma clara nos gráficos de estrutura de bandas 4.2, 4.4, 4.6, e 4.8 a formação do cone de Dirac sobre o ponto  $K$ , representando as propriedades dos portadores de carga do grafeno, sem a abertura de um gap mesmo com um valor relativamente alto de campo elétrico, que foi aplicado de forma perpendicular ao material.

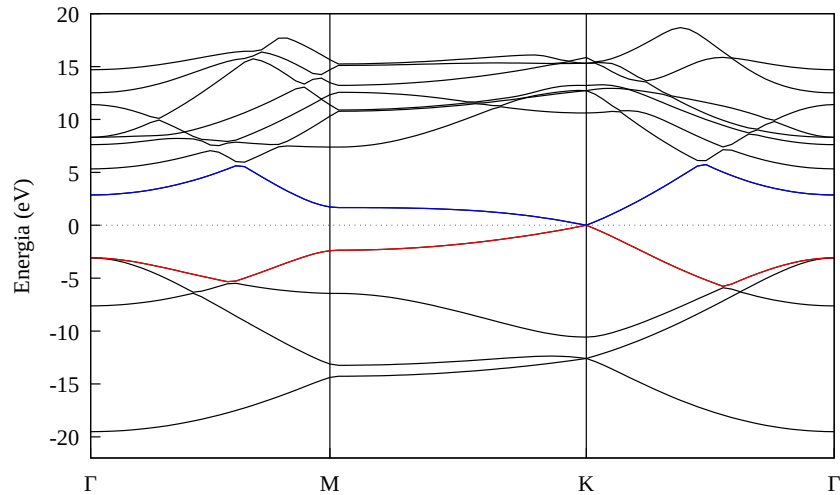


Figura 4.2: Estrutura de bandas do grafeno

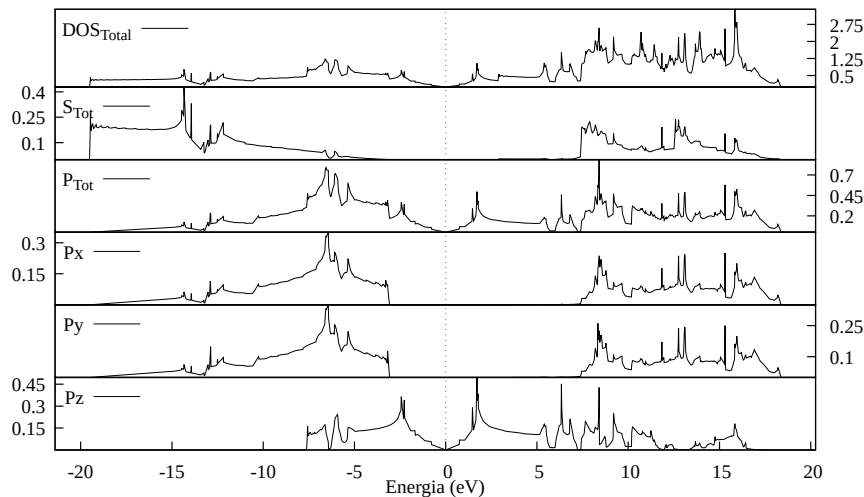


Figura 4.3: Densidades de estados conjuntas totais e parciais para o grafeno

Analisando o Gráfico de DOS 4.3 pode-se observar que as densidades de estados se anulam no nível de Fermi, representado pelo valor zero no eixo horizontal do gráfico. Além disso, quanto aos orbitais  $s$ , pode-se observar que estes não se aproximam do nível de Fermi, se concentrando nas extremidades laterais dos gráficos, principalmente abaixo do nível de Fermi. As redondezas do nível de Fermi são então populadas por orbitais do tipo  $p$ , especificamente  $p_z$ , com os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  favorecendo ligeiramente a região abaixo do nível.

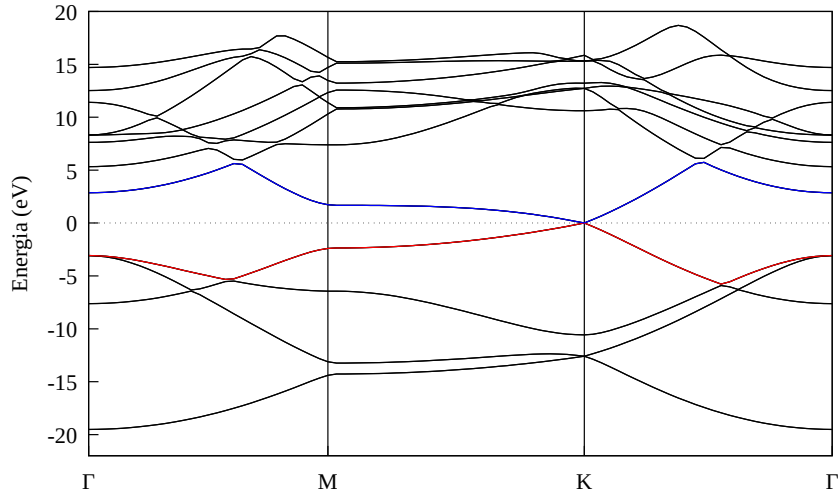


Figura 4.4: Estrutura de bandas do grafeno com efeitos de SO

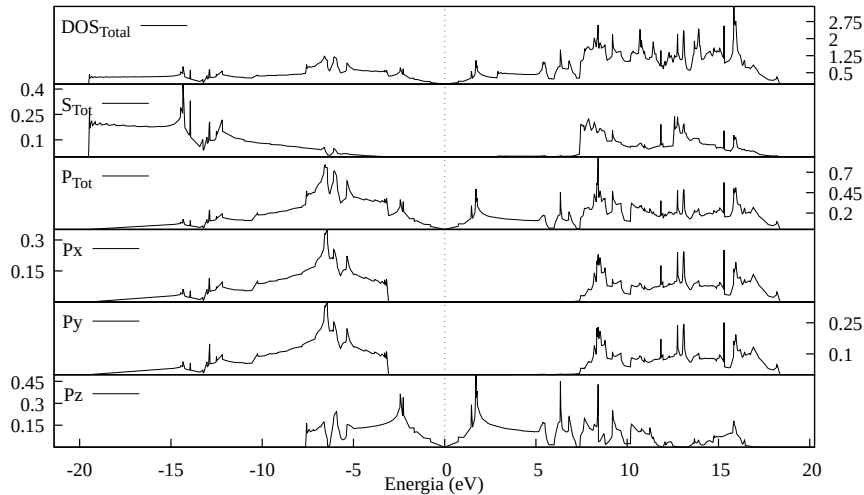


Figura 4.5: Densidades de estados conjuntas totais e parciais para o grafeno com efeitos de SO

Comparando os gráficos que se utilizam de efeitos de SO com aqueles onde o efeito é desconsiderado, podemos observar apenas ligeiras modificações, tanto na estrutura de bandas como nas DOS, sendo que o comportamento geral se manteve, com a ocupação nos orbitais  $s$  afastadas do nível de Fermi, que é populado por orbitais  $p_z$ .

A indiferença da estrutura de bandas e DOS quanto aos efeitos de spin órbita se dá devido aos átomos constituintes do grafeno serem puramente Carbono, um material com interações spin-órbita fracas dada sua pequena massa atômica.

