



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

FELIPE MARTINS SILVA

ESTUDO SOBRE A FORMAÇÃO DO ESTADO ELETRETO EM  
 $\text{MoO}_2$  PELA INTRODUÇÃO DE VACÂNCIAS

CAMPINAS  
2022

FELIPE MARTINS SILVA

ESTUDO SOBRE A FORMAÇÃO DE ESTADO ELETRETO EM  
 $\text{MoO}_2$  PELA INTRODUÇÃO DE VACÂNCIAS

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Física, na Área de Física Aplicada.

ORIENTADOR: PROF. DR. DOUGLAS SOARES GALVÃO

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO FELIPE MARTINS SILVA, E ORIENTADO PELO PROF. DR. DOUGLAS SOARES GALVÃO.

CAMPINAS  
2022

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin  
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

Si38e Silva, Felipe Martins, 1997-  
Estudo sobre a formação do estado eletreto em MoO<sub>2</sub> pela introdução de vacâncias / Felipe Martins Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Douglas Soares Galvão.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Piezoelectricidade. 2. Eletretos. 3. Materiais bidimensionais. 4. Dióxido de molibdênio. 5. Ab initio. I. Galvão, Douglas Soares, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Study on the formation of the electret state in MoO<sub>2</sub> by the introduction of vacancies

**Palavras-chave em inglês:**

Piezoelectricity

Electrets

Two-dimensional materials

Molybdenum dioxide

Ab initio

**Área de concentração:** Física Aplicada

**Titulação:** Mestre em Física

**Banca examinadora:**

Douglas Soares Galvão [Orientador]

Antonio Riul Júnior

Cristiano Francisco Woellner

**Data de defesa:** 25-04-2022

**Programa de Pós-Graduação:** Física

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-8299-7593>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/0651087267756220>



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FELIPE MARTINS SILVA - RA 265007 - APRESENTADA E APROVADA PELO INSTITUTO DE FÍSICA 'GLEB WATAGHIN", EM 25/04/2022

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Douglas Soares Galvão - DFA/IFGW/UNICAMP (Presidente)
- Prof. Dr. Antonio Riul Júnior - DFA/IFGW/UNICAMP
- Prof. Dr. Cristiano Francisco Woellner - UFPR

**Obs:** A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

---

# AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente meu orientador, prof. Douglas Galvão, pela confiança, pelos ensinamentos e pela (grande) paciência. Também agradeço ao Raphael Tromer, pós-doc do grupo, pela colaboração neste trabalho e por revisar essa dissertação.

Agradeço a toda minha família, especialmente aos meus pais, Anivaldo e Rose, pelo apoio e suporte durante toda minha formação, além, claro, de todos ensinamentos que me deram.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro do “Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações” e “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq”, os quais agradeço pela oportunidade.

---

## RESUMO

Neste trabalho investigamos, por meio de métodos *ab initio* de estrutura eletrônica e dinâmica molecular, o aparente comportamento piezoelétrico do dióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_2$ ), analisando o material e o efeito de defeitos. Para tanto, simulamos estruturas do  $\text{MoO}_2$  monoclinico  $P2_1/C$  sem e com vacâncias de ambos elementos. Modelamos também defeitos de interfaces de grão. Analisamos as distribuições de carga, a densidade eletrônica e o dipolo elétrico das diferentes estruturas. Estimamos que o valor do coeficiente piezoelétrico gerado pela presença de vacâncias de Mo na estrutura é  $1,7 \times 10^{-3}$  pC/N, o qual é 400 vezes menor que o observado por Apto e colaboradores [1]. Esse é um forte indício que o efeito piezoelétrico observado não é intrínseco, mas causado pela formação de um eletreto. Cálculos de densidade local de estados (LDOS) indicam que buracos podem ser formados tanto na superfície quanto nos oxigênios próximos a vacâncias de Mo. Simulações com dinâmica molecular *ab initio* demonstraram que oxigênios próximos a duas vacâncias podem se ligar a átomos de Mo. Algumas propriedades mecânicas do  $\text{MoO}_2$  também foram investigadas e comparadas com resultados da literatura para reforçar a precisão dos parâmetros utilizados em nossas simulações.

**Palavras-Chave:**  $\text{MoO}_2$ , piezoelétrico, material 2D, eletreto, cálculos de primeiros princípios, dinâmica molecular, DFT, *ab initio*.

---

# ABSTRACT

In this work we investigated, through *ab initio* methods and molecular dynamics simulations, the role of defects in the piezoelectric-like behavior of molybdenum dioxide ( $\text{MoO}_2$ ) thin layers. We have simulated  $\text{MoO}_2$  monoclinic  $\text{P2}_1/\text{C}$  with and without vacancies of both composing elements. We have also considered grain boundary defects and surface states. We analyzed the charge distribution, electronic density, and the electric dipole from those different structures. Our estimation for the piezoelectric constant induced by Mo vacancies is  $1.7 \times 10^{-3}$  pC/N, which is 300 times less than observed by Apto et al. for thin layers [1]. This is a strong indication that the piezoelectric effect is not intrinsic but rather caused by the formation of an electret. Local density of states(LDOS) calculation indicates that 'holes' can be formed both at the surface and at oxygen atoms near Mo vacancy sites. Molecular dynamics simulations showed that oxygen atoms near molybdenum two vacancies can bond with molybdenum atoms during the annealing process. Mechanical properties of  $\text{MoO}_2$  were also estimated and compared to literature results to reinforce the precision of utilized parameters.

**Keywords:**  $\text{MoO}_2$ , piezoelectric, 2D material, electret, first principles calculations, molecular dynamics, DFT, *ab initio*.

---

# LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação esquemática do acúmulo de cargas em defeito em $\text{MoO}_2$ . a) Cristal sem defeitos, b) vacâncias na estrutura, c) acúmulo de cargas na vacâncias. Adaptada de Apte(2020) [1] . . . . .	14
2.1	Esquema de um cristal unidimensional. Spaldin(2012) [2]. . . . .	16
2.2	Esquema de um cristal unidimensional distorcido. Retirada de Spaldin(2012) [2]. . . . .	16
2.3	Representação esquemática da célula de um cristal. . . . .	18
2.4	Célula unitária cúbica do $\text{BaTiO}_3$ a) centrossimétrica b) e c) polar. Retirada de Rabe et. al.(2007) [3] . . . . .	19
2.5	Exemplo de ciclo de histerese a temperatura fixa. Adaptada de Lone(2019) [4] . . . . .	20
2.6	Diagrama deformação x campo $\mathbf{E}$ para piezoelétricos acompanhados ou não de ferroelectricidade. Adaptada de Kao(2004) [5] . . . . .	20
2.7	Formação de um eletreto em material com dipolos permanentes pela aplicação de campo elétrico. a) Material com dipolos permanentes. b) Alinhamento dos dipolos com o campo aplicado. c) Após o campo elétrico ser desligado a polarização é reduzida, porém não é nula. Retirada de [6] . . . . .	21
2.8	Eletreto com contatos metálicos respondendo à compressão com uma polarização, a qual induz uma corrente elétrica no circuito. Adaptada de Kao(2004) [6] . . . . .	22
2.9	Representação esquemática da densidade de estados com armadilhas. Adaptada de Thyssen(2016) [7] . . . . .	23
2.10	Corrente por densidade de carga inicial descrita pela equação 2.10 para diferentes valores de $E_a$ . . . . .	24
2.11	Descarga estimulada termicamente do polimetilmetacrilato (acrílico). Retirado de Kao(2004) [6] . . . . .	24

