

Christopher Rodrigues Vieira

**Investigação das Propriedades Estruturais e
Eletrônicas de monocamada e multicamadas de
Pentagrafeno Utilizando Métodos de Primeiros
Princípios**

Araguaína

2018

Christopher Rodrigues Vieira

**Investigação das Propriedades Estruturais e Eletrônicas
de monocamada e multicamadas de Pentagrafeno
Utilizando Métodos de Primeiros Princípios**

Monografia apresentada como parte dos pré-requisitos para obter o título de Licenciado em Física.

Fundação Universidade Federal do Tocantins – UFT

Curso de Licenciatura em Física

Orientador: Regina Lélis de Sousa

Araguaína

2018

Christopher Rodrigues Vieira

Investigação das Propriedades Estruturais e Eletrônicas de monocamada e multicamadas de Pentagrafeno Utilizando Métodos de Primeiros Princípios/ Christopher Rodrigues Vieira. – Araguaína, 2018-

29 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Regina Lélis de Sousa

Trabalho de Conclusão de Curso – Fundação Universidade Federal do Tocantins – UFT

Curso de Licenciatura em Física, 2018.

1. Palavra-chave1. 2. Palavra-chave2. I. Orientador. II. Universidade xxx. III. Faculdade de xxx. IV. Título

CDU 02:141:005.7

Christopher Rodrigues Vieira

Investigação das Propriedades Estruturais e Eletrônicas de monocamada e multicamadas de Pentagrafeno Utilizando Métodos de Primeiros Princípios

Monografia apresentada como parte dos pré-requisitos para obter o título de Licenciado em Física.

Regina Lélis de Sousa
Orientador

XXXXX
UFT

XXXXXXXX
UFT

Araguaína
2018

Dedico este trabalho para minha mãe Adinair, meu exemplo de amor,
carinho e acolhimento

Agradecimentos

A minha esposa Laiza, meu porto seguro.

A professora Dr^a. Regina Lélis de Sousa, por sua fé em mim.

Aos professores do colegiado de Física, pelos conhecimentos repassados.

Aos Professores, Phd. Luís Antonio Cabral e Dr. Juracy Lemos por aceitarem fazer parte da banca.

Ao LABMADE, CNPq e UFT pela bolsa que fomentou a iniciação científica.

A todas as amizades que foram construídas ao longo deste tempo de formação.

Ao Google Cloud por fornecer um vale teste de 300 USD para uso de seus computadores.

Resumo

Reproduzido em laboratório em 2003 o grafeno, proporcionou avanço na área que estuda os materiais, o campo de aplicação na indústria civil com características de leveza, flexibilidade, fino e resistente. Além de aplicações nas áreas tecnológicas para fabricação de materiais de transparência óptica e com e alta mobilidade elétrica, aumentando a taxa de transferências de dados, melhorando o desempenho de LED'S, baterias e transistores. Devido a sua particular forma de organização atômica, o grafeno é formado apenas por carbonos em folha monoatômica. A grande maioria dos matérias composto alótropos do carbono possui estrutura hexagonais. No entanto, a sua aplicação como semicondutor neste quesito é deficiente. Porém o surgimento do penta-grafeno como proposta de novo alótropo de carbono composto formado por pentágonos, mostra que alterando a organização dos átomos muda suas funções. Como triunfo o penta-grafeno é mecanicamente estável e de ótima resistência térmica. O material é uma proposta para reprodução em laboratório. As avaliações do penta-grafeno foram observadas em resultados de simulação desta estrutura. Neste trabalho foram usadas técnicas de primeiros princípios. Apresentamos um estudo no empacotamento de mono camadas e bicamadas de penta-grafeno, comparando com alótropos de outros elementos. O interesse na análise das estruturas de camadas destes material é avaliar a interação camada com camada e propriedades eletrônicas.

Palavras-chaves: Modelagem computacional; DFT; Quantum Espresso (PWSCF); Penta-grafeno; Allotropes.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Pseudopotencial do Carbono	15
1.2	Convergência do procedimento SCF de Carbono	16
2	RESULTADOS E DISCUSSÕES	17
2.1	Estrutura do Pentagrafeno para Monocamada	17
2.2	Resultado Estrutural da Monocamadas de Pentagrafeno	18
2.3	Resultado Estrutural da Bicamada de Pentagrafeno	20
2.4	Propriedades Eletrônicas	21
3	MÉTODOS TEÓRICOS E METODOLOGIA	27
	REFERÊNCIAS	29

1 Introdução

Em 2004 o grafeno foi sintetizado surgindo marco revolucionário por ser amplamente aplicado as diversas áreas (NOVOSELOV et al., 2004). o grafeno criou um a larga via de pesquisa em materiais bidimensionais 2D com características interessantes para aplicação optoeletrônica. Diferente de outros materiais o grafeno possui estrutura bidimensional formadas em uma única camada está atraindo do carbono, considerado super material o interesse científico por notáveis propriedades para aplicação em nanoeletrônica, condutividade e resistência. (HIRSCH, 2010) e (YIHONG et al., 2014). Materiais 2D apresenta extraordinárias propriedades surgindo um campo de pesquisa na busca de achar super matérias. O carbono como maior representante da matéria prima destas estruturas oferece uma habilidade incomum dos elementos de seu grupo familiar que são representantes na eletrônica e nanoeletrônica. Ligações entre átomos de carbono com carbono é habilidade de alotropia (utilizado para designar a capacidade de um elemento químico (no nosso caso Carbono) formar várias compostos distintos, mas com propriedades diferentes.) uma grande família de estruturas formadas geralmente por hexágonos e pentágonos . Para o carbono, temos carbono amorfo (carvão, fuligem), grafite, diamante, fullerenos e nanotubos.