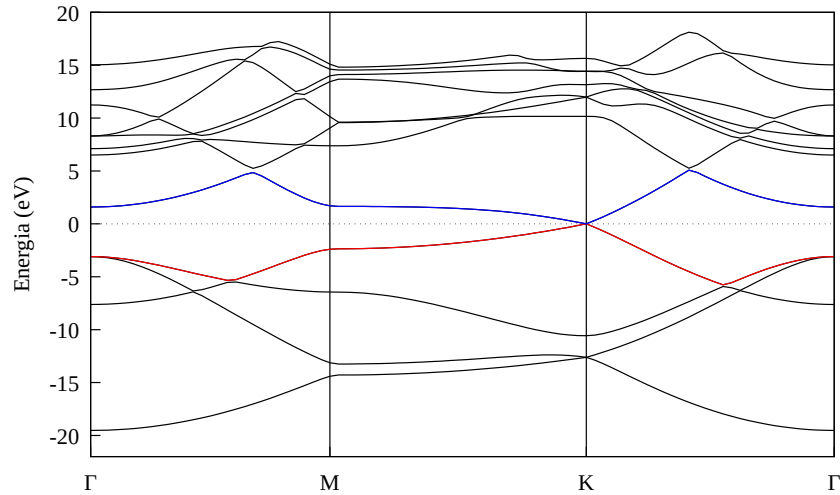


Figura 4.6: Estrutura de bandas do grafeno com campo elétrico de  $1,0V\text{\AA}^{-1}$

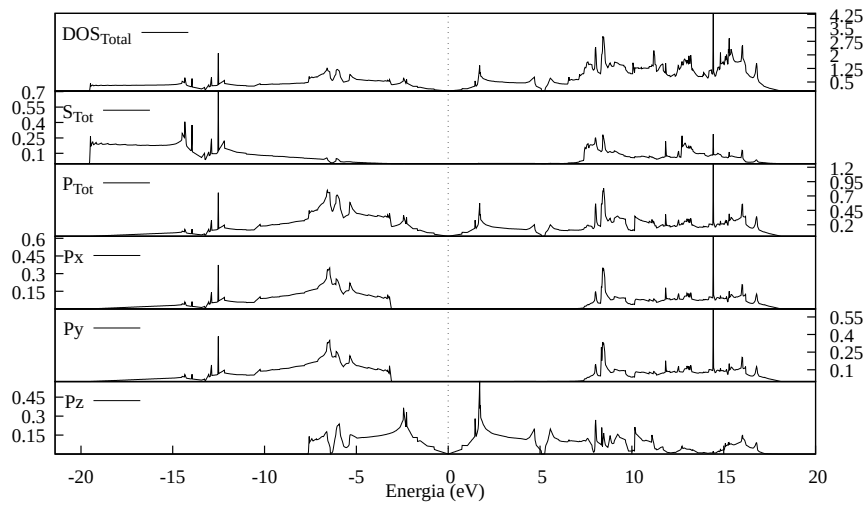


Figura 4.7: Densidades de estados conjunta dos átomos para o grafeno com campo elétrico de  $1,0V\text{\AA}^{-1}$

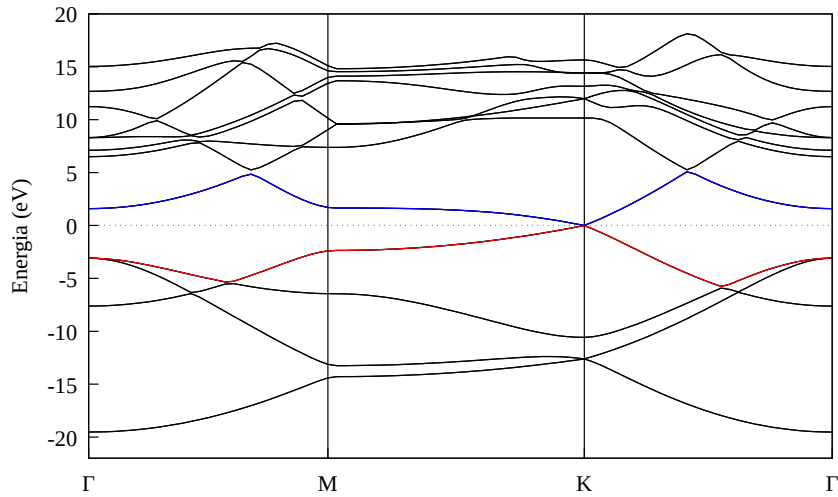


Figura 4.8: Estrutura de bandas do grafeno com um campo de  $1,0V\text{\AA}^{-1}$  e efeitos de SO

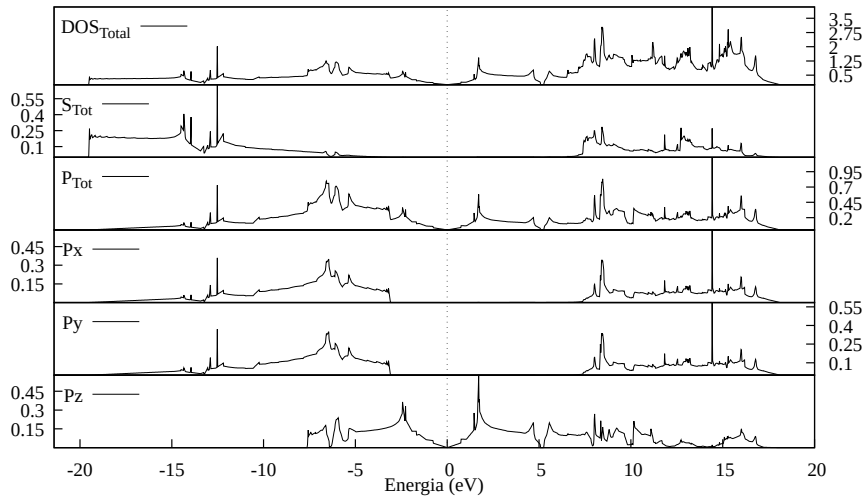


Figura 4.9: Densidades de estados conjunta dos átomos para o grafeno com campo elétrico de  $1,0V\text{\AA}^{-1}$  e efeitos de SO

As simulações com o grafeno foram realizadas utilizando-se campos aplicados de diferentes intensidades, variando de  $0,05V\text{\AA}^{-1}$  a  $1,0V\text{\AA}^{-1}$  e, para estes, não se observaram diferenças significativas na estrutura de bandas ou nas densidades de estados.

A ineficácia da aplicação do campo elétrico pode ser atribuída à estrutura planar do grafeno, uma vez que o campo elétrico foi aplicado perpendicular ao plano da estrutura. Desta forma não há uma diferença de potencial atuando entre os átomos do material, e o campo não surte efeito sobre o grafeno.

### 4.3.2 Siliceno

Para o siliceno foram realizadas simulações sob as mesmas condições impostas ao grafeno. Foi observada, assim como no grafeno, a formação de cones de Dirac, porém foram observadas mudanças significativas entre simulações.