## LISTA DE FIGURAS

---

3.1	Representação esquemática da deposição química de vapor. Adaptada de <a href="https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/products/materials-science/energy-materials/solution-and-vapor-deposition-precursors">https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/products/materials-science/energy-materials/solution-and-vapor-deposition-precursors</a> . . . . .	26
3.2	Representação esquemática da piezoeletricidade fora do plano em materiais 2D. . . . .	27
3.3	a) Representação esquemática da PFM. Resposta da amostra ao campo elétrico aplicado com b) deformação fora do plano c) no plano. Adaptada de Seol et. al.(2017) [8]. . . . .	27
3.4	Imagens adaptadas de Apte et. al.(2020) [1] . . . . .	28
3.5	A) difração de raio-x para diferentes campos elétricos externos. B) representação esquemática da migração de vacâncias de O com a aplicação do campo externo, e as estruturas cúbica e tetragonal do CGO. Adaptada de Park et. al.(2022) [9]. . . . .	30
3.6	Representação esquemática do nanogerador de MoS <sub>2</sub> . Ao ser esticado e relaxado induz uma corrente elétrica no circuito. Imagem adaptada de Wu et. al.(2014) [10] . . . . .	31
3.7	Sensor tátil feito a partir de nanobastões de Óxido de Zinco. Imagens retiradas de Deng et. al.(2016) [11] . . . . .	31
4.1	Estrutura do volume de MoO <sub>2</sub> com vacância. Plano xy. . . . .	34
5.1	Célula unitária do MoO <sub>2</sub> monoclinico. . . . .	38
5.2	Octaedro de oxigênios. . . . .	38
5.3	Sistema monoclinico simples. . . . .	38
5.4	Comparação entre a densidade de estados calculada e resultados da literatura, teórico e experimental. . . . .	38
5.5	Gráfico: Energia x Parâmetro $\delta$ . Deformações $\epsilon$ identificadas na tabela 5.2. . . . .	41
5.6	Variação espacial do módulo de Young do MoO <sub>2</sub> monoclinico P2 <sub>1</sub> /C em GPa nos planos a) xy b) xz e c) yz. . . . .	42
5.7	Curvas de a)energia e b)tensão por deformação. Valores negativos representam compressão, valores positivo estiramento. . . . .	43
5.8	Cargas de Hirshfeld para MoO <sub>2</sub> com vacâncias de Mo em unidade da carga elementar $e = 1,6 \times 10^{19}$ C. Átomos de Mo e O são representados respectivamente por esferas maiores e menores. Planos i)xz ii)yz . . . . .	44
5.9	Gráficos: Módulo do dipolo x Deformação. . . . .	45
5.10	Densidade de Estados do <i>bulk</i> de MoO <sub>2</sub> com vacâncias de Mo. Nível de Fermi em 0 eV. . . . .	46
5.11	Prováveis estados armadilha da estrutura com 15 vacâncias de Mo. Regiões claras apresentam maior LDOS. Pontos verdes representam locais de vacância. . . . .	47
5.12	Estados abaixo do limiar de mobilidade da banda de valência da estrutura com 15 vacâncias de Mo. Regiões mais claras apresentam maior LDOS. Pontos verdes representam locais de vacância. . . . .	48
5.13	Processo de <i>annealing</i> a 600 K. Átomos de Mo e O são representados respectivamente por esferas cinzas e vermelhas. . . . .	48

## LISTA DE FIGURAS

---

5.14	Densidade de Estados do volume e de camadas finas de MoO <sub>2</sub> com duas espessuras: 3,0 e 1,5 nm. Nível de Fermi em 0 eV. . . . .	49
5.15	Estrutura de bandas e densidade de estados da camada fina de MoO <sub>2</sub> com 1,5 nm de espessura. Caminho na zona de Brillouin cúbica simples. . . . .	50
5.16	Densidade Local de Estados da <i>slab</i> . . . . .	51
5.17	Estados representados no LDOS. . . . .	51
5.18	Densidade de Carga para camada de 15Å de MoO <sub>2</sub> em e/Å <sup>3</sup> . . . . .	52
5.19	Densidade de Estados de camadas finas para diferentes orientações cristalográficas. . .	52
5.20	Representação do modelo de contorno de grão. . . . .	53
5.21	Densidade de Estados do contorno de grão . . . . .	54
5.22	Densidade de Carga no contorno de grão em e/Å <sup>3</sup> . . . . .	54
A.1	Fluxograma simplificado do método auto-consistente . . . . .	72

---

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Teoria</b>	<b>15</b>
2.1	Teoria Moderna de Polarização . . . . .	15
2.2	Piezoelasticidade em cristais . . . . .	17
2.3	Eletretos . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Revisão da Área</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>Metodologia</b>	<b>33</b>
4.1	<i>Software</i> . . . . .	33
4.2	Parâmetros do DFT . . . . .	34
4.3	Vacâncias e Base Localizada . . . . .	35
4.4	Deformações . . . . .	35
4.5	Cargas e Polarização . . . . .	35
4.6	Dinâmica Molecular . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>37</b>
5.1	Propriedades Mecânicas . . . . .	38
5.2	Dipolo Elétrico e Cargas . . . . .	43
5.3	Efeito das Vacâncias . . . . .	45
5.4	Aquecimento . . . . .	48
5.5	Camadas finas . . . . .	49
5.6	Contorno de Grão . . . . .	53
<b>6</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>55</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>57</b>

<b>A</b>	<b>Métodos Computacionais</b>	<b>65</b>
A.1	Problema de Muitos Corpos Quânticos . . . . .	65
A.1.1	Teorema de Hellmann-Feynman . . . . .	67
A.2	Fundamentos da Teoria do Funcional de Densidade . . . . .	68
A.3	Esquema de Kohn-Sham . . . . .	71
A.4	Otimização da Estrutura e Dinâmica Molecular . . . . .	73
A.5	Termostato de Nosé-Hoover . . . . .	74
<b>B</b>	<b>Aproximações para a Energia de Troca e Correlação</b>	<b>76</b>
B.1	Aproximação LDA+U . . . . .	77
<b>C</b>	<b>Pseudopotenciais</b>	<b>78</b>
<b>D</b>	<b>Equações de Kohn-Sham</b>	<b>80</b>

---

---

# CAPÍTULO 1

---

## INTRODUÇÃO

A nanotecnologia obteve grandes avanços nas últimas décadas. Novos nanomateriais bidimensionais (2D) com propriedades impressionantes foram descobertos e exaustivamente estudados, dentre eles, destacam-se o grafeno, o nitreto de boro hexagonal (h-BN), diversos dicalcogenetos de metais de transição (TMDC) e óxidos de metais de transição (TMO) [12–15], além de outras nanoestruturas tais como nanotubos, nanobastões, nanofios e camadas finas, feitas a partir de carbono, TMDCs e TMOs [14–16].

Desde então, um grande número de trabalhos investigando ferroeletricidade e piezoeletricidade em nanoestruturas foram reportados [1, 17, 18]. Materiais ferroelétricos têm uma fase com polarização espontânea, ou seja, são o análogo elétrico dos materiais ferromagnéticos. Por sua vez, materiais piezoeletricos são capazes de responder a uma deformação mecânica com uma diferença de potencial, e vice-versa. Essa propriedade é especialmente útil para o desenvolvimento de dispositivos que convertam estímulos mecânicos em elétricos ou vice-versa, como sensores e atuadores, além disso, esses materiais têm sido amplamente utilizados como pontas na Microscopia de Força Atômica e na produção de ondas sonoras [19].

Mais recentemente, a partir de 2013, foram reportados protótipos de dispositivos nanoestruturados que utilizam a piezoeletricidade [10, 11, 17]. A capacidade de gerar uma resposta elétrica por meio da tensão mecânica aplicada é especialmente interessante para aplicações em sensores e monitores, tanto para fins médicos quanto ambientais [17]. Compactidade, flexibilidade e autonomia de energia são as principais características que dispositivos baseados em materiais piezoeletricos podem, ao menos em princípio, oferecer.

Como ocorre com diversas propriedades de cristais, as simetrias do cristal impõem restrições à piezoeletricidade, em especial, materiais centrossimétricos não apresentam esse efeito [20, 21]. Entretanto, vários trabalhos demonstram a possibilidade de se obter comportamentos piezoeletricos de materiais que não são piezoeletricos intrínse-

cos [1, 22, 23].

Um trabalho recente verificou que camadas finas de dióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_2$ ), com aproximadamente 6 nm de espessura, apresentavam comportamento tipo piezoelétrico fora do plano [1]. O cristal de  $\text{MoO}_2$  possui estrutura monoclinica  $P2_1/C$  (Figura 5.1) e exibe um comportamento de condutor [1,24,25]. Ambas as propriedades, em princípio, são incompatíveis com o comportamento piezoelétrico observado pelos autores, já que estrutura monoclinica  $P2_1/C$  é centrossimétrica e, portanto, não permite que o  $\text{MoO}_2$  seja um piezoelétrico intrínseco.

Segundo os autores, esse comportamento está associado ao acúmulo de cargas em defeitos da estrutura cristalina, em particular em vacâncias do volume. Essa hipótese é corroborada pela redução da constante piezoelétrica após o material ser aquecido até 250 °C por 3 dias. Antes do aquecimento, a constante piezoelétrica efetiva medida foi de 0,56 pC/N e de 0,072 pC/N após o aquecimento. Então, supõe-se que a temperatura mais alta facilitou que as cargas escapassem dos defeitos, reduzindo assim o efeito piezoelétrico. Os filmes de  $\text{MoO}_2$  do trabalho foram produzidos por meio de deposição química em fase de vapor (CVD), e possuíam alta proporção de defeitos no seu volume. Por isso, os autores supõem que o acúmulo de cargas ocorre nas vacâncias [1].