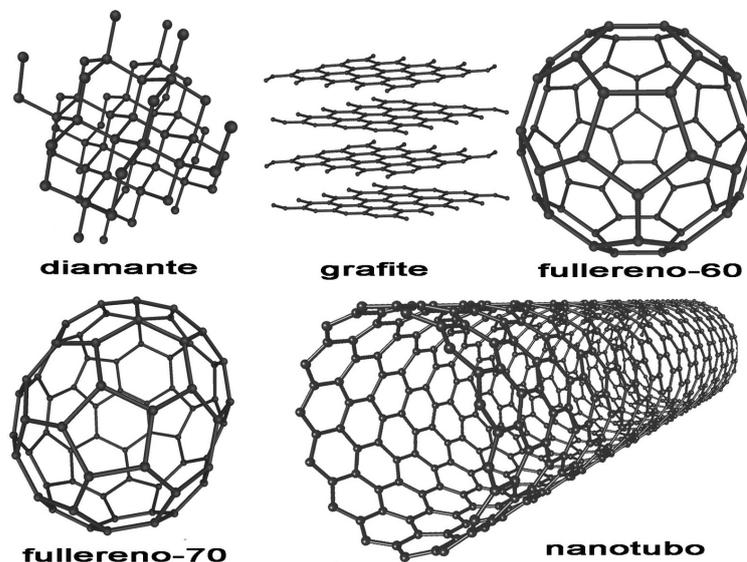


Figura 1 – Estruturas formadas por arranjos de Carbono. Fonte: <http://www.dsc.ufcg.edu.br>

Recentemente propôs-se mais um alótropo: o pentagrafeno. O nome faz menção ao fato de que este novo material é composto por pentágonos e a geometria do cristal nos remete ao padrão de azulejos do Cairo. Monocamadas de pentagrafeno poderiam, even-

tualmente, serem geradas de forma análoga ao processo de se gerar grafeno. No entanto ele é extraído da fase T12 de carbono. (ver figura 2) (SHUNHONG et al., 2015).

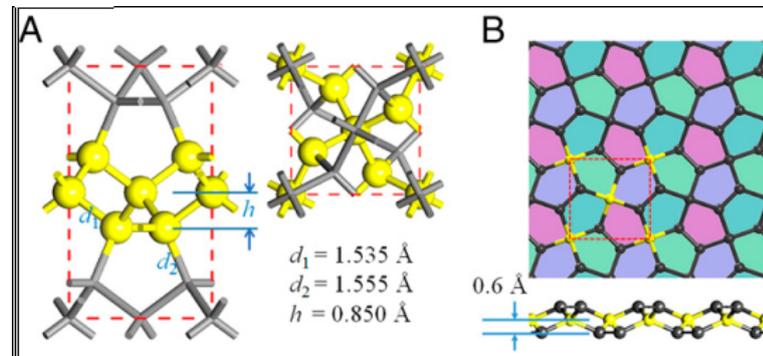


Figura 2 – Cristal de pentagrafeno ou cristal de T12. Imagem retirada da referência (SHUNHONG et al., 2015).

A proposta de um material formado inteiramente de pentagono formado somente por carbono foi feita por grupo de pesquisa (SHUNHONG et al., 2015) em 2015. Os pesquisadores apresentaram resultados de cálculos para estabilidade mecânica e térmica destas estruturas e estes dados foram utilizados para incentivar a busca experimental pelo novo material. O grupo afirma ser possível sintetizar tal estrutura, no entanto, estudos para avaliar a possibilidade de reprodução em laboratório realizada por outros pesquisadores (EWELS et al.,) apontam que, possivelmente, não se poderá sintetizar pentagrafeno. Temos aqui uma contradição. De acordo com o texto (EWELS et al.,) trata-se de uma estrutura energeticamente desfavorável e que não poderia obtida isoladamente. Sustenta-se que haveria uma transição para grafeno.

Assim sendo, esclarecemos que o material que nos dedicamos a estudar é apenas uma previsão teórica e que, a princípio, é um representante promissor dos alótropos de carbono. Uma das propriedades preditas e que desperta grande interesse para este material é o valor alto do gap de energia: espera-se que tenha absorção e emissão na região azul do espectro eletromagnético. A estrutura (ver figura 2) é composta por átomos de C com hibridizações tipo sp^2 e sp^3 e formando uma rede de pentágonos. Diferentemente do grafeno, formado por átomos por C com hibridização sp^2 e, como consequência, uma estrutura planar, aqui teremos átomos com diferentes coordenações e ângulos de ligação, resultando em uma estrutura não planar. Neste trabalho, nosso foco foi uma descrição, empregando métodos de primeiros princípios, das propriedades estruturais e eletrônicas de monocamadas e bicamadas de pentagrafeno. A metodologia adotada foi a solução do problema de muitos corpos utilizando a bem estabelecida DFT (Teoria do Funcional da Densidade - **D**ensity **F**unctional **T**heory) (GIANNOZZI et al., 2009). Para nossos cálculos usamos o funcional de energia de troca e correlação GGA-PBE (Generalized Gradient Approximation - com parametrização de Perdew, Burke e Erzenhof), com correção de van der Waals semiempírico - Grimme's DFT-D2 (BARONE et al., 2009). Usamos funções de

base tipo ondas planas para para solução das equações autovalores nos orbitais de Kohn-Sham (BARBOSA, 2013). No processo de auto-consistência (SCF -Self Consistent Field) adotamos os para solucionar as equações de Kohn-Sham(KS), usamos para critérios de convergência $[10^{-8} Ry]$. A escolha do método permite selecionar o funcional de troca e correlação para o processo de SCF. Usamos a solução dos orbitais de KS para tratamento dos dos elétrons de caroço e valência. Para o método implementado foi adotado PWSCF, tratando os sistema utilizando ondas do tipo planas é pseudopotenciais para análise dos elétrons internos. Não nos ateremos a descrever detalhadamente a metodologia porque esta tarefa já foi realizada no trabalho de conclusão de curso de um estudante do Curso de Física da UFT (BARBOSA, 2013). Nos limitaremos a uma descrição dos detalhes técnicos envolvidos em nossas simulações.