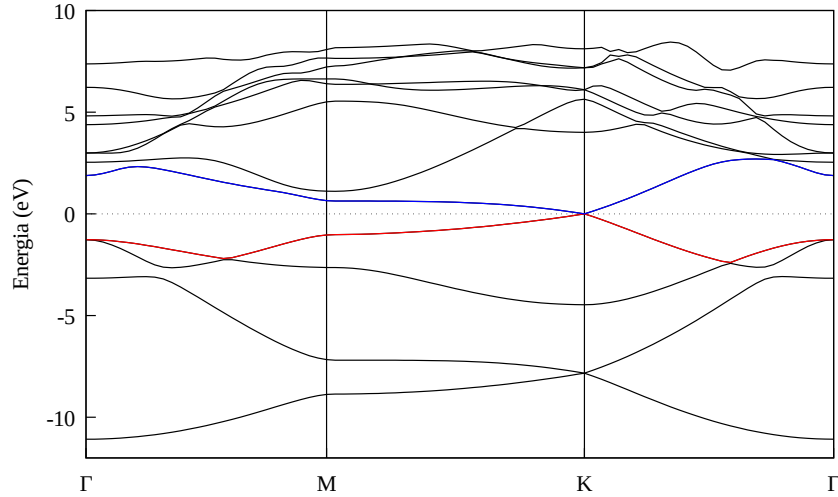


Figura 4.10: Estrutura de Bandas do siliceno

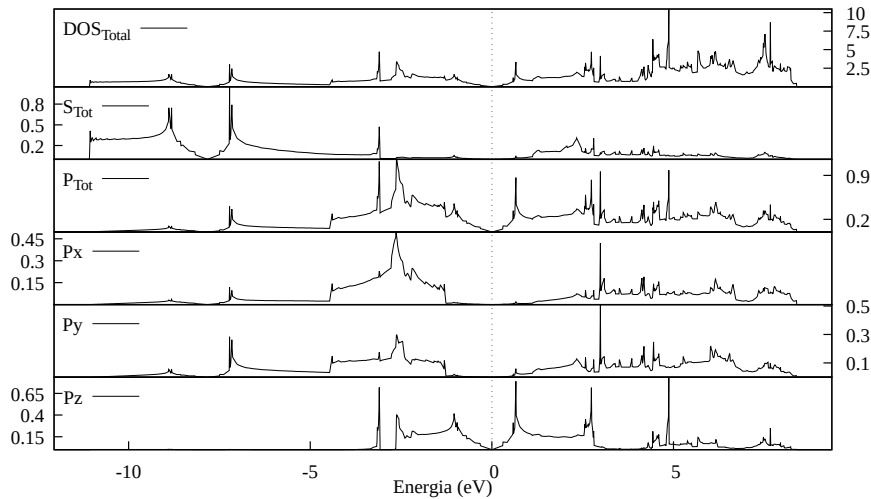


Figura 4.11: Densidade de estados para o siliceno

Inicialmente, sem efeitos de campo ou SO, a estrutura de bandas apresenta as mesmas características básicas observadas para o grafeno, um gap nulo caracterizado pela formação do cone de Dirac no ponto  $K$ . As densidades de estados também representam uma ausência de orbitais  $s$  próximo ao nível de Fermi, com estes sendo ocupados prioritariamente por orbitais do tipo  $p_z$ .

Porém, há uma sutil mudança nas distribuições dos orbitais ao redor do nível de Fermi, sendo que há uma maior contribuição de ambos os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  com uma sutil presença de orbitais  $s$  relativamente próximos ao nível de Fermi, se comparados ao grafeno. Além

disso é possível ver que os orbitais  $s$  se encontram majoritariamente abaixo do nível de Fermi e que os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  se encontram distribuídos de forma mais contínua acima do nível de Fermi, com as distribuições abaixo do nível se concentrando em regiões específicas.

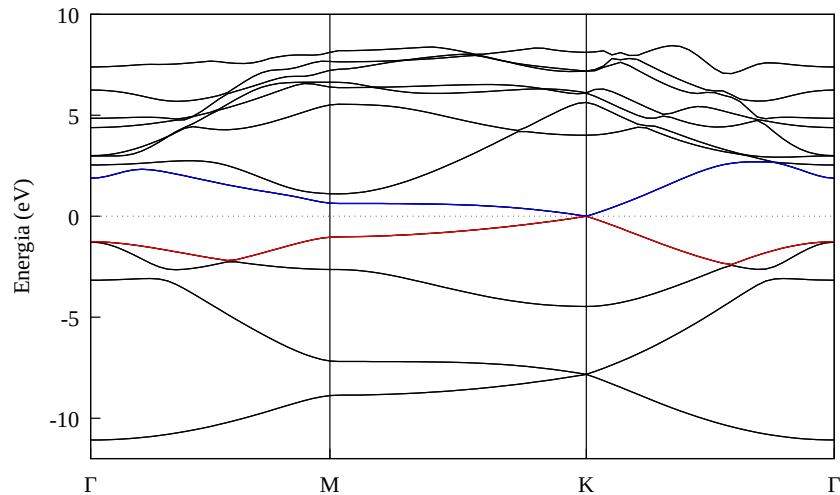


Figura 4.12: Estrutura de Bandas do siliceno sem a atuação de um campo elétrico com efeitos de Spin Órbita

A primeira grande mudança observada, se deu por efeitos de spin órbita. Enquanto com grafeno o gap entre bandas permaneceu nulo, para o siliceno observou-se uma abertura de um gap de  $1,524\text{meV}$ , um gap pequeno, mas que reflete a maior intensidade do efeito para átomos de silício e concorda com os resultados obtidos em [42, 44].

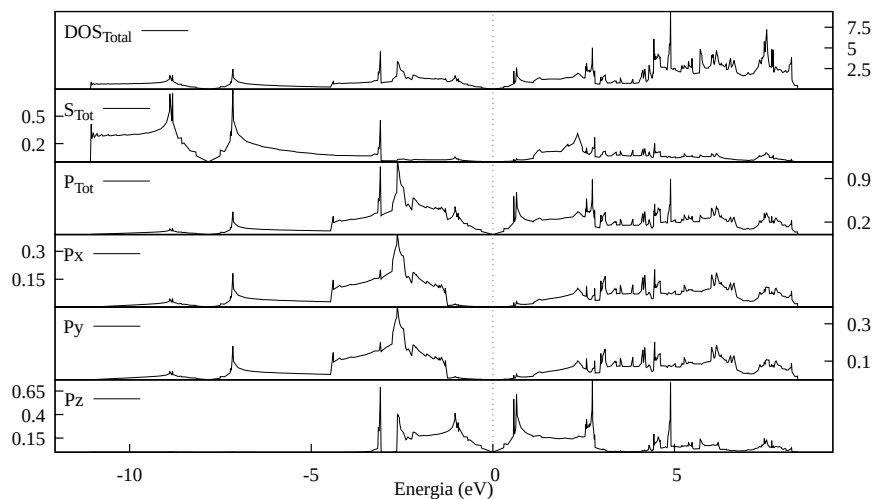


Figura 4.13: Densidade de estados para o siliceno com efeitos de SO

O gap do siliceno também deixou de ser nulo mesmo sem a ação de efeitos de SO, apenas com a ação do campo elétrico, que se mostrou capaz de gerar gaps ainda maiores no material. Foram realizadas simulações para campos com módulo variando de 0 a  $1,0\text{V}\text{\AA}^{-1}$ , sempre aplicados na mesma direção. O gap do material com e sem efeitos de



spin órbita se manteve aproximadamente constante, com a maior discrepância sendo observada na ausência de campo elétrico, implicando que as contribuições do campo externo são muito maiores que as da interação SO.

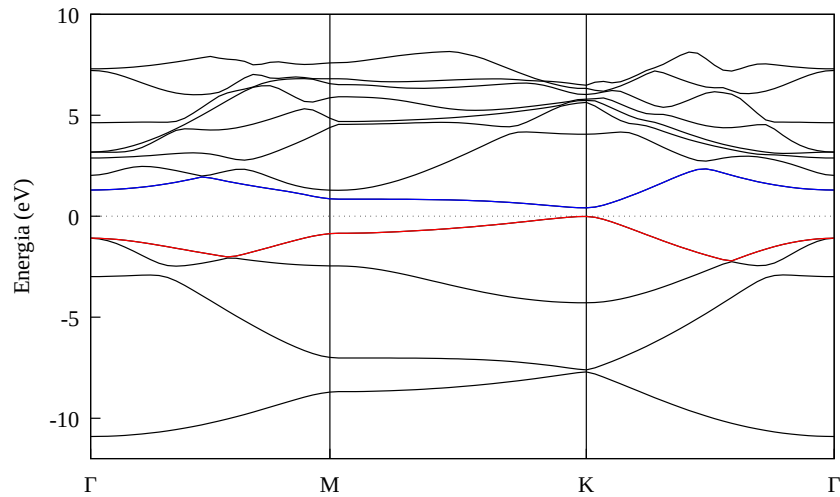


Figura 4.14: Estrutura de Bandas do siliceno com campo de  $0,75V\text{\AA}^{-1}$  e sem efeitos SO