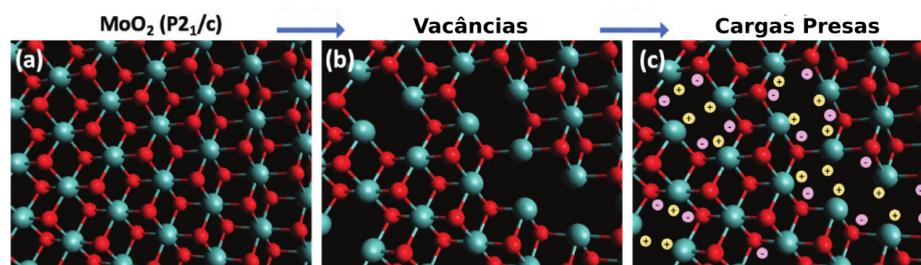


Figura 1.1: Representação esquemática do acúmulo de cargas em defeito em  $\text{MoO}_2$ . a) Cristal sem defeitos, b) vacâncias na estrutura, c) acúmulo de cargas na vacâncias. Adaptada de Apte(2020) [1]

Esse trabalho de tese visa analisar as propriedades do  $\text{MoO}_2$  com e sem defeitos, a fim de entender a origem do efeito piezoelétrico observado. Para tanto, utilizamos métodos *ab initio* de estrutura eletrônica e dinâmica molecular. Em especial, analisamos como as cargas podem acumular-se no material, gerando uma polarização macroscópica, a qual seria responsável pelo aparente comportamento piezoelétrico. Isso se justifica pois a origem do fenômeno e como ele é alterado em diferentes condições é crucial para a fabricação controlado do material e de suas possíveis aplicações.

---



---

# CAPÍTULO 2

---

## TEORIA

Chamamos de polarização espontânea a polarização de um material na ausência de campo elétrico externo. A polarização espontânea ocorre apenas em cristais sem centrossimetria. Os centrossimétricos apresentam um ponto no qual a inversão  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  é invariante, então, caso exista uma polarização  $\mathbf{P}$ , após a inversão o cristal teria polarização  $-\mathbf{P}$ , como o cristal é invariante a essa transformação, as propriedades do cristal também devem ser invariantes, logo  $\mathbf{P} = -\mathbf{P}$ , o que implica polarização espontânea nula.

Em materiais convencionais a polarização espontânea é produzida pelo arranjo atômico. Se considerarmos os átomos como íons com cargas positivas e negativas, podemos concluir que a polarização espontânea surge da diferença de posição dos centros de cargas negativas e positivas. Com esse modelo, verifica-se que os centrossimétricos têm seus centros de cargas no centro de simetria do cristal, o que leva à polarização espontânea nula.

### 2.1 Teoria Moderna de Polarização

O dipolo elétrico  $\mathbf{p}$  de uma distribuição de cargas é definido no eletromagnetismo como [26]:

$$\mathbf{p} = \int \rho(\mathbf{r})\mathbf{r} d^3r \quad (2.1)$$

Esse conceito apresenta duas limitações quando lidamos com moléculas e cristais. O primeiro problema apresenta-se ao considerarmos sistemas com carga total não nula, em tais sistemas o valor do dipolo elétrico depende do referencial adotado [27].

O segundo problema aparece quando consideramos os cristais. Neles é natural considerarmos o dipolo elétrico nas células unitárias do cristal. Porém, o valor do dipolo

depende da célula adotada. Por exemplo, considere o cristal unidimensional da figura 2.1, observe que esse cristal é centrossimétrico, então ele deve apresentar polarização nula, entretanto, na figura, estão identificadas duas possíveis células unitárias cujos valores de dipolo são não nulos e opostos,  $\pm aq$ . Na verdade, é possível definir células unitárias de forma a encontrar valores de dipolo dados por  $p = naq$ , com  $n$  sendo um número inteiro [2, 27].

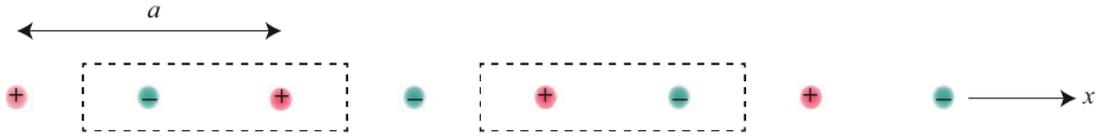


Figura 2.1: Esquema de um cristal unidimensional. Spaldin(2012) [2].

Essa dificuldade teórica no segundo problema só foi resolvida na década de 1990 com os trabalhos de Resta, Vanderbilt e King-Smith [28–30], que apresentaram a chamada Teoria Moderna de Polarização. Nessa teoria os valores de dipolos definem uma rede, similar a rede recíproca, e a diferença entre eles são *quantuns de Polarização* (no cristal da figura 2.1 o quantum seria  $p_Q = aq$ ). Ainda no exemplo do cristal unidimensional, considere um distorção na célula que desloque o átomo positivo (veja figura 2.2).

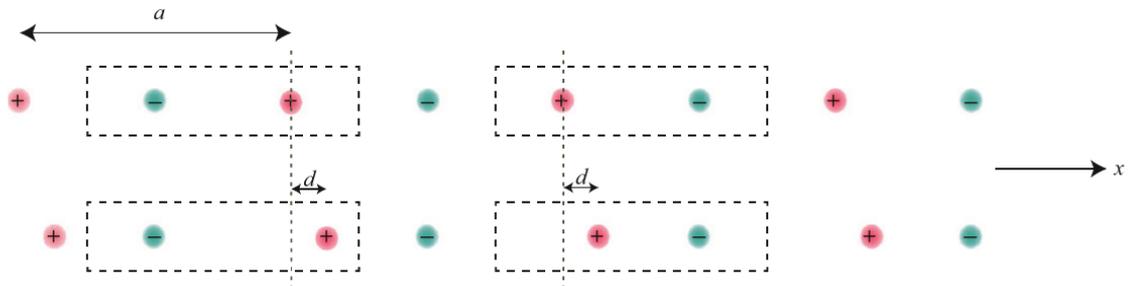


Figura 2.2: Esquema de um cristal unidimensional distorcido. Retirada de Spaldin(2012) [2].

Nesse caso, os novos valores de dipolo seriam  $p_{dist} = (a + d)q$  e  $p_{dist} = -(a - d)q$ . Novamente, encontramos valores diferentes, porém, se considerarmos a variação no dipolo causada pela distorção, isto é, calcularmos a diferença de dipolo entre as duas configurações de polarização encontramos:

$$\delta p = p_{dist} - p_0 = (a + d)q - aq = dq \quad (2.2)$$

$$\delta p = p_{dist} - p_0 = -(a - d)q + aq = dq \quad (2.3)$$

Ou seja, a variação no dipolo não depende da escolha da célula unitária, isso vale para toda célula e pode ser generalizado para 3 dimensões e para incluir a distribuição eletrônica [2, 27]. A Teoria Moderna de Polarização mostra que só podemos mensurar a

diferença entre estados de polarização, e isso faz completo sentido do ponto de vista experimental, já que para medir a polarização de um dielétrico, colocamo-lo em um capacitor e medimos a carga no capacitor em dois estados diferentes [2, 27]. Microscopicamente, pode-se compreender a polarização espontânea como o fluxo de cargas no interior do material, o que é estabelecido pela relação [27]:

$$\mathbf{P} = \delta p = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int dt \int_{V_{\text{cell}}} d^3r \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (2.4)$$

Com isso, a fim de estudar a polarização em um cristal, devemos adotar uma célula e analisar a variação do dipolo elétrico com a deformação da estrutura. Numa primeira análise mais qualitativa, podemos estimar o dipolo identificando cada átomo com uma carga. A definição da carga atômica não é trivial, existem diferentes métodos para isso, todos com resultados próprios o que torna impossível a comparação entre resultados deles, porém são consistentes quando adotamos apenas um método [31]. A dificuldade de definir a carga atômica surge devido à natureza deslocalizada do elétron. Para uma análise quantitativa da polarização é necessário utilizar métodos mais sofisticados e que consideram a distribuição eletrônica [2, 27].

## 2.2 Piezoelectricidade em cristais

Alguns materiais, ao serem deformados geram uma polarização espontânea. Quando a deformação sofrida pelo cristal é uniforme, chamamos o fenômeno de *piezoelectricidade*. O fenômeno é dividido em duas categorias: o efeito piezoelétrico *direto*, no qual uma polarização espontânea é induzida pela aplicação de tensão/deformação uniforme no material; e o efeito piezoelétrico *reverso*, no qual a aplicação de um campo elétrico induz uma deformação no material.

O efeito direto é causado pelo rearranjo de cargas microscópicas no material. Na figura 2.3 está esquematizado uma célula de cristal. Veja que a célula relaxada não apresenta polarização, porém, ao aplicar uma tensão na estrutura, a distribuição de cargas na célula é modificada, o que cria um dipolo elétrico. No efeito reverso, o campo elétrico aplicado induz uma polarização da célula, que causa a deformação no cristal. Os dois fenômenos ocorrem em simultaneamente no material.