1.1 Pseudopotencial do Carbono

Para o uso de ondas planas como método para tratar os elétrons de um sistema e inviável nas descrição de elétrons mais internos, sabendo que existe muitos nós relacionados as funções de onda associados a eles. A descrição do sistema corretamente implica em alto poder computacional usando PW, que não é o caso deste trabalho. Para descrição deste problema consideramos apenas os elétrons de valência, ciente que para as propriedades do sistema é majoritário sua influência. Em nossos cálculos empregamos a aproximação Pseudopotencial, está descrição de sistema eletrônico representa o comportamento e interação do elétrons mais internos já para os elétrons de valência são tratados de forma real. Na tabela ?? descrevemos a configuração eletrônica dos átomos nas camadas é a forma que no cálculo é quais elétrons serão tratados no cálculo. Logo, não será todos tratados, atribuindo a os de caroço uma pseudofunção.

Tabela 1 – Distribuição dos níveis eletrônicos dos átomos carbono e a configuração de valência dos pseudopotenciais ultrasuaves

Átomos	Configuração atômica	Configuração do Pseudo
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^2$

Para agilizar os processos computacionais foram utilizados Pseudopotenciais Ultrasuaves (ou de Vander-bilt) diminuindo os valores de **Ecut**. O processo de convergência do valor de base consiste em variar o valor de corte **Ecut** da base para obter a energia total e energia de Fermi, no aumento e diminuição dos números de ondas planas. É necessário um métodos para solucionar a equações de KS. Usamos o método Metodologia de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976) e (BARBOSA, 2013), no qual o cálculo de densidade eletrônica a partir das autofunções. Em cálculos práticos usamos apenas um numero mínimo de pontos **K** para zona Brillouin, este método determina que uma

estrutura reduzida do sistema é pode descrever todo um sistema usando translação deste pontos. Nos cálculos de otimização geométrica foi adotado o critério de convergência das forças interatômicas $10^{-6} Ry/Bohr$.

1.2 Convergência do procedimento SCF de Carbono

Em um gráfico de estruturas de bandas demonstra todos os estados possíveis de ocupação de elétrons. Para nossos cálculos não usamos influência de temperatura para o sistema, desta forma, todos os estados inferior a nível de fermi estão ocupados é todos acima estão desocupados. A base para dos nossos para bandas é os espaço recíproco e os pontos k. Individualmente cada banda possui uma ocupação e grande como densidade eletrônica e energia total e outras soma sobre os estados ocupados. Para nossos cálculos a grade possui valor baixo, no entanto, não influência de forma significativa os resultados. O uso de pontos mínimos viabiliza o tempo computacional. Contudo, para obtenção de resultados com rapidez foi implementado um método deixa suave a curva de distribuição de Fermi-Dirac, que atribui uma temperatura fictícia a os elétrons, é equivalente a fazer um "smearing" na densidade eletrônica. Este método adiciona uma temperatura artificial reduzindo as instabilidades para ocupações fracionadas. O código usado do Quantum-Espresso((GIANNOZZI et al., 2009)). Utilizamos á técnica de "smearing", (no Quantum-Espresso a keyword é **degauss**) descreve essa funcionalidade é occupations='smearing' de Marzari-Vanderbilt (??). Para o valor da função que gera o alargamento da função gaussiana (no Quantum-Espresso a keyword é **degauss**) para interação no espaço recíproco de 0.01. Os cálculos de relaxação da célula unitária utilizamos o parâmetro de "cell-dofree"(no Quantum-Espresso a **keyword** é **celldofree="xy"**.) que defini quais os parâmetros da célula unitária devem ser movidos para o nosso caso x e y.

2 Resultados e Discussões

Nesta seção analisamos os resultados de propriedades estruturais e eletrônicas para monocamadas (PG) e multicamadas de pentagrafeno. Especificamente trataremos apenas de multicamadas contendo 2 ou 3 folhas de pentagrafeno com diferentes estaqueamentos. Investigamos os empacotamentos denominados por nós por A-A, A-B. Esta nomenclatura tem o mesmo significado daquele empregado para o grafeno. Conforme já estabelecido na literatura (NOVOSELOV et al., 2004).