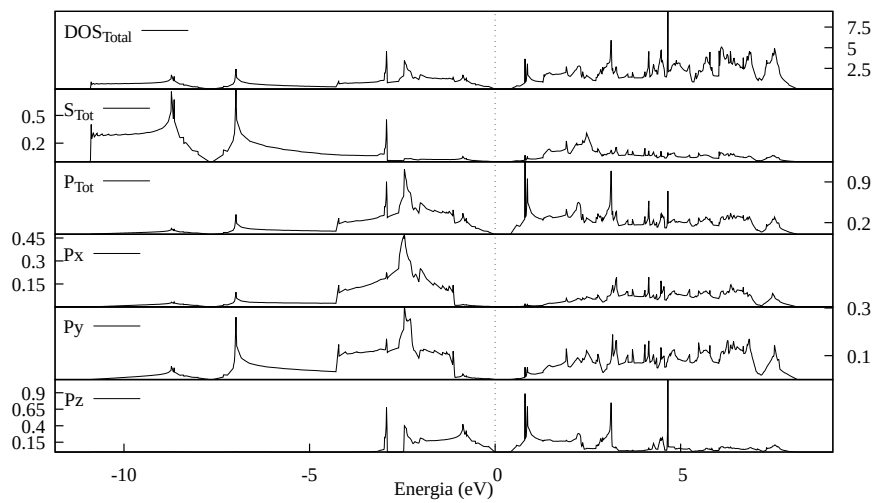


Figura 4.15: Densidades de estados para o siliceno com campo  $0,75V\text{\AA}^{-1}$  e sem efeitos de SO

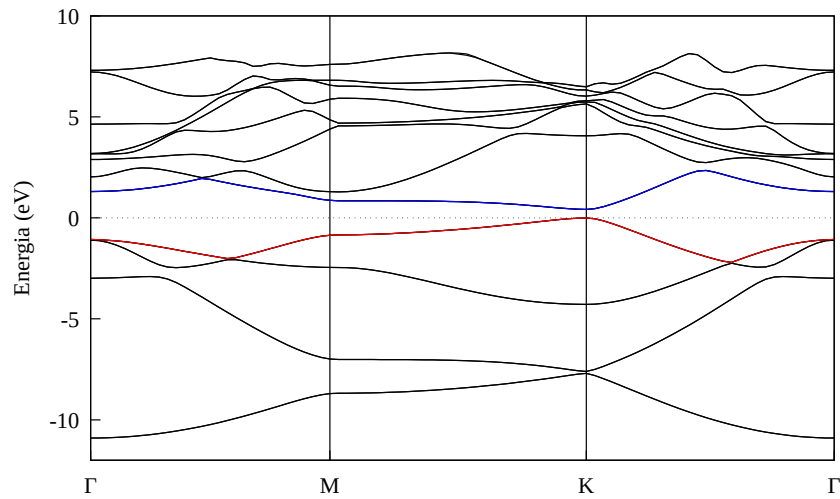


Figura 4.16: Estrutura de Bandas do siliceno com campo de  $0,75V\text{\AA}^{-1}$  e efeitos SO

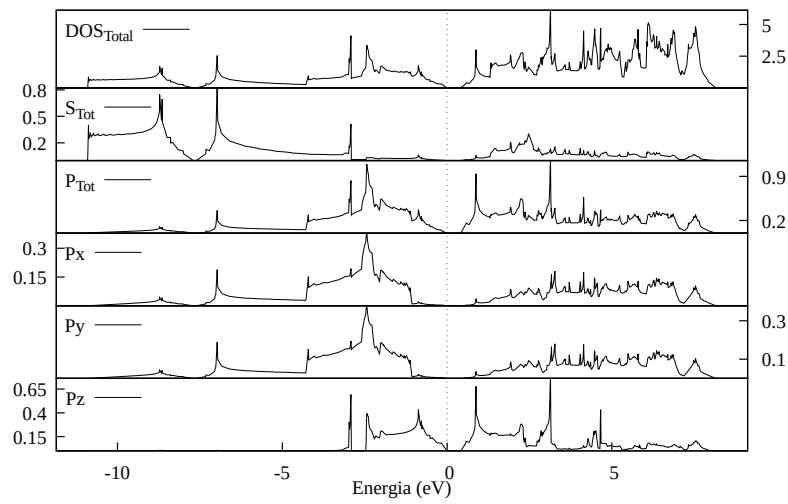


Figura 4.17: Densidades de estados para o siliceno com campo  $0,75V\text{\AA}^{-1}$  e efeitos de SO

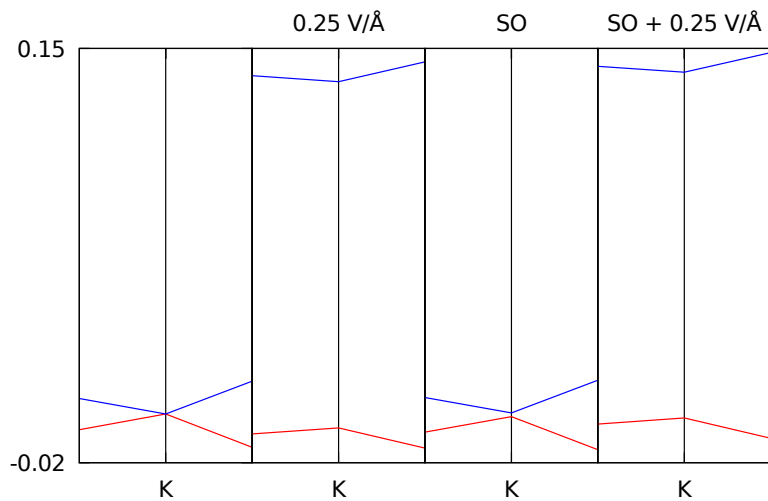


Figura 4.18: Comparação dos gaps do siliceno para diferentes condições

Os gaps observados com a ação do campo tiveram um crescimento linear, ilustrado em 4.19, com os valores do campo, sendo que se observou uma inclinação de 0.561 no caso sem interações SO e 0, 559 no caso com as interações. A diferença observada nas inclinações é mínima, sendo provavelmente gerada pela diferença de gap no caso sem campo, estando dentro dos valores esperados obtidos por [42, 45], com possíveis discrepâncias devido ao espaçamento entre camadas utilizados.

O comportamento obtido concorda com os resultados observados nas referências [46], e o efeito foi observado nos casos com e sem spin-orbita, conforme a figura 4.19. O comportamento das densidades permaneceu similar, com a maior discrepância sendo referente à abertura do gap, visível pelo afastamento das densidades nos orbitais  $p_z$  do nível de Fermi.

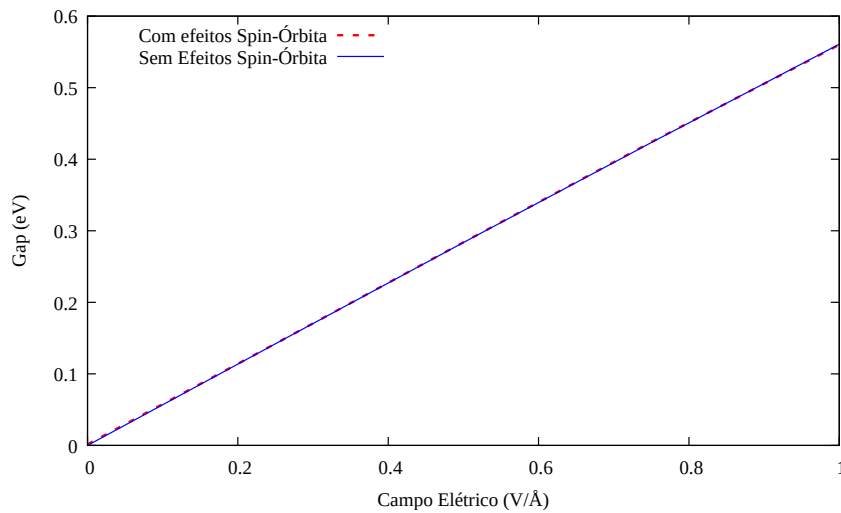


Figura 4.19: Crescimento do gap com o aumento do campo elétrico para o siliceno

### 4.3.3 Germaneno

Para o germaneno se observaram muitas das mesmas mudanças vistas para o siliceno (em relação ao grafeno), observando-se uma abertura de um gap quando levadas em consideração interações SO assim como com efeitos de campo, sendo que se observou um gap maior para efeitos de campo.