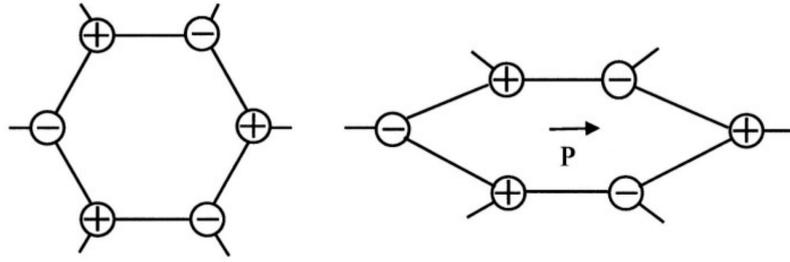


Figura 2.3: Representação esquemática da célula de um cristal.

Para deformação uniformes e campo elétrico suficientemente pequenos, o efeito piezoelétrico pode ser considerado linear, isto é, sendo  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{E}$  o tensor de tensões, o tensor de deformações, a polarização e o campo elétrico, respectivamente, tem-se as relações [21, 32]

$$P_i = \sum_{j,k=1}^3 d_{ijk} \sigma_{jk} + \sum_{j=1}^3 \epsilon_{ij} E_j. \quad (2.5)$$

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k=1}^3 d_{kij} E_k + \sum_{kl=1}^3 c_{ijkl} \sigma_{jk}. \quad (2.6)$$

Nas quais,  $d_{ijk}$ ,  $c_{ijkl}$  e  $\epsilon_{ij}$  são chamadas de constantes piezoelétricas, constantes elásticas e constantes dielétricas, respectivamente. É comum que os fenômenos piezoelétricos sejam tratados separadamente, isto é, analisamos a polarização induzida na ausência de um campo elétrico externo, e a deformação gerada por um campo elétrico aplicado sem que existam tensões no material. Nesse caso as relações ficam

$$P_i = \sum_{j,k=1}^3 d_{ijk} \sigma_{jk}, \quad \epsilon_{ij} = \sum_{k=1}^3 d_{kij} E_k. \quad (2.7)$$

A piezoeletricidade está presente em diversos materiais, entretanto, os óxidos costumam apresentar esse fenômeno mais intensamente, em especial os óxidos com estrutura tipo perovskita. A perovskita é um óxido de cálcio e titânio ( $\text{CaTiO}_3$ ) com simetria ortorrômbica  $\text{Pnma}$ . Materiais com estrutura perovskita são compostos da forma  $\text{ABO}_3$ , sendo A e B cátions, idealmente com simetria cúbica simples  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . Na figura 2.4 essa estrutura é representada no caso do  $\text{BaTiO}_3$ , nela vemos que o átomo B é centro de um octaedro formado por 6 oxigênios, enquanto que os átomos A ocupam as regiões entre os octaedros e são cercados por 12 oxigênios.

A estrutura perovskita é favorável quando os átomos A são pequenos em relação ao espaço entre os octaedros de O, com isso não conseguem se ligar com os 12 oxigênios, isso gera uma estrutura distorcida com os octaedros sendo rotacionados ou com o átomo

A sendo fortemente deslocado para ter apenas 6 oxigênios vizinhos [3]. Quando o átomo B é pequeno para octaedro, uma estrutura polar é favorecida (como na figura 2.4).

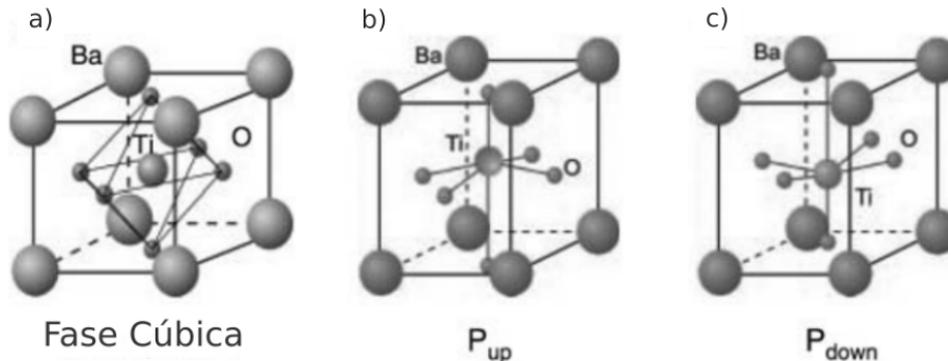


Figura 2.4: Célula unitária cúbica do  $\text{BaTiO}_3$  a) centrossimétrica b) e c) polar. Retirada de Rabe et. al.(2007) [3]

Sem as distorções da estrutura perovskita descritas anteriormente o cristal seria centrossimétrico, portanto teria os centros de cargas positivas e negativas no mesmo ponto, com as distorções os centros de cargas são deslocados dando origem à polarização espontânea. A noção de que a polarização espontânea decorre de uma estrutura menos simétrica é muito utilizada para estudar esse fenômeno [3], e está em completo acordo com a teoria moderna de polarização discutida na seção 2.1.

Um material ferroelétrico é um dielétrico que possui ao menos dois estados, estáveis ou metaestáveis, com polarizações espontâneas não nulas e diferentes entre si na ausência de um campo elétrico externo. O estado de um ferroelétrico pode ser modificado pela aplicação de um campo elétrico, essa característica dá origem ao ciclo de histerese P-E nesse materiais (figura 2.5). Em outras palavras, a ferroeletricidade é caracterizada pela existência de diferentes estados de polarização que são acessíveis pela aplicação de um campo elétrico [3]. Como está representado na figura 2.5, ao aplicar campo elétrico os dipolos permanentes tendem a se alinhar com o campo aplicado, gerando uma polarização que é mantida após o campo ser desligado. Esse fenômeno ocorre apenas para temperaturas menores que a temperatura crítica do material  $T_C$ , acima dela, em geral, o material entra na fase *paraelétrica*, na qual não mantém a polarização a campo nulo.

A ferroeletricidade apresenta várias semelhanças com o ferromagnetismo, como o ciclo de histerese M-H, a transição para fase paramagnética, a existência de domínios no material e até mesmo a existência do piezomagnetismo [33], porém existem peculiaridades interessantes, uma delas é o efeito do tamanho.

Materiais ferromagnéticos apresentam um tamanho crítico, de cerca de 10 nm, abaixo do qual não ocorre magnetização espontânea permanente, fase chamada de *superparamagnética*, enquanto para materiais ferroelétricos esse limite é considerável menor. Um sistema com um único domínio apresenta energia estática (elétrica ou magnética) maior que a energia estática do mesmo sistema com vários domínios, por outro lado as

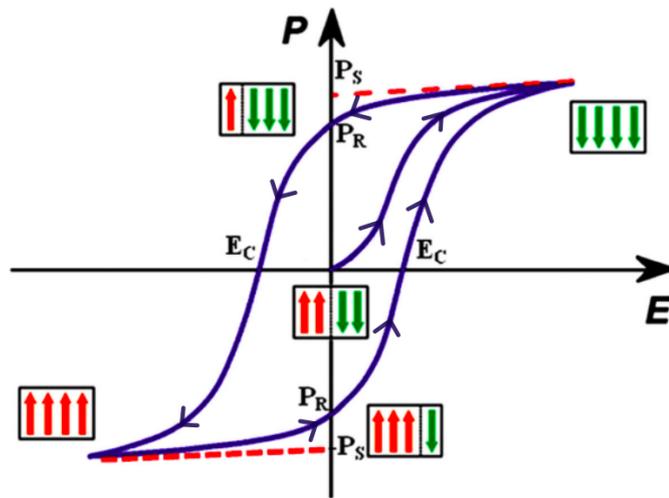


Figura 2.5: Exemplo de ciclo de histerese a temperatura fixa. Adaptada de Lone(2019) [4]

paredes entre os domínios também contribuem com uma energia maior. Um único domínio é formado se a energia de formação dos domínios for muito alta. Como a energia estática cresce com o volume enquanto a energia da parede cresce com a área, abaixo de certo volume a formação de domínios é desfavorável, então forma-se um único domínio. Em certo volume a energia desse domínio será da ordem de  $kT$  o que permite a mudança da magnetização/polarização na ausência de campo externo [33]. Entretanto, a diferença de energia entre as fases paraelétrico e ferroelétrico são da ordem de 10 meV, enquanto para fases magnéticas a diferença é da ordem de 1 eV [33].

A ferroeletricidade é sempre acompanhada da piezoeletricidade, mas a recíproca não é verdadeira, vários piezoeletricos não exibem ferroeletricidade, exemplo disso são os próprios ferroelétricos acima da sua temperatura crítica  $T_C$ . Piezoeletricos com ferroeletricidade apresentam um comportamento diferente dos demais. A piezoeletricidade é caracterizada pela relação linear entre a deformação e campo elétrico aplicado, porém, quando acompanhada da ferroeletricidade, a relação deformação por campo elétrico também é caracterizada por um ciclo de histerese [5] (veja figura 2.6).