2.1 Estrutura do Pentagrafeno para Monocamada

A estrutura cristalina pertence a grupo espacial tetragonal, não é o foco descrever ou definir os grupos espaciais. Inicialmente, as constantes de rede para os cálculos adotamos para $a = b = 3.64\text{\AA}$ calculada por (SHUNHONG et al., 2015). O modelo pentagonal e hexagonal são estruturas tradicionais em materiais derivados de carbono nanoestruturados, para o caso do PG é inspirado no modelo de Cairo Pentagonal. O grande empenho em pesquisas desenvolvidas em derivados de carbono está relacionado com a organização topológica (XU et al., 2014). Por método de esfoliação da fase T12 que é uma base metaestável de hexágonos em alta temperatura é possível obter sua topologia tornando um polimorfo, diferente de estruturas tradicionais como grafeno confinada a um padrão planar as redes em pentágonos raramente são vistas consideradas defeitos topológicos (??). Camadas de Pentagrafeno (PG) foram estudadas propriedades estruturais e eletrônicas. Para análise das estruturas foram adotadas legendados para os carbono que representa os átomos que revê-se na composição da estrutura C1 e C2. Para estrutura monocamada 6 átomos formam a estrutura considerada 2D. Para o átomo hibridizados sp^3 contendo 4 ligações atômicas consideramos este como C1, já para hibridizados em sp^2 C2, este possuindo 3 ligações. A seguinte imagem ?? mostra os átomos e sua dispersão no plano, altura da estrutura e quais átomos da estrutura são diferentes nas ligações interatômicas. A espessura para o vácuo da estrutura foi de 19 (Å) (??).

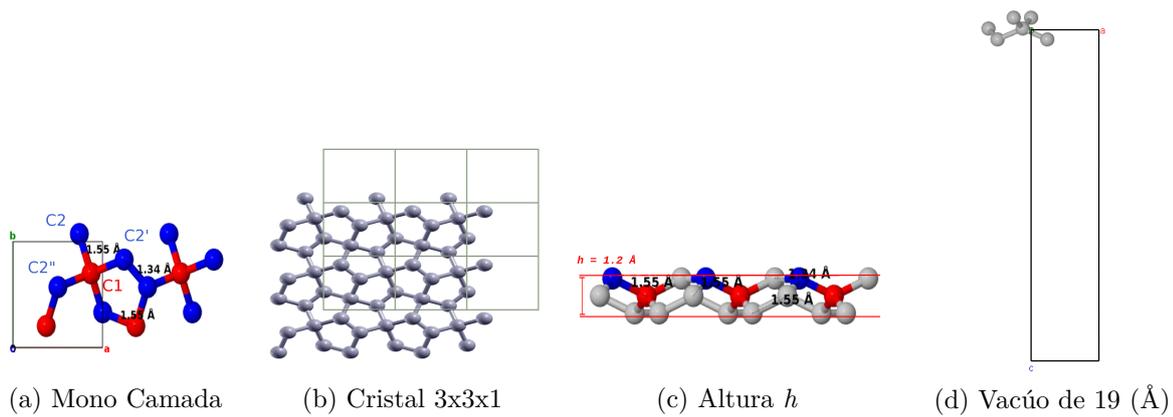


Figura 3 – Imagens descritiva da estrutura da mono camada de Pentagrafeno

A parti desta estrutura mono camadas realizamos cálculos de otimização de estrutura e de propriedades eletrônicas na próximo seção.

2.2 Resultado Estrutural da Monocamadas de Pentagrafeno

Assumimos a rede ortorrômbica para simulações computacional com parâmetro de rede retirada da referência (SHUNHONG et al., 2015). Para o cálculo de otimização de geometria da monocamada testamos diferentes valores de energia de corte das ondas planas. Este parâmetro foi variado entre **10** e **80 Rydberg** enquanto a amostragem do espaço recíproco era obtido com a metologia de Monkhorst-Pack e empregando uma grade $K_x \times K_y \times K_z = 8x8x1$. Nossos resultados na figura 4 demonstra que o uso de $E_{cut} = 50$ Ry e $E_{cutrho} = 500$ Ry (porque estamos empregando pseudopotenciais Ultrasuaves) nos garantirá resultados de excelente precisão numérica quanto à convergência das funções de base.

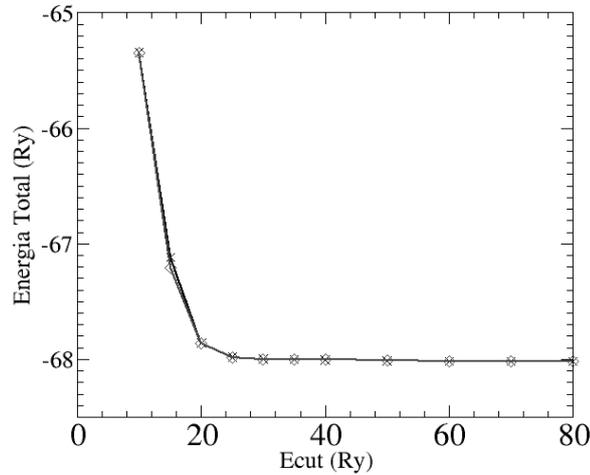


Figura 4 – Grafico de energia de corte em Ry para mono camada de pentagrafeno

Conhecendo a energia de corte passamos para análise da estrutura das camadas. É importante deixar ressaltar que a referência (SHUNHONG et al., 2015) usa camadas ligadas, neste trabalho adotamos vácuo entre as camadas. A otimização da estrutura bidimensional usando 2 funcionais de troca e correlação PBE e PBE-vdW, permitindo a relaxação dos parâmetros de rede a e b da célula unitária. Iniciamos com os parâmetros $a = b = 3.64ec = 19$. Os novos parâmetro obtidos na relaxação está na tabela 2, apresentamos uma variação inferior há 1% comparando com os valores da referência (SHUNHONG et al., 2015). Entre comparando os resultados dos funcionais não houve diferença significativa para os parâmetros.