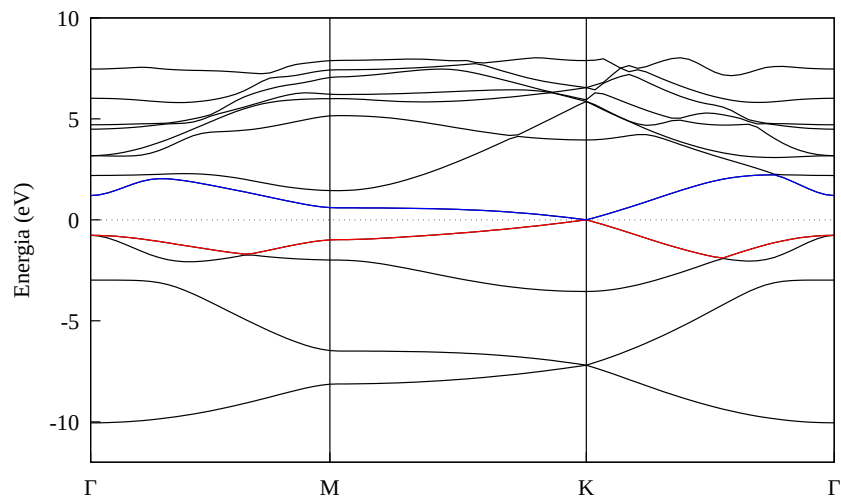


Figura 4.20: Estrutura de Bandas do germaneno

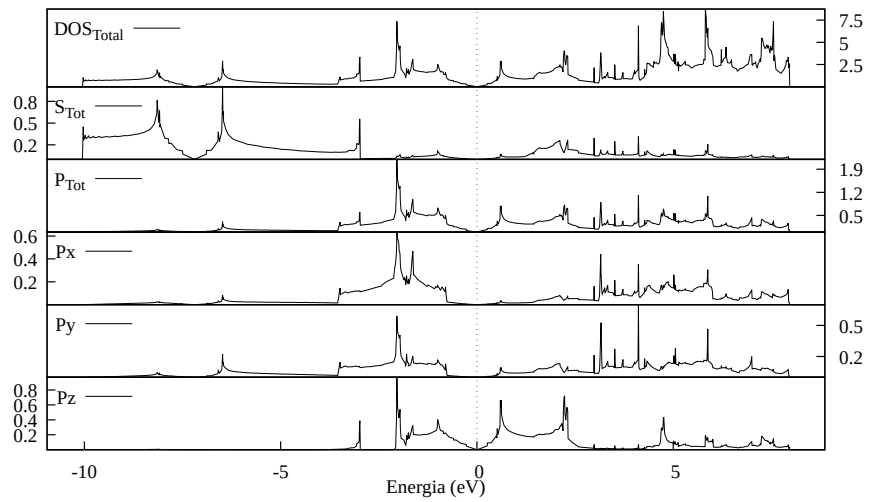


Figura 4.21: Densidades de estado para o germaneno

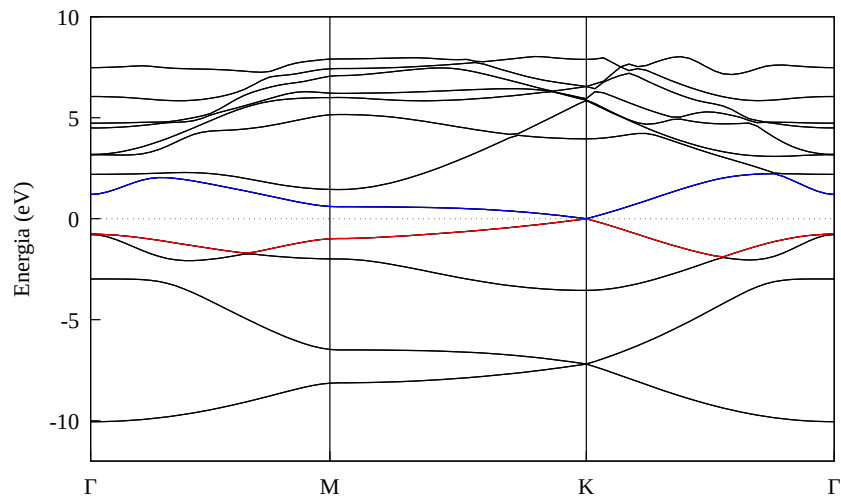


Figura 4.22: Estrutura de Bandas do germaneno com efeitos de Spin Órbita

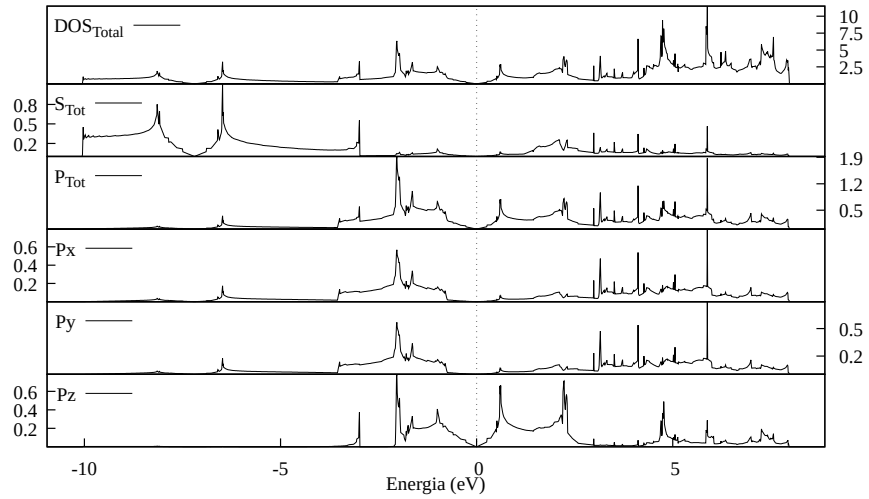


Figura 4.23: Densidades de estados para o germaneno com efeitos de SO

Neste caso o gap observado com efeitos de spin-órbita sem efeitos de campo foi de  $3,172\text{meV}$ , novamente devido aos átomos constituintes da estrutura que possuem maior massa que os demais estudados, sofrendo efeitos SO de forma mais intensa. O valor obtido foi maior que o encontrado na literatura, onde se obtiveram gaps de até  $2,9\text{meV}$  [44]

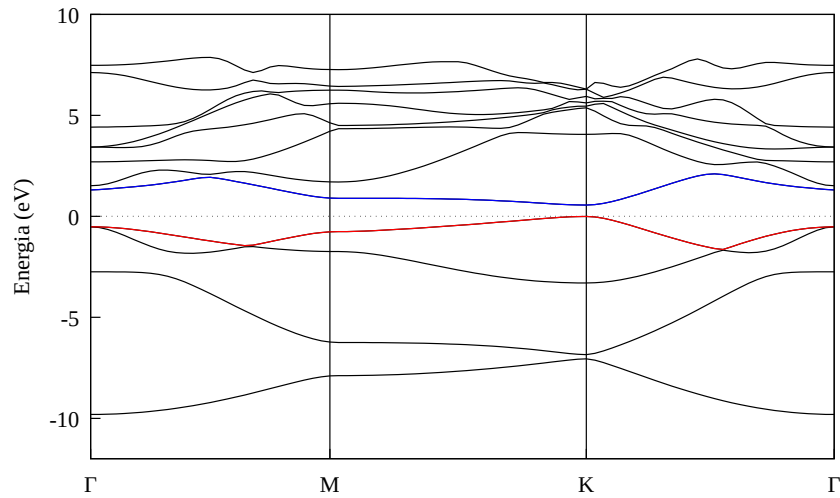


Figura 4.24: Estrutura de Bandas do germaneno com campo de  $0,75\text{V}\text{\AA}^{-1}$