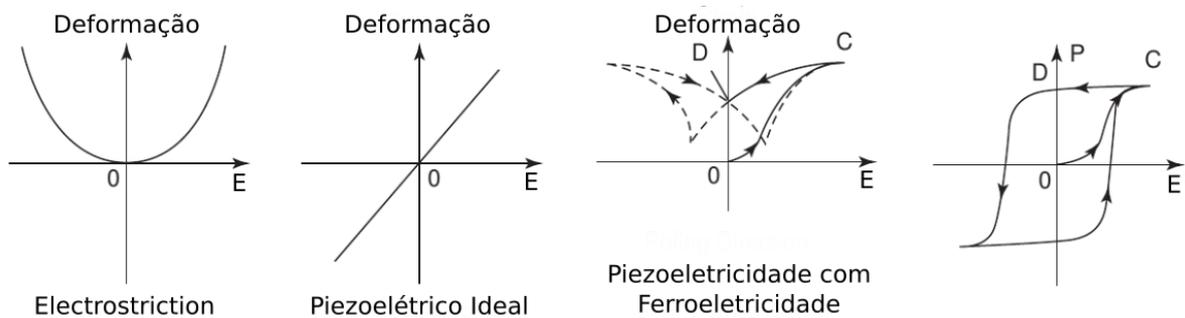


Figura 2.6: Diagrama deformação x campo  $E$  para piezoeletricos acompanhados ou não de ferroeletricidade. Adaptada de Kao(2004) [5]

Em geral, todos materiais, independentemente de sua simetria, são distorcidos por um campo elétrico aplicado, pois são formados núcleos positivos e nuvens eletrônicas negativas, que se deslocam com o campo aplicado [5]. Esse efeito é chamado de *electrostriction*, e a distorção está associada ao quadrado do campo aplicado (figura 2.6). A *electrostriction* não é inversível, isto é, em geral, distorções não induzem polarização. Apesar de estar presente em todos materiais, na maioria dos casos a magnitude desse efeito é desprezível, sendo necessários campos na ordem de MV/m para produzir deformações menores que 0,2% [5, 8].

## 2.3 Eletretos

Um eletreto é um dielétrico com cargas reais quasi-permanentes na superfície ou no volume, ou dipolos permanentes alinhados no volume. Cargas quasi-permanentes decaem, isto é, são redistribuídas ao longo do material, porém esse fenômeno ocorre em um intervalo relativamente longo, em alguns caso o tempo de decaimento equivale a décadas [6, 7].

Existem diversas técnicas para formar um eletreto, a polarização de um material ferroelétrico é uma delas. Outras envolvem a aplicação de campos eletromagnéticos enquanto o dielétrico é mantido a uma temperatura elevada, mantendo os campos enquanto o material é resfriado até a temperatura ambiente [6]. Nesses métodos, normalmente, o eletreto é causado por dipolos permanentes ou cargas superficiais injetadas por contatos metálicos [6]. Para formar cargas no volume são utilizados, por exemplo, feixes de elétrons com energias na ordem de 10 keV [6]. Alguns eletretos podem ser formados apenas por processos térmicos, sem a aplicação de campos eletromagnéticos, sendo formados pela separação de cargas durante uma transição de fase [6, 7].

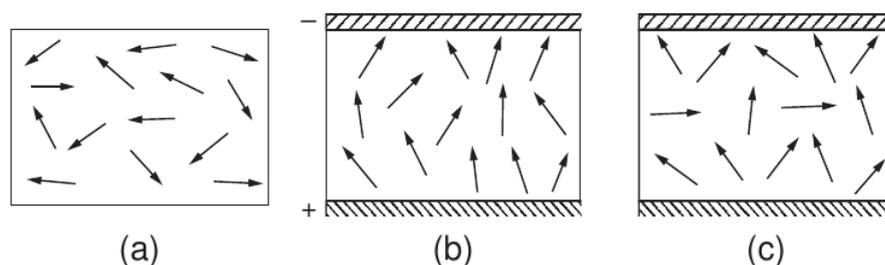


Figura 2.7: Formação de um eletreto em material com dipolos permanentes pela aplicação de campo elétrico. a) Material com dipolos permanentes. b) Alinhamento dos dipolos com o campo aplicado. c) Após o campo elétrico ser desligado a polarização é reduzida, porém não é nula. Retirada de [6]

É natural esperar que os eletretos apresentem comportamento piezoelétrico, isso porque a deformação do material reduz ou aumenta a distância entre as cargas (tanto reais quanto dipolos permanentes), modificando a polarização espontânea linearmente. De fato, esse comportamento ocorre e é reversível [6]. Um eletreto com contatos metálicos em

um circuito apresenta esse comportamento, pois os contatos são carregados compensando a polarização do eletreto e induzindo uma corrente transiente [6](Figura 2.8). Esse sistema é similar a um capacitor, porém, enquanto no capacitor as cargas são injetadas nas placas, o que induz a polarização do dielétrico, aqui a polarização gerada pelo efeito piezoelétrico induz a corrente no circuito.

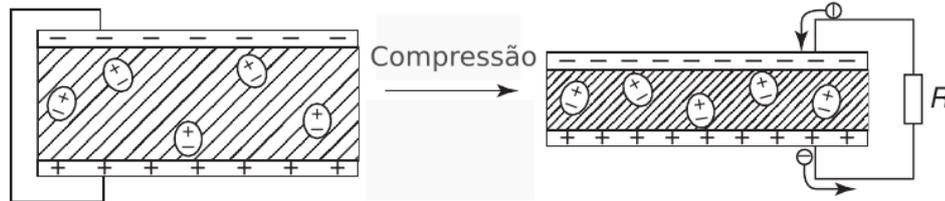


Figura 2.8: Eletreto com contatos metálicos respondendo à compressão com uma polarização, a qual induz uma corrente elétrica no circuito. Adaptada de Kao(2004) [6]

Em um sólido, estados eletrônicos localizados e que possuem baixa mobilidade são chamados de *armadilhas*. Uma carga em um material convencional ao ser submetida a um campo elétrico  $\mathbf{E}$  se desloca com velocidade de deriva  $\mathbf{v}_d = \mu\mathbf{E}$  [34], sendo  $\mu$  a mobilidade da carga. Por isso, cargas reais que formam um eletreto ocupam os estados armadilha. Além disso, esses estados contribuem pouco para a condutividade do material [34].

Na figura 2.9 está representada a densidade de estados de um eletreto. Nela,  $E_C$  e  $E_V$  são o fundo da banda de condução e topo da banda de valência, respectivamente. Essas duas energias representam o *limiar de mobilidade*, isso porque os estados na região de gap em geral são armadilhas, então quando, por exemplo, um elétron preso em uma armadilha é excitado para a banda de condução ele ganha mobilidade e torna-se deslocalizado. O mesmo ocorre com buracos excitados para banda de valência.

Os estados armadilha em um eletreto podem ser entendidas como cargas presas em poços de potencial. Um modelo simples é obtido considerando que as cargas  $n$  estiverem em um poço de profundidade  $E_a$  em temperatura  $T$ , ao escaparem dão origem a corrente [7]:

$$I = \frac{dn}{dt} = -nve^{-\frac{E_a}{kT}}. \quad (2.8)$$

Sendo  $\nu$  a frequência de escape e  $ve^{-\frac{E_a}{kT}}$  a probabilidade da carga escapar da poço. Tipicamente  $\nu$  tem valores entre  $10^{12}$  e  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  [7]. A energia de ativação de uma carga é a energia necessária para excita-lá da armadilha para além do limiar de mobilidade, então no caso de elétrons:  $E_a = E_C - E_T$ ; já no caso de buracos:  $E_a = E_T - E_V$ , sendo  $E_T$  a energia do estado armadilha ocupado pela carga [7, 34]. Por isso, as armadilhas são classificadas como *rasas* ou *profundas*, dependendo do quão distantes estão do limiar de mobilidade.