Tabela 2 – Parâmetros de rede obtidos otimizados com os funcionais de troca e correlação PBE e PBE-vdW. Diferenças percentuais foram calculadas com os valores de parâmetros de rede da referência (SHUNHONG et al., 2015)

	PBE	PBE-vdW	Ref. (SHUNHONG et al., 2015)	%
a (Å)	3,636	3,627	3,64	0,25
b (Å)	3,636	3,627	3,64	0,25
c (Å)	19,000	19,000	-	-

A tabela 3 apresenta os resultados obtidos por cálculos de otimização da estruturas para aquisição das distâncias interatômicas e ângulos nas camadas, é interessante analisar desses resultados observando as figuras 3a e ???. Foi observou que o comportamento das camadas muda somente em relação as distâncias, os resultados para bicamadas serão discutidos mais a frente. Os valores tanto para bicamada A-A e A-B converge a valores iguais a mono camada. Logo vamos considerar apenas os valores para C1 e C2 para todas as estrutura. É interessante avaliar o grau de proximidade dos valores da literatura. As

refêrencias de comparação usam método semelhante para o analise da estrutura, mas para o caso (??), é usado um funcional PBE com correção de van der Walls optB88-vdW e (EINOLLAHZADEH; DARIANI; FAZELI, 2016) analisou a estrutura usando LDA e GGA com a DFT.

Tabela 3 – Resultados de distancias interatômica

ligação em (Å)	Resultados	(??)	(EINOLLAHZADEH; DARIANI; FAZELI, 2016)
C1-C2	1,55	1,64	1,55
C2-C2	1,34	1,33	1,34

Como esperado o comportamento da estrutura comparando (EINOLLAHZADEH; DARIANI; FAZELI, 2016), foi semelhante não havendo erros na execução dos cálculos. No entanto, descrever um sistema com métodos diferentes introduzindo correções para as interações interatômicas, gera resultados fora do padrão, observado em (??).

2.3 Resultado Estrutural da Bicamada de Pentagrafeno

Realizados os cálculos de relaxação de estruturas encontramos alteração na estrutura quando colocadas sobre influências de outra camadas. Os paramentros de rede utilizados n ao adotamos os valores convergidos na monocamada, foi mantido os paramentros iniciais $a = b = 3.64\text{Å}$ para as constantes de redes (SHUNHONG et al., 2015). Na imagem ?? descreve a distância inicia da bicamada estaqueada A-A, no calculo inicial de otimização das bicamadas adotamos um valor de "chute". O resultado na imagem ?? é a visão superior da estrutura convergida, a camada superior é a verde e inferior está colorida de laranja. Como resultado da relaxação encontramos uma mudança no valor entre as camadas inicial de 2.7Å para 3.16Å ??, a força repulsiva apresenta apenas o afastamento, nao alterando a altura h de cada camada ou ligacao atomica.

Tabela 4 – Menor distância entre as camadas de pentagrafeno

Átomos	A-A	A-B
C2-C2	3.1545	3.1545

Nosso resultados para bicamada A-B temos demonstrado nas figuras 5a, 5b e 5. Observando as imagens compreendemos que para a estrutura e melhor de forma mecanica e energica estar estaqueamento A-A. Nossos resultados demonstra apenas a variaç ao de distancias entre camadas que de 2.89Å para 3.16Å confirmando que a estrutura tende a estar em A-A. tambem n ao houve alteraç ao nos valores de ligacoes atomicas e de altura h .

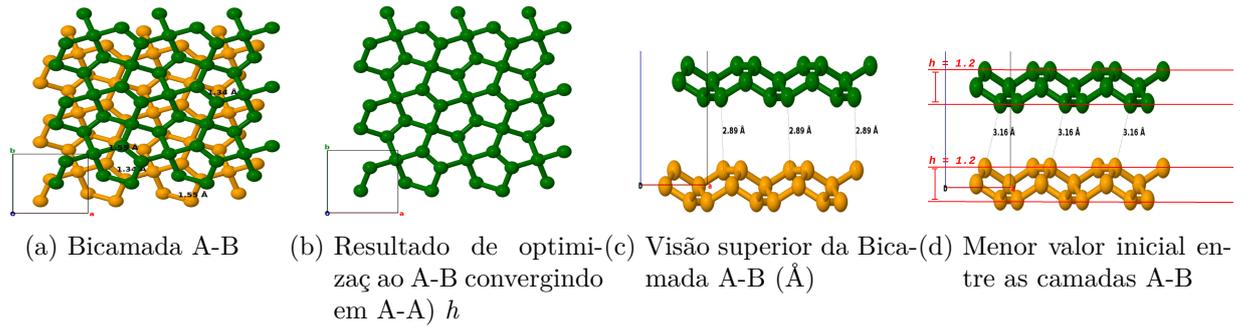


Figura 5 – Menor valor final entre as camadas A-B

A Bicamada como demonstrada na figura 5a apresenta a formação inicial, na qual a camada A está sobreposta a B, com tudo a B está deslocada da sobreposição de A. Já para efeitos da relaxação da estrutura encontramos na figura 5b é confinado um estacamento inteiramente sobreposta, onde a estrutura B é reorganizada igual à A. Demonstrando uma melhor estabilidade mecânica para a estrutura. Essa estabilidade mecânica também pode influenciar nos valores entre as camadas e altura h da estrutura. Comparando os valores de entre as camadas um aumento de 0.27 \AA como efeito repulsivo da camada inferior. As tabelas 5 e 6 contêm informações sobre as diferenças de energias totais para as bicamadas AA e AB.