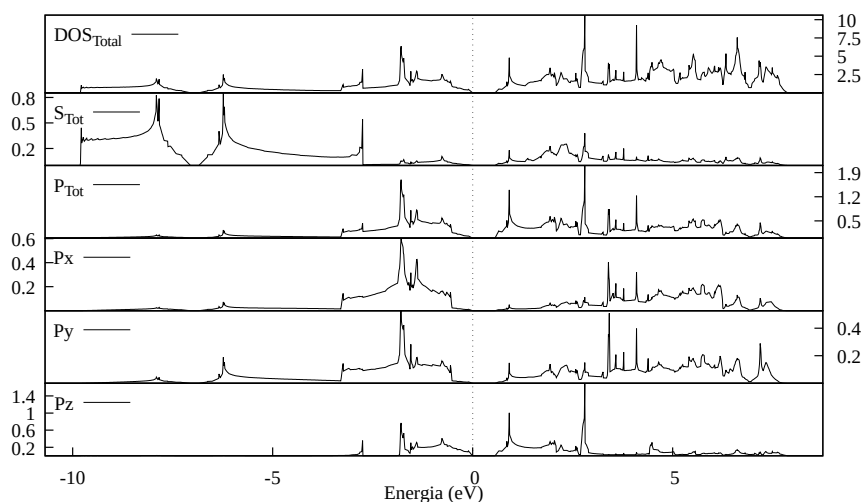


Figura 4.25: Densidades de estados para o germaneno com campo de  $0,75V\text{\AA}^{-1}$

As densidades de estados novamente se mostram predominantemente com orbitais do tipo  $p_z$  na região do nível de Fermi, com os orbitais do tipo  $s$  se distribuindo principalmente abaixo do nível. Os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  apresentam comportamento que se assemelha ao observado para o siliceno, porém com a formação de alguns picos bem localizados com densidades mais elevadas, que se mantiveram, com pequenas variações em posição e altura, sob efeitos de campo e SO.

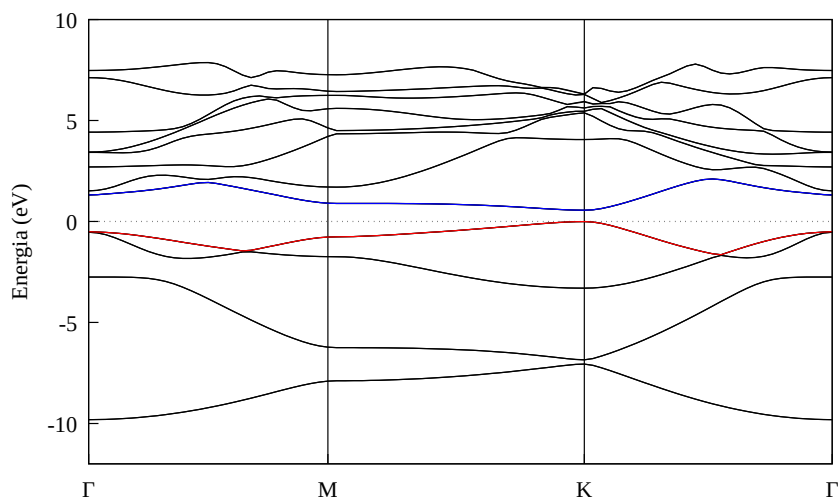


Figura 4.26: Estrutura de Bandas do germaneno com campo de  $0,75V\text{\AA}^{-1}$  e efeitos de SO

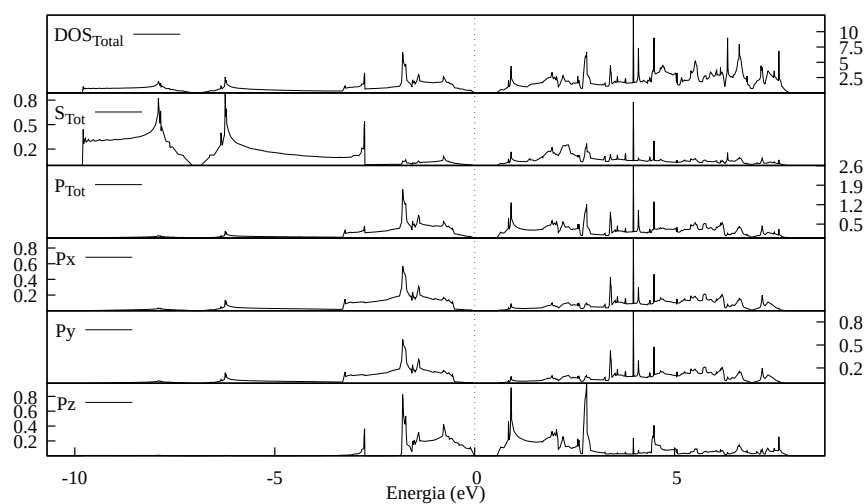


Figura 4.27: Densidades de estados para o germaneno com efeitos SO e campo de  $0,75V\text{\AA}^{-1}$

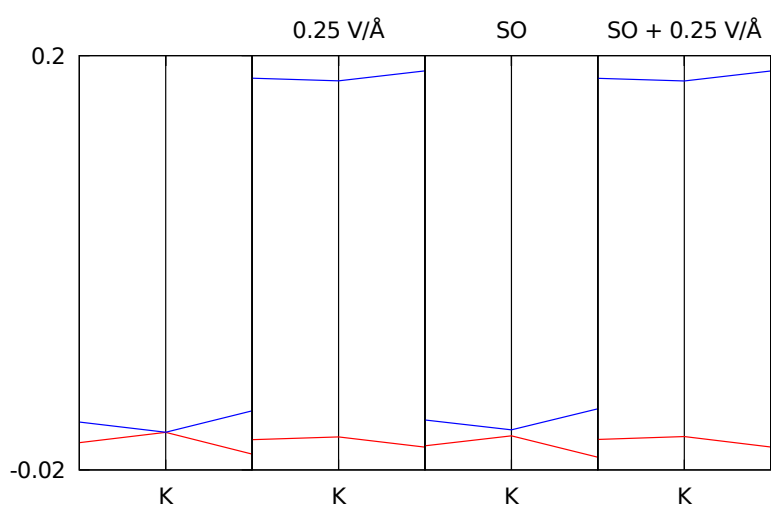


Figura 4.28: Comparação dos gaps do germaneno para diferentes condições

Assim como observado para o siliceno, tem-se um comportamento linear para o valor do gap em relação à intensidade do campo incidente sobre a estrutura. No caso do germaneno no entanto as inclinações se mostram maiores, em torno de 0,745 para ambos os casos. Os valores de inclinação se mostraram maiores que os esperados [45], porém diferenças podem ser atribuídas as configurações do sistema, como distância entre camadas ou aproximações utilizadas.

A maior influência do campo neste caso pode ser atribuída ao maior deslocamento entre sítios do germaneno ao longo do eixo Z, implicando em uma maior diferença entre os potenciais sobre cada sítio.

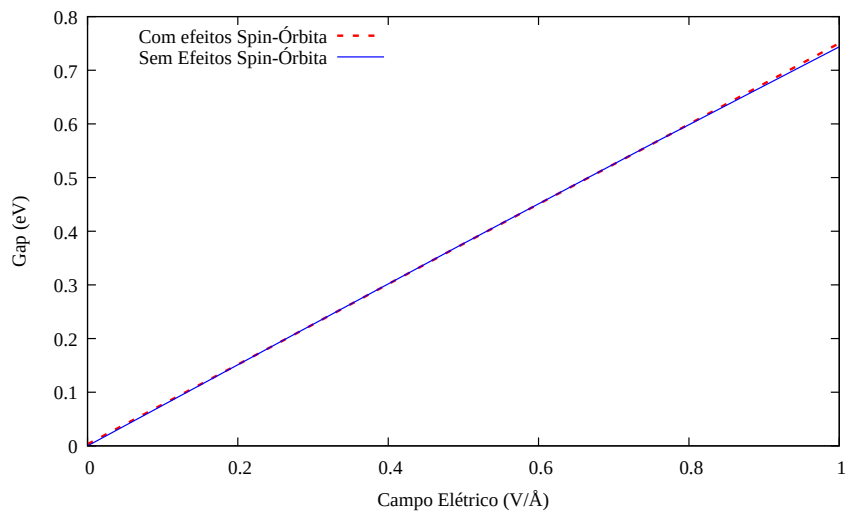


Figura 4.29: Crescimento do gap com o aumento do campo elétrico para o germaneno



# Conclusões

Neste trabalho foram analisadas as estruturas de bandas e densidades de estados obtidas a partir de simulações *ab-initio* baseadas na teoria do funcional da densidade. Através destas, analisou-se a formação de gaps de energia, ou sua ausência, assim como a composição dos estados em termos de seus orbitais. Esta análise foi realizada utilizando-se tanto efeitos externos ao sistema, como o campo elétrico, como internos, para os efeitos SO.