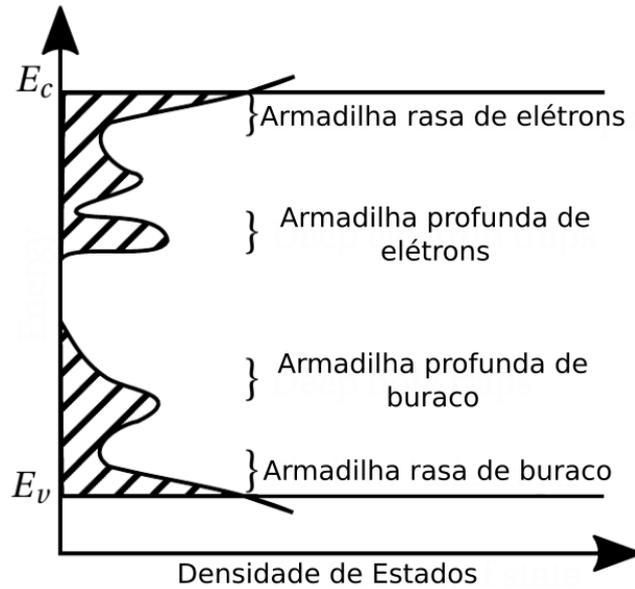


Figura 2.9: Representação esquemática da densidade de estados com armadilhas. Adaptada de Thysen(2016) [7]

Se a temperatura for mantida fixa, a equação 2.8 pode ser integrada de forma que encontramos  $n(t)$  [7]:

$$n(t) = n_0 \exp \left[ -tv \exp \left( -\frac{E_a}{kT} \right) \right]. \quad (2.9)$$

Com isso, observamos que as cargas no eletreto decaem exponencialmente e verificamos que o fator  $v^{-1} e^{\frac{E_a}{kT}}$  define o tempo de vida do eletreto. Com efeito, podemos estimar a estabilidade do estado eletreto, observando que, quanto maior energia de ativação  $E_a$ , mais estável será o eletreto. A equação 2.8 também nos permite analisar o processo de aquecimento de um eletreto de cargas reais, supondo que a temperatura cresça com uma taxa constante ( $T(t) = \beta t$ ), encontramos [7]:

$$I(T) = n_0 \exp \left[ -\frac{v}{\beta} \int_0^T \exp \left( -\frac{E_a}{kT'} \right) dT' \right] v \exp \left( -\frac{E_a}{kT} \right). \quad (2.10)$$

Analisando essa função para diferentes valores de  $E_a$  vemos que a corrente descrita em 2.10 tem forma de um pico (figura 2.10). A temperatura em que o pico ocorre cresce quase linearmente com a energia  $E_a$ , além disso, o pico torna-se menos intenso e mais alargado. Isso ocorre porque, em baixas temperaturas, as cargas não recebem energia suficiente para escapar do poço, conforme o material é aquecido as cargas podem receber energia para escapar. Por isso, a temperatura na qual o pico ocorre cresce com a energia de ativação das cargas. Além disso, a relação entre a temperatura de pico e a energia é aproximadamente linear, o que é facilmente explicado pelo tempo de vida do eletreto. Com o aumento da temperatura, o seu tempo de vida próximo à temperatura

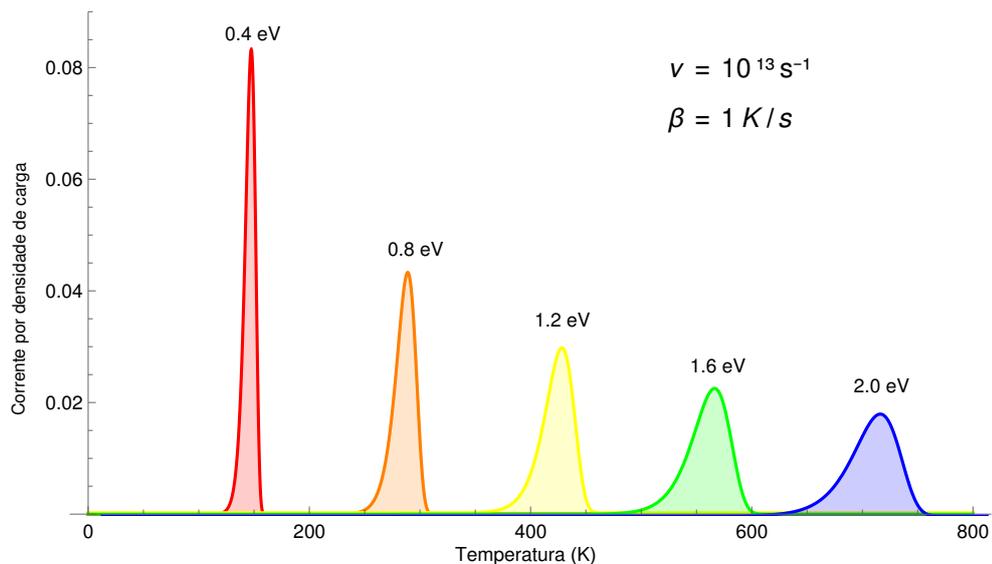


Figura 2.10: Corrente por densidade de carga inicial descrita pela equação 2.10 para diferentes valores de  $E_a$ .

deve ser da ordem de segundos, o que leva a  $T_{\text{pico}} \approx \frac{E_a}{k \ln(\nu)}$ .

Em materiais reais, podem existir mais de uma armadilha, cada uma com sua própria energia de ativação. Nesse caso a curva de descarga por temperatura apresentará diferentes picos sobrepostos, como na figura 2.11. Por meio dessa curva é possível estimar as energia de ativação de cada armadilha.

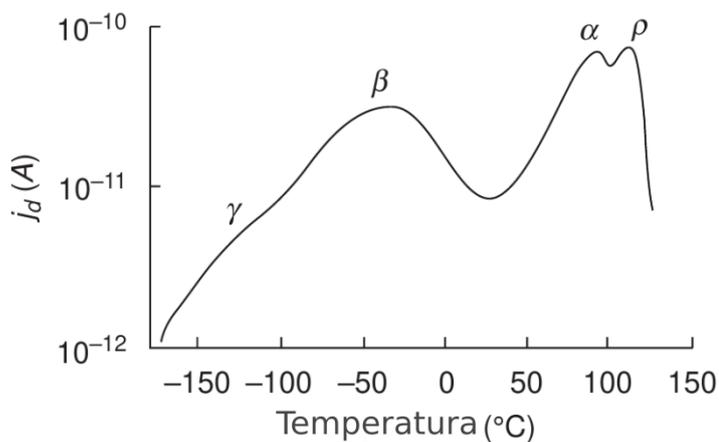


Figura 2.11: Descarga estimulada termicamente do polimetilmetacrilato (acrílico). Retirado de Kao(2004) [6]

---

---

## CAPÍTULO 3

---

### REVISÃO DA ÁREA

Existem vários métodos de obtenção de materiais 2D, alguns deles envolvem exfoliação, que pode ser: *mecânica*, na qual é utilizada uma superfície adesiva para retirar poucas camadas do volume do material [12, 13]; *química*, na qual um solvente é utilizado. Outro método de exfoliação considerado químico é a intercalação de íons, na qual Li e H<sub>2</sub> são intercalados nas camadas do material devida à reação química com um solvente (água, metano, etanol, etc) [17, 35].

A deposição química de vapor (CVD) é outra técnica que permite construir filmes sólidos, incluindo filmes finos com espessura inferior a 10nm. Nela, um substrato é exposto à uma atmosfera com os elementos do sólido desejado; a superfície-substrato reage com os elementos que se depositam no substrato formando o filme desejado (figura 3.1). Para que uma estrutura ordenada seja formada pela deposição, é importante que a interface do substrato apresente uma simetria similar ao cristal 2D desejado [36]. Atualmente, as técnicas de CVD são amplamente usadas pela indústria de semicondutores. Para algumas aplicações essas técnicas possuem limitações, pois costumam gerar defeitos na estrutura cristalina. Os defeitos, em geral, podem ser induzidos reduzindo a concentração de um elemento [17, 36, 37].

A piezoelectricidade foi descoberta em 1880, por Pierre e Jacques Curie, em cristais de quartzo, turmalina e sulfeto de zinco, já a ferroelectricidade foi descoberta bem depois, em 1921, por Valasek [5]. Nos últimos anos, vários materiais bidimensionais (2D) com comportamento ferroelétrico ou piezoelétrico foram tanto descobertos experimentalmente quanto previstos pela teoria [17, 38]. O interesse nesse materiais justifica-se pelas possíveis aplicações em dispositivos nano-mecânicos.