Tabela 5 – Valores da variação de energia inicial da estrutura e final da otimização

eV	A-A	A-B
$\Delta E_{(input)x(output)}$	-0.6681	-0.1799

Tabela 6 – Diferença de energia total entre as estruturas iniciais e finais das bicamadas com configurações AB e AA

	$\Delta E_{(input)}$	$\Delta E_{(output)}$
AB-AA	-0.4883	-8.041E-05

Observamos que após o procedimento de otimização de geometria, houve significativa variação da estrutura, nos conduzindo a uma situação de menor energia (ver figuras 5a e 5b). Na tabela 6, fica evidente que a estrutura AA e AB são idênticas. Isto aconteceu porque durante o processo de otimização a estrutura AB se converteu em AA.

2.4 Propriedades Eletrônicas

Iniciamos o estudo das propriedades eletrônicas das camadas de pentágrafeno. Para todos os gráficos para energia zero na escala de energia foi deslocado para coincidir

com topo da banda de valencia. Nas figuras 6 e 7 apresentamos a DOS calculada para mono e bicamada, utilizamos uma grade de pontos $16 \times 16 \times 2$. Para os 6 átomos de carbono da célula unitária, identificamos que a PDOS poderia ser dividida em 2 contribuições distintas que denominamos PDOS-C1 e PDOS-C2. 4 átomos de C eram do tipo C1 e 2 átomos do tipo C2. A DOS e PDOS com as contribuições "s" e "p" destes átomos podem ser visualizadas na figura 6. Com o intuito de facilitar a análise dos dados, arbitrariamente, multiplicamos as PDOS por 4 para que permitisse melhor visualização.

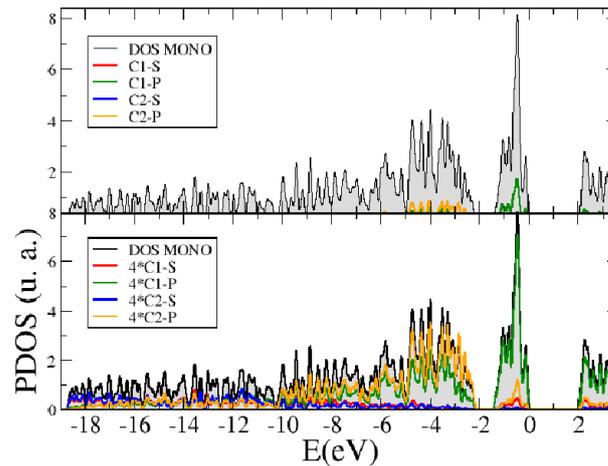


Figura 6 – PDOS da monocamada separando individualmente a contribuição dos átomos C1 e C2, para a figura superior descreve a DOS total e a contribuição de cada átomo e orbitais, na inferior é multiplicado em 4 vezes o valor da contribuição.

Nota-se aqui que o comportamento da PDOS é semelhante ao da geometria do nosso sistema: já tínhamos mencionado que havia 2 tipos diferentes de átomos quanto à quantidade de primeiros vizinhos na célula unitária (ver figura 3a). Foi identificado que para a PDOS, a contribuição para o topo da banda de valência e de condução é majoritariamente no estado ("p") do átomo C1. Estas características são compartilhadas pela PDOS da bicamada 7. A PDOS usada bicamada foi AA (ver figura 5b).

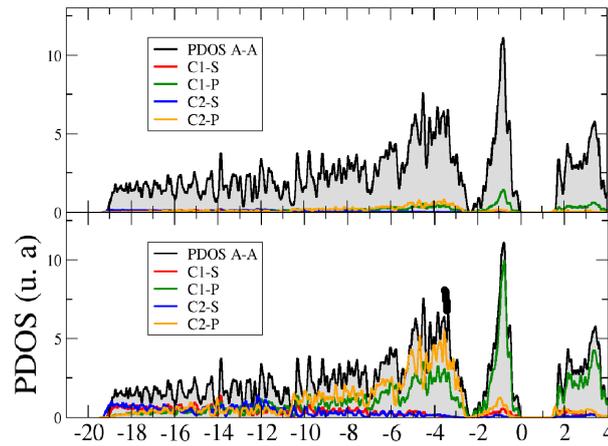


Figura 7 – Bandas da monocamada de pentagrafeno com rede Bravais tetragonal usando funcional PBEGrime. PDOS da bicamada separando individualmente a contribuição dos átomos C1 e C2, a estrutura possui 12 átomos dentro da célula unitária, porém o número de átomos é igual ao da monocamada. Para o átomo C1 possui 4 átomos equivalentes na estrutura e C2 com 8 átomos

Comparando 6 e 7 observamos uma redução do GAP de 2.64 eV para 1.91 eV.

Após conhecer o comportamento da densidade de estados iniciamos o estudo de estrutura de bandas. O caminho de leitura das bandas está descrito na imagem 8.

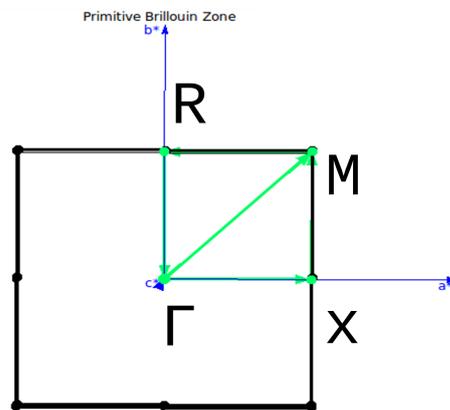


Figura 8 – Zona de Brillouin para as camadas de Pentagrafeno. Os pontos de alta simetria descrevem o caminho de análise do espaço recíproco representando a quantidade de grids de ponto k por repetição. Os pontos discretizados são de fundamental importância para a leitura da estrutura de bandas

Os caminhos realizados foram acrescentados pontos diferentes de (YU; ZHANG, 2015), (EINOLLAHZADEH; DARIANI; FAZELI, 2016), (SHAHROKHI, 2017) e (STAUBER; BELTRAN; SCHLIEMANN, 2015). Para a análise do comportamento de bandas da monocamada foram realizados 2 cálculos, os resultados estão nas figuras 9 e 10.