Embora para o grafeno tanto efeitos SO como de campo externo não produzam diferenças significativas em sua estrutura de bandas, o mesmo não pode ser dito para o siliceno e o germaneno, onde houve, principalmente com o campo externo, a abertura de um gap significativo. Como mencionado anteriormente, o grafeno possui uma estrutura completamente planar e os átomos de sua estrutura se encontram sob a ação de um mesmo potencial, visto que o campo atua na direção perpendicular ao plano da estrutura. Para o siliceno e germaneno, no entanto, temos uma estrutura enrugada (ou "buckled" [2]) que não é totalmente bidimensional, gerando uma diferença de potencial entre átomos, que por sua vez leva à modificação da estrutura de bandas.

Efeitos de SO por sua vez também foram capazes de produzir um gap que, embora significativamente menor que o gerado por campos, é capaz de afetar as propriedades do material. Tal fato evidencia a dependência que o efeito possui com o número atômico dos constituintes. No grafeno, composto de carbono com número atômico 6, os efeitos são desprezíveis. Para o silício e germânio, números atômicos 14 e 32 respectivamente, temos um efeito muito mais visível, gerando gaps da ordem de  $meV$ . A predominância dos efeitos de campo, no entanto evidenciam a pequena contribuição dos efeitos SO no sistema, que, mesmo para átomos como Si e Ge, ainda é muito fraco em relação a outros tipos de efeitos externos.

A existência de um gap entre as camadas de condução e valência de um material é um fator de extrema importância para sua viabilidade tecnológica. Já se sabia que para o grafeno, seu gap nulo traria problemas neste aspecto. O siliceno e germaneno surgem então como alternativas extremamente promissoras, não só com um gap existente sem a necessidade de influências externas, mas um gap de fácil controle, seguindo um comportamento linear gerando propriedades podem ser facilmente aplicadas.

# Apêndice A

## Parâmetros utilizados

As simulações deste trabalho foram realizadas em etapas, cada qual com específicos parâmetros a serem explicitados<sup>1</sup> a seguir:

### Relaxamento Estrutural

```
PREC = Accurate   ENCUT = 550
EDIFF = 1.0E-7   NELMIN = 10
ISMEAR = 0       SIGMA = 0.05
EDIFFG = -5.0E-3 NSW = 500
IBRION = 2       ISIF = 3
```

### SCF (Self-Consistent Field) - Determinação da densidade de cargas

```
PREC = High       ENCUT = 550
EDIFF = 1.0E-7   NELMIN = 10
ISMEAR = 0       SIGMA = 0.05
EDIFFG = -5.0E-3 LSORBIT = .TRUE.
NBANDS = 24      EFIELD = 0.0
IDIPOL = 3       LDIPOL = .TRUE.
```

---

<sup>1</sup>Diversos dos parâmetros envolvem um conjunto de sub-parâmetros que definem detalhadamente cada propriedade afetada. Uma descrição precisa de cada elemento citada pode ser obtida na referência [40]

## Densidade de Estados

```
PREC = High          ENCUT = 550
EDIFF = 1.0E-7      NELMIN = 10
ISMEAR = -5         SIGMA = 0.05
EDIFFG = -5.0E-3   LSORBIT = .TRUE.
NBANDS = 24         EFIELD = 0.0
IDIPOL = 3          LDIPOL = .TRUE.
LORBIT = 11         NEDOS = 2000
ICHARG = 11
```

## Bandas de Energia

```
PREC = High          ENCUT = 550
EDIFF = 1.0E-7      NELMIN = 10
ISMEAR = 0           SIGMA = 0.05
EDIFFG = -5.0E-3   LSORBIT = .TRUE.
NBANDS = 24         EFIELD = 0.0
IDIPOL = 3          LDIPOL = .TRUE.
LORBIT = 11         ICHARG = 11
```

## Propriedades dos Parâmetros utilizados

O programa VASP possui diversas "tags" que definem meticulosamente cada um dos parâmetros de uma simulação, sendo que algumas destas afetam diretamente as definições de mais de um parâmetro. A seguir, segue uma breve explicação de cada um dos parâmetros utilizados, sendo que uma análise detalhada de cada um das tags assim como recomendações de utilização podem ser encontradas em [40].

PREC - Define de forma geral a precisão desejada para a convergência de forças e energia no sistema. O valor "High" por exemplo garante que os valores de energia estejam dentro de alguns *meV* e que o tensor de tensões esteja dentro de alguns *kBar*.

ENCUT - Define a energia de corte para as funções de onda planas utilizadas [37].

EDIFF - Define a condição de encerramento do ciclo iterativo do programa representando a diferença entre as energias totais mínima entre cada ciclo (ou passo). Caso o valor obtido seja menor que o especificado, o ciclo é encerrado.

NELMIN - Define o número mínimo de passos eletrônicos a serem utilizados ignorando a condição de EDIFF.

ISMEAR - Define o formato das curvas de ocupação dos orbitais ao redor da energia de Fermi. O valor "0" indica a utilização de uma gaussiana, com a tag SIGMA definido a largura da curva utilizada.

EDIFFG - Define a condição para finalização para o relaxamento estrutural do sistema. Se a diferença entre a energia livre total entre dois passos iônicos for menor do que o módulo de EDIFFG, o processo é encerrado. Para valores negativos, EDIFFG define o valor mínimo das forças para que o ciclo continue, caso o módulo das forças seja menor que o módulo de EDIFFG, o ciclo é encerrado.

NSW - Define o número máximo de passos iônicos a serem realizados.

IBRION - Define o algoritmo de relaxamento estrutural utilizado, definindo como as posições dos íons são modificadas. Para o valor "0" é realizada a dinâmica molecular enquanto para o valor "2" é utilizado o algoritmo do gradiente conjugado.

ISIF - Determina se o cálculo do tensor de tensões é realizado, configurando as modificações estruturais permitidas.

LSORBIT - Controla a utilização de acoplamento spin-órbita nos cálculos.

NBANDS - Determina o número de bandas utilizadas nos cálculos.

EFIELD - Determina o módulo do campo elétrico externo aplicado sobre o sistema.

LDIPOL - Determina o cálculo de correções de monopolo, dipolo e quadrupolo.

IDIPOL - Determina para quais direções (ao longo dos eixos x, y ou z) as correções são calculadas.

LORBIT - Determina a criação de um arquivo PROCAR, contendo a descrição das características de cada banda.

NEDOS - Determina o número de pontos nas densidades de estados, o número de subdivisões entre o valor máximo e mínimo de energia para os quais as densidade são calculadas.

ICHARG - Determina como é obtida a densidade inicial de cargas. Com o valor "11" a densidade é lida de um arquivo CHGCAR, já existente, obtido de outros cálculos prévios.

# Apêndice B

## Arquivos de Entrada

Abaixo se encontram os arquivos de entrada de alguns dos cálculos realizados para o grafeno, explicitando a forma como estes são organizados e montados para a execução do programa. Para o caso do arquivo "KPOINTS", temos dois casos de uso, sendo um especificando uma malha que divide o espaço recíproco determinando pontos igualmente espaçados onde se realizam os cálculos, utilizado nas etapas de relaxamento, SCF e DOS, e o método pelo qual se especificam pontos pelos quais se deseja amostrar os dados através de um caminho específico pela zona de Brillouin, utilizado no cálculo das bandas de energia.