Em materiais 2D, a piezoelectricidade pode ocorrer tanto no plano quanto fora do plano. Entre os materiais com efeito no plano temos uma variedade de dicalcogenetos de metais de transição (TMDCs), o nitreto de boro hexagonal (h-BN) e o nitreto de de car-

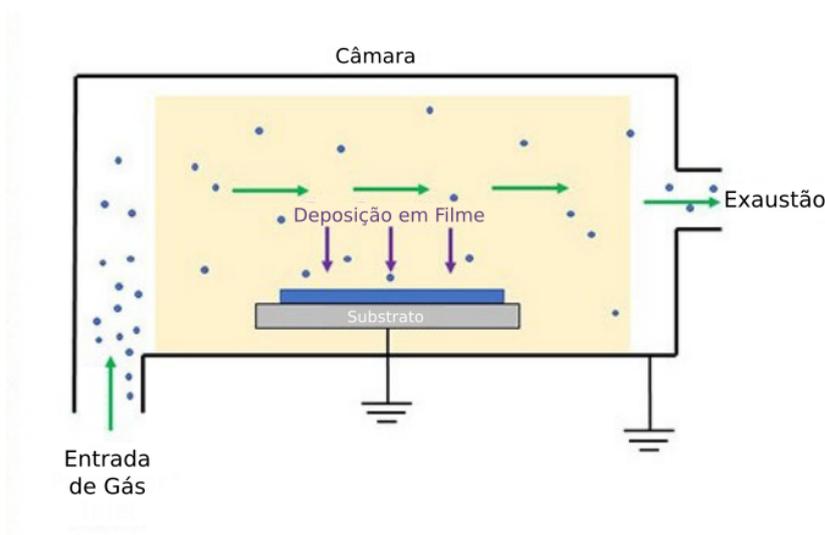


Figura 3.1: Representação esquemática da deposição química de vapor. Adaptada de <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/products/materials-science/energy-materials/solution-and-vapor-deposition-precursors>

bono ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) [17, 39]. A maioria dos TMDCs apresentam coeficiente piezoelétrico entre 2-10 pC/N, já para o h-BN e o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  são menores que 1 pC/N [17]. Também é previsto, teoricamente, a existência de uma forte piezoeletricidade no plano em monocamadas de monocalcogenídeos (MX, M=Sn, Ge; X=S, Se, Te), com constantes piezoelétricas entre 16 – 30 pC/N [38, 39].

Usualmente, a piezoeletricidade fora do plano pode ser causada tanto pela baixa simetria do cristal quanto por dipolos elétricos formados nas interfaces. Chama-se de piezoeletricidade *intrínseca* e *extrínseca*, respectivamente, o efeito causado pela falta de centrossimetria no cristal e o efeito causada por outros fatores, como o acúmulo de cargas. A fase alfa do seleneto de índio ( $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ ) é um exemplo de piezoeletricidade intrínseca fora do plano [40](ver 3.2a). Por outro lado, o grafeno, devido à sua centrossimetria, não apresenta efeito piezoelétrico no plano ou fora dele, porém, ao ser colocado em um substrato de sílica, foi observado nele um efeito piezoelétrico fora do plano [23](figura 3.2b).

Uma técnica muito utilizada para caracterizar a piezoeletricidade nesses materiais é a *Microscopia de Força Piezoelétrica* (PFM), essa técnica baseia-se no efeito reverso. Ao aplicar um campo elétrico alternado na amostra, uma deformação vertical e/ou torção com mesma frequência é observada na amostra. A escala diminuta desse efeito, da ordem de nanômetros, torna a *Microscopia de Força Atômica* (AFM) ideal para essa técnica. Tanto a amplitude quanto a fase da deformação podem ser utilizadas para determinar a constante piezoelétrica [8, 17, 41].

Apesar de ser bem estabelecida e muito útil, ela exige cuidado, pois é possível interpretar equivocadamente outros efeitos eletro-mecânicos como uma resposta piezoelétrica, como o efeito eletrostático, a *electrostriction* ou o efeito flexoeelétrico [8]. A flexoele-

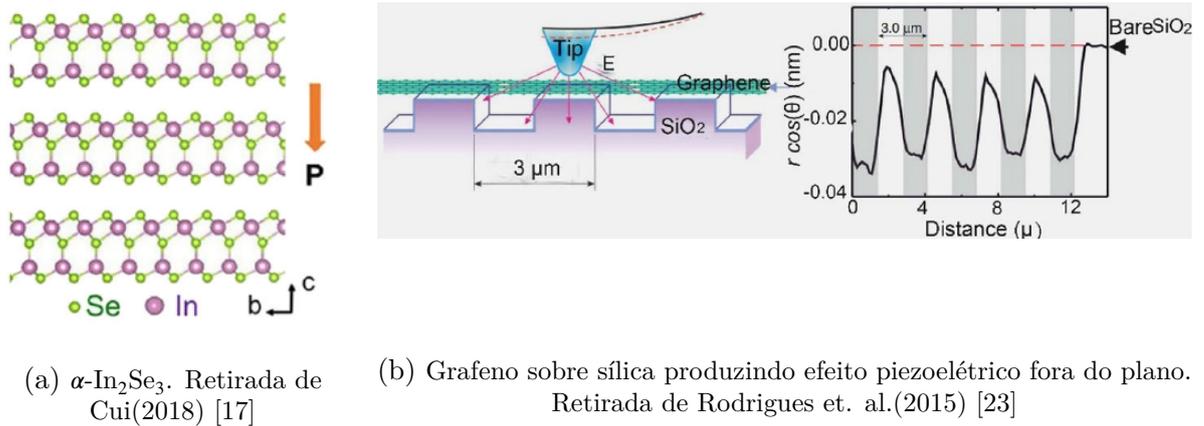
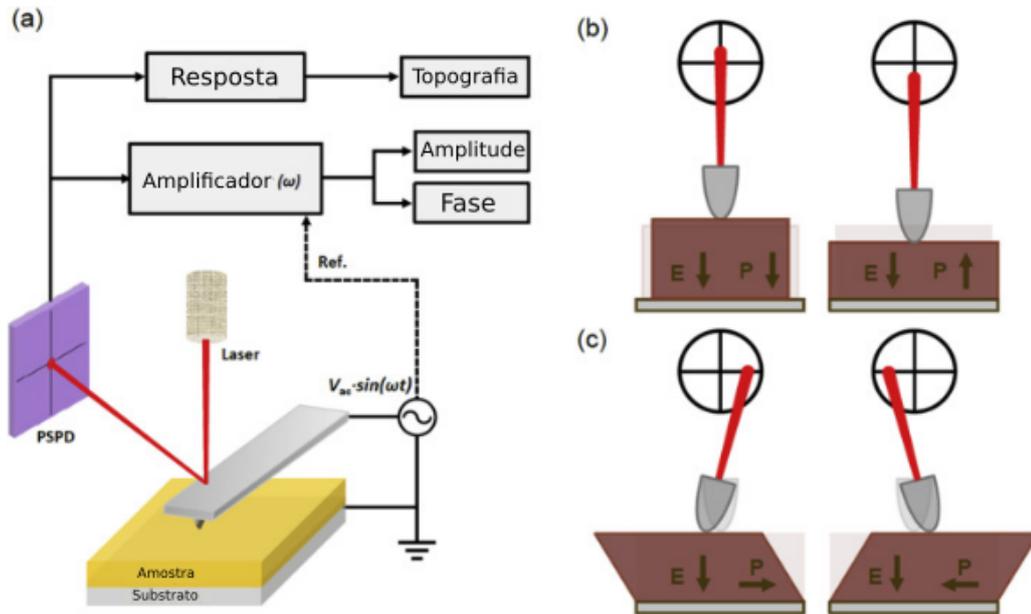


Figura 3.2: Representação esquemática da piezoeletricidade fora do plano em materiais 2D.



tricidade é a formação de uma polarização espontânea pela aplicação de uma deformação não uniforme, neste caso a polarização é proporcional ao gradiente de deformação [8, 17]. Devido à relação quadrática com o campo externo, a *electrostriction* pode simular a piezoeletricidade reversa quando um campo elétrico constante  $\mathbf{E}_{DC}$  é aplicado junto de um campo alternado  $\mathbf{E}_{AC}(t)$ , desde que  $E_{DC} \gg E_{AC}$  [8, 9]:

$$\epsilon(t) = M [\mathbf{E}_{DC} + \mathbf{E}_{AC}(t)]^2 \approx M\mathbf{E}_{DC}^2 + 2M\mathbf{E}_{DC} \cdot \mathbf{E}_{AC}(t), \quad (3.1)$$

sendo  $M$  a constante *electrostriction* e  $d_{ind} = 2M\mathbf{E}_{DC}$  a constante piezoelétrica induzida. Observa-se que, em geral, esse efeito é pequeno, por causa da constante  $M$ .