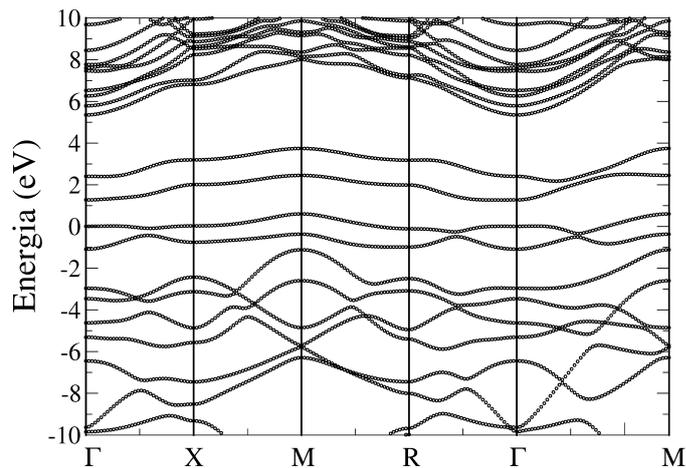


Figura 9 – Bandas da monocamada de pentagrafeno sem correção na rede Bravais ortorrômbica com funcional PBE

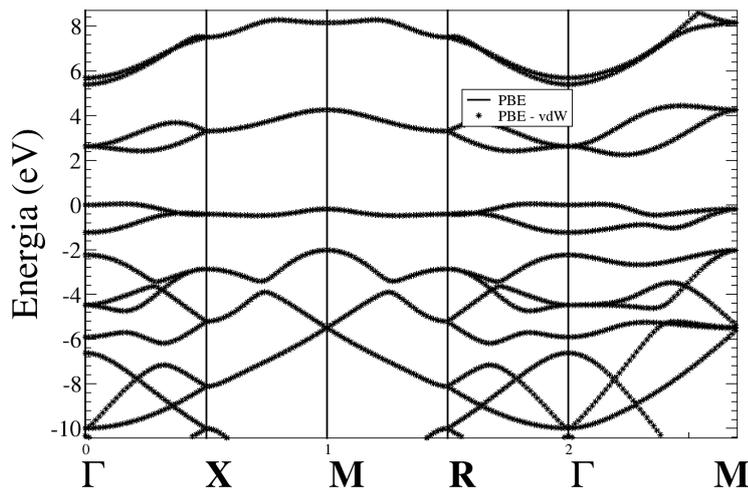


Figura 10 – Bandas da monocamada de pentagrafeno com rede Bravais tetragonal usando funcional PBE-Grimme

Realizamos um comparativo com referências com diferentes funcionais, e mudança percentual dos resultados. Primeiramente apresentamos os diferentes resultados obtidos com funcional PBE e rede ortorrômbica na figura 9. Para este caso não encontramos valores considerados próximos de comparação, portanto, a banda descrita não está de acordo com resultados que serão observados na figura 10.

A literatura não apresenta resultados com a banda de estrutura aberta, logo, consideramos que este resultado não corresponde ao correto para nosso comparativo. Após diversas buscas e vários cálculos encontramos uma saída para que os resultados possam apresentar um gap indireto em um intervalo no qual apresente características de semicondutor. O resultado é observado na figura 10.

Os resultados obtido para comparativo esta na tabela 7. A tabela apresenta o comparativo de valores de GAP, este valores determina como se comporta nosso materia no transporte de cargas paras bandas de valencia e determina a sua finalidade como material de aplicacao na industria.

Tabela 7 – GAPS de bandas para estrutura ortorrômbica e tetragonal, em comparação com os dados respectivas references (YU; ZHANG, 2015), (EINOLLAHZADEH; DARIANI; FAZELI, 2016), (SHAHROKHI, 2017), (STAUBER; BELTRAN; SCHLIEMANN, 2015)

	Grimme-PBE	HSE06	G_0W_0	PBE	PBE
Mono _{Orto} - $\Gamma \rightarrow \Gamma$	1.26	-	-	-	-
Mono _{tetra} - $\Gamma \rightarrow \Gamma$	2.60	-	-	-	-
Mono _{tetra} - $\Gamma \rightarrow \approx X$	2.41	3.2	4.2	2.2	3.5
Dif. perc. %	-	24.7	42.6	-9.5	31.1
Bicamd _{Orto} - $\Gamma \rightarrow \Gamma$	0.75	1.81	-	-	-
Bicamd _{tetra} - $\Gamma \rightarrow \Gamma$	1.85	1.81	-	-	-
Bicamd _{tetra} - $\Gamma \rightarrow \approx X$	1.77	-	-	-	-
Bicamd _{Orto} - $\Gamma \rightarrow \approx X$	0.7	-	-	-	-

Nossos resultados demonstra que para mono camada com parando com os valores de (EINOLLAHZADEH; DARIANI; FAZELI, 2016) e (SHAHROKHI, 2017), ha uma marge aceitavel, considerando que o metodo e o Pseudopotencial pode alterar os valores. No entanto, os valores apresentados defini concordancia com a literatura e podemos dizer que para mono camada do material temos um material semiconductor com faixa de gap proximo a os GaN e ZnO.