### INCAR

```
SYSTEM = "graphene"
```

```
PREC = High  
ENCUT = 550  
EDIFF = 1.0E-7  
NELMIN = 10  
ISMEAR = 0  
SIGMA = 0.05  
EDIFFG = -5.0E-3  
LSORBIT = .TRUE.  
NBANDS = 24  
ICHARG = 11  
LORBIT = 11  
EFIELD = 1.0  
IDIPOL = 3  
LDIPOL = .TRUE.
```

### POSCAR

```
graphene
```

```

1.0000000000000000
2.1918216827464572 -1.2147045148383935 0.0000000000000000
2.1918216827464572 1.2147045148383935 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 15.0000000000000000
C
2
Selective Dynamics
Cartesian
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 T T T
1.4988700000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 T T T

```

## KPOINTS

```

PONTOS
0
Gamma
21 21 1
0.0 0.0 0.0

```

## KPOINTS - Cálculo de Bandas<sup>1</sup>

```

k-points
30
Line-mode
rec
0. 0. 0. !G
0.5 0.5 0.0 !M

0.5 0.5 0.0 !M
0.6666667 0.3333333 0. !K

0.6666667 0.3333333 0. !K
0. 0. 0. !G

```

---

<sup>1</sup>O caminho utilizado foi criado através da ferramenta online [43]

# Referências Bibliográficas

- [1] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, “Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 155501, Apr 2012.
- [2] L. Li, S.-z. Lu, J. Pan, Z. Qin, Y.-q. Wang, Y. Wang, G.-y. Cao, S. Du, and H.-J. Gao, “Buckled germanene formation on pt(111),” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 28, pp. 4820–4824, 2014.
- [3] K. S. Novoselov, “Graphene: Materials in the flatland (nobel lecture),” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 31, pp. 6986–7002, 2011.
- [4] C. Dean, A. Young, L. Wang, I. Meric, G.-H. Lee, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Shepard, P. Kim, and J. Hone, “Graphene based heterostructures,” *Solid State Communications*, vol. 152, no. 15, pp. 1275 – 1282, 2012. Exploring Graphene, Recent Research Advances.
- [5] J. Zhao, H. Liu, Z. Yu, R. Quhe, S. Zhou, Y. Wang, C. C. Liu, H. Zhong, N. Han, J. Lu, Y. Yao, and K. Wu, “Rise of silicene: A competitive 2d material,” *Progress in Materials Science*, vol. 83, no. Supplement C, pp. 24 – 151, 2016.
- [6] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat Mater*, vol. 6, pp. 183–191, Mar 2007.
- [7] DoITPoMS - Introduction to semiconductors, Universidade de Cambridge.<<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/printall.php>>. Acesso em: 18/11/2017.
- [8] S. B. Kumar and J. Guo, “Multilayer graphene under vertical electric field,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 22, p. 222101, 2011.
- [9] A. Barth and W. Marx, “Graphene - a rising star in view of scientometrics,” 2008.
- [10] P. H. Lv, G.-F. Wang, Y. Wan, J. Liu, Q. Liu, and F.-c. Ma, “Bibliometric trend analysis on global graphene research,” *Scientometrics*, vol. 88, pp. 399–419, Aug 2011.
- [11] Y. M. Chang, H. Kim, J. H. Lee, and Y.-W. Song, “Multilayered graphene efficiently formed by mechanical exfoliation for nonlinear saturable absorbers in fiber mode-locked lasers,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 21, p. 211102, 2010.
- [12] M. Yi and Z. Shen, “A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 11700–11715, 2015.

- [13] M. Spencer and T. Morishita, *Silicene: Structure, Properties and Applications (Springer Series in Materials Science)*. Springer, 2016.
- [14] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, pp. 109–162, Jan 2009.
- [15] Asbury Carbons, <<https://asbury.com/technical-presentations-papers/introduction-to-graphite/structural-description/>>. Acesso em 18/11/2017.
- [16] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, pp. 197 EP –, Nov 2005.
- [17] D. B. Teweldebrhan, “2d dirac materials: From graphene to topological insulators,” 2011.
- [18] A. Calogeracos and N. Dombey, “History and physics of the klein paradox,” *Contemporary Physics*, vol. 40, no. 5, pp. 313–321, 1999.
- [19] B. Partoens and F. Peeters, “From graphene to graphite: Electronic structure around the k point,” vol. 74, 08 2006.
- [20] A. Acun, L. Zhang, P. Bampoulis, M. Farmanbar, A. van Houselt, A. N. Rudenko, M. Lingenfelder, G. Brocks, B. Poelsema, M. I. Katsnelson, and H. J. W. Zandvliet, “Germanene: the germanium analogue of graphene,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 44, p. 443002, 2015.
- [21] R. Qin, W. Zhu, Y. Zhang, and X. Deng, “Uniaxial strain-induced mechanical and electronic property modulation of silicene,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, p. 521, Sep 2014.
- [22] Making Silicon Chips: From sand to Silicon. Intel Corporation. <<https://www.intel.com/content/www/us/en/history/museum-making-silicon.html>>. Acesso em: 18/11/2017.
- [23] E. Bianco, S. Butler, S. Jiang, O. D. Restrepo, W. Windl, and J. E. Goldberger, “Stability and exfoliation of germanane: A germanium graphane analogue,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4414–4421, 2013. PMID: 23506286.
- [24] H. Li, L. Wang, Q. Liu, J. Zheng, W.-N. Mei, Z. Gao, J.-J. Shi, and J. Lu, “High performance silicene nanoribbon field effect transistors with current saturation,” vol. 85, 08 2012.
- [25] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2010.
- [26] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter (Oxford Master Series in Physics)*. Oxford University Press, 2001.
- [27] P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 2010.



- [28] F. Giustino, *Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [30] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [31] LIMA, Denille Brito de. Variações do grafeno: uma abordagem ab-initio de novas estruturas bidimensionais. 2011. Tese (Doutorado em Microeletrônica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. doi:10.11606/T.3.2011.tde-23032012-112438. Acesso em: 2017-11-26.
- [32] NHSJS, Comprehensive Review of Exchange-Correlation Functional Methods. <<http://nhsjs.com/2017/comprehensive-review-of-exchange-correlation-functional-methods/>>. Acesso em: 26/11/2017.
- [33] W. Kohn and L. J. Sham, “Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 137, pp. A1697–A1705, Mar 1965.
- [34] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the thomas atom,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, no. 3, p. 376–385, 1930.
- [35] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980.
- [36] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [37] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [38] GARCIA, Joelson Cott. Propriedades físicas de diamantóides. 2010. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. doi:10.11606/T.43.2010.tde-17052010-082619. Acesso em: 2017-11-30.
- [39] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr 1990.
- [40] G. Kresse, M. Marsman, and J. Furthmüller, “The vasp guide.” Computational Materials Physics, Faculty of Physics, Universität Wien.
- [41] M. Polini, A. Tomadin, R. Asgari, and A. H. MacDonald, “Density functional theory of graphene sheets,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 115426, Sep 2008.
- [42] N. D. Drummond, V. Zólyomi, and V. I. Fal’ko, “Electrically tunable band gap in silicene,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 075423, Feb 2012.
- [43] W. Setyawan and S. Curtarolo, “High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools,” *Computational Materials Science*, vol. 49, no. 2, pp. 299 – 312, 2010.

- [44] C.-C. Liu, W. Feng, and Y. Yao, “Quantum spin hall effect in silicene and two-dimensional germanium,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 076802, Aug 2011.
- [45] Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu, and J. Lu, “Tunable bandgap in silicene and germanene,” *Nano Letters*, vol. 12, no. 1, pp. 113–118, 2012. PMID: 22050667.
- [46] R. Zhou, *Structural And Electronic Properties of Two-Dimensional Silicene, Graphene, and Related Structures*. PhD thesis, 2012.