Em 2020, Kim e colaboradores conseguiram induzir um eletreto em LaMnO<sub>3</sub> por meio da Amorfização Eletroquímica de Estado Sólido(SSEA) na superfície do mate-

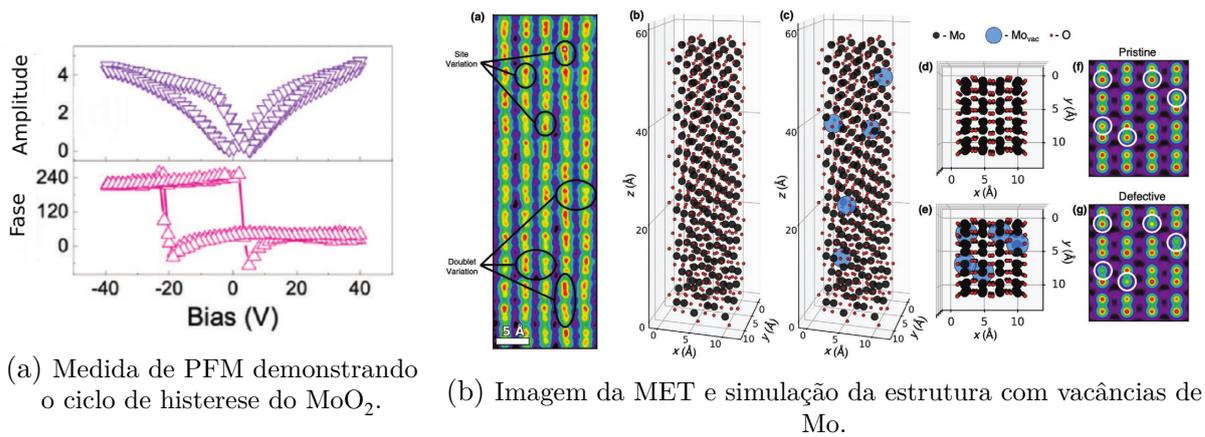


Figura 3.4: Imagens adaptadas de Apte et. al.(2020) [1]

rial [42]. Nessa técnica, a desordem é aumentada devido à uma reação eletroquímica que modifica o arranjo cristalográfico e injeta impurezas. O que resulta do aumento da desordem é a formação de estados localizados, isto é, estados de baixa mobilidade, os quais, ao serem ocupados por cargas, dão origem a regiões carregadas, neste caso a própria superfície [42].

Recentemente, também em 2020, Apto e colaboradores observaram um comportamento piezoelétrico em camadas de 6 nm de MoO<sub>2</sub> monoclinico [1]. Na figura 3.4a estão as medidas de PFM que indicam uma resposta ferroelétrica. Esse material possui centrossimetria e, portanto, não deveria apresentar esse fenômeno. Ao aquecerem o material por 3 dias a 250 °C, eles observaram uma redução de 0,56 para 0,072 pC/N na constante piezoelétrica do material.

Segundo os autores essa redução é causada pela dispersão de cargas que estavam acumuladas nos defeitos da estrutura, que é favorecida em temperatura elevadas. Por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e simulação da mesma, os autores verificaram que havia alta proporção de defeitos, provavelmente, vacâncias de molibdênio (figura 3.4b). Os autores também estimaram a energia de ativação  $E_a$  que estaria associada às cargas entre 1,77 e 1,98 eV [1].

Além da centrossimetria, o MoO<sub>2</sub> monoclinico é um condutor, o que não é tradicional para um eletreto. Os autores observaram um efeito ôhmico nas camadas, com uma baixa resistência elétrica de 175Ω em temperatura ambiente. Além disso, verificaram uma redução na resistência com a temperatura, o que é característico dos metais. Utilizando a Microscopia Kelvin(KPFM - *Kelvin Probe Force Microscopy*)<sup>1</sup>, eles observaram que cargas injetadas no MoO<sub>2</sub> eram descarregadas rapidamente, sendo 50% da carga injetada descarregada no primeiro minuto [1]. Segundo os autores isso indica que o efeito observado não é causado pela injeção de cargas.

Diferentemente da maioria dos materiais 2D obtidos, o MoO<sub>2</sub> não é formado

<sup>1</sup>Também chamada como Microscopia de Potencial de Superfície.

por ligações de Van der Waals entre as camadas empilhadas. Isso torna a sua síntese por métodos de exfoliação convencionais inviável, porém filmes de  $\text{MoO}_2$  com 3,8 nm de espessura já foram crescidos por técnicas de CVD [36].

Trabalhos recentes demonstraram que o efeito piezoelétrico pode ser induzido em materiais centrossimétricos por meio de um campo elétrico estático [9, 43]. Em 2020, Mohammad e colaboradores induziram piezoelectricidade em cristais de  $\text{SrTiO}_{3-x}$  (STO) [43]. Em 2022, Park e colaboradores induziram um comportamento piezoelétrico em filmes de dióxido de cério dopados com gadolínio ( $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-x}$  - CGO) [9]. Ambos cristais são centrossimétricos com grande número de vacâncias de O. No caso do CGO, a piezoelectricidade foi induzida por um efeito *electrostriction* (equação 3.1), cuja constante  $M$  cresce para baixas frequências. Os autores também demonstraram que campos elétricos da ordem de MV/m provocavam uma transição de fase em ambos materiais de uma fase centrossimétrica para uma fase sem centrossimetria [9, 43, 44].

Na figura 3.5 estão as curva de difração de raio-X para diferentes intensidade de campo  $E_{DC}$  aplicado, pode-se observar que o aumento do campo induz a formação de um pico em aproximadamente  $32^\circ$ , além de deslocar os picos em  $28^\circ$  e  $46^\circ$ . A transição de fase é explicada pela migração das vacâncias de O causada pelo campo estático  $E_{DC}$  [9, 44], o que quebra a simetria de inversão do cristal.

Íons podem migrar para posições que estavam vacantes, esse processo é aleatório e não possui direção preferencial, porém, quando um campo elétrico é aplicado, os íons se deslocam preferencialmente na direção do campo, o que pode causar um acúmulo de vacância em uma região do material.

Com isso, foi possível induzir no CGO constantes  $M$  e  $d_{ind}$  extremamente altas em temperatura ambiente, da ordem de  $10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$  e  $200 \mu\text{C}/\text{N}$  respectivamente [9, 44]. Materiais piezoelétrico de uso comercial, como o cerâmicos PZT e o  $\text{BaTiO}_3$ , normalmente apresentam constantes piezoelétricas da ordem de  $10\mu\text{C}/\text{N}$  [9, 18, 20].

Em princípio, esse fenômeno não é esperado para os cristais de  $\text{MoO}_2$  obtidos por Apte [1], pois as vacâncias nesse materiais são predominantemente de Mo, as quais devem apresentar uma mobilidade muito baixa devido ao tamanho dos átomos de Mo. Além disso, as medidas da variação da resistência elétrica com a temperatura demonstram um comportamento ôhmico, o que demonstra que a contribuição iônica para a condutividade também é baixa.

Defeitos de contorno de grão são interfaces que separam duas direções cristalográficas diferentes no mesmo material, esses materiais são chamados de policristalinos. Vários trabalhos mostram que policristais condutores também podem ser eletretos, como o grafite [45, 46] e até mesmo em ótimos condutores como o cobre [47] e a liga de prata e estanho [48], porém, as cargas nesses eletretos não ficam presas às interfaces. O eletreto é formado quando há corrente elétrica, assim que a corrente é desligada o eletreto é descarregado em alguns segundos [48]. Em metais esse comportamento é relevante devida à

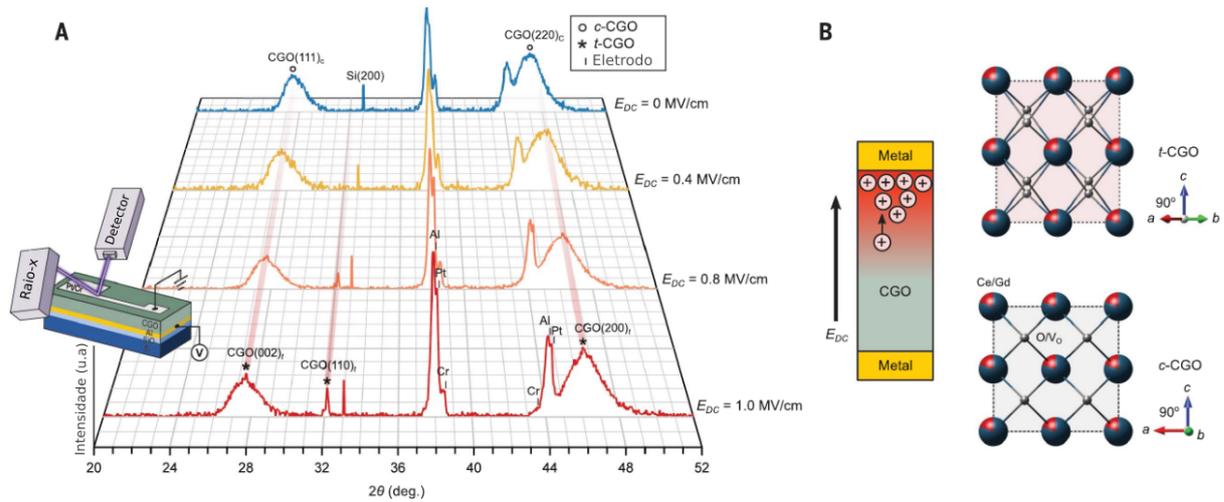


Figura 3.5: A) difração de raio-x para diferentes campos elétricos externos. B) representação esquemática da migração de vacâncias de O com a aplicação do campo externo, e as estruturas cúbica e tetragonal do CGO. Adaptada de Park et. al.(2022) [9].

soldagem, que cria regiões com alto número de interfaces de grão [48].

As possibilidades de aplicação dos nanomateriais piezoelétricos em campos emergentes são variadas. Entre elas, destaca