Foi analisado o comportamnto da banda para bicamada adimitindo tambem o resultados de A-A e A-B, que para o comparaç ao final, nao haveria diferença.

OS resultados obtidos para bicamada para bandas 11, usamos o funcional de Grimme e adotamos a rede tetragonal. Esta escolha foi feita ao observar os resultados para monocamada que apresenta concordancia com a literatura.

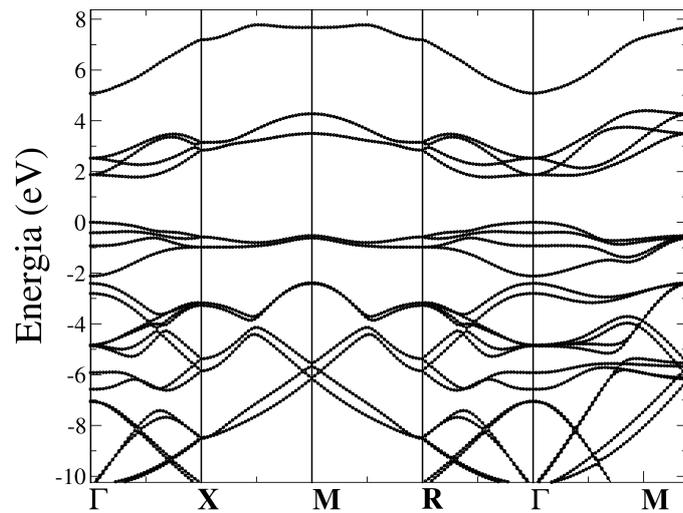


Figura 11 – Estrutura de Bandas da bicamada de pentagrafeno com rede Bravais tetragonal usando funcional PBE-Grimme

Com base em nossos resultados verificamos o grau de precisao obtido com o funcional PBE-Grimme se comparados.

3 Métodos teóricos e Metodologia

O presente trabalho avalia computacionalmente o comportamento estrutura de camadas de penta-grafeno em 2D e suas propriedades eletrônicas. Para o cálculo da estrutura foi resolvido a equação de Schrödinger, escrita da seguinte forma:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (3.1)$$

onde ψ é a função de onda, E a energia total e \hat{H} é denominado operador Hamiltoniano, cujos termos são:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{a=1}^M \sum_{b>1}^M \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} =$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eie_j} + \hat{V}_{NaNb} - \hat{V}_{Ne} \quad (3.2)$$

Analisando a equação 3.2, os dois primeiros termos da esquerda representam o operador energia cinética do elétron e do núcleo, respectivamente. Os dois seguintes representa o potencial de interação coulombiana repulsiva entre os elétrons e dos núcleos, por último a interação coulombiana atrativa entre os elétrons e núcleos atômicos. O sistema estudado possui um grande numero de corpos interagindo entre si o que é impossível a solução analítica. Para solução desta equação empregamos o método “Teoria funcional da Densidade” ou “DFT”. (**D**ensity **F**unctional **T**heory - DFT), utilizando o esquema de Kohn-Sham (KS) (BARBOSA, 2013). A DFT é um dos métodos *ab initio* e *semi-empírico* que resolve sistemas de muitos corpos utilizado a densidade eletrônica como variável fundamental e abrange toda informação da função de ondas. Usamos para implementação computacional o pacote computacional de domínio público denominado **Quantum Espresso (PWSCF)** (GIANNOZZI et al., 2009). Para o funcional de troca e correlação empregamos 01 aproximações: PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), com correção de funcional de Grimme. Para o processo de auto-consistência (SCF - Self Consistent Field) empregado para solucionar as equações de KS, empregamos o critério de convergência de $10^{-6} Ry$.

Referências

- BARBOSA, R. R. *Investigação das Propriedades Estruturais e Eletrônicas do Silício Bulk Utilizando Métodos de Primeiros Princípios*. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) — Universidade Federal do Tocantins, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 14, 15 e 27.
- BARONE, V. et al. Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases. *Journal of computational chemistry*, v. 30, n. 6, p. 934–939, 2009. Citado na página 14.
- EINOLLAHZADEH, H.; DARIANI, R.; FAZELI, S. Computing the band structure and energy gap of penta-graphene by using dft and g0w0 approximations. *Solid State Communications*, v. 229, n. 229, p. 1 – 4, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 19, 23 e 25.
- EWELS, C. P. et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Citado na página 14.
- 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, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 14, 16 e 27.
- HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, v. 9, n. 9, p. 868–871, 2010. Citado na página 13.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 5188–5192, 1976. Citado na página 15.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 17.
- SHAHROKHI, M. Tuning the band gap and optical spectra of monolayer penta-graphene under in-plane biaxial strains. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, v. 136, p. 205 – 214, 2017. ISSN 0030-4026. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402617301766>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.
- SHUNHONG, Z. et al. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *sssss*, v. 7, n. 2, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 14, 17, 18, 19 e 20.
- STAUBER, T.; BELTRAN, J.; SCHLIEMANN, J. Tight-binding approach to penta-graphene. v. 6, 09 2015. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.
- XU, L.-C. et al. Two dimensional dirac carbon allotropes from graphene. *Nanoscale*, v. 6, n. 2, p. 1113–1118, 2014. Citado na página 17.
- YIHONG et al. *Two-Dimensional Carbon: Fundamental Properties, Synthesis, Characterization, and Applications*. [S.l.]: CRC Press, 2014. Citado na página 13.

YU, Z.; ZHANG, Y.-W. A comparative density functional study on electrical properties of layered penta-graphene. v. 118, p. 165706, 10 2015. Citado 2 vezes nas páginas [23](#) e [25](#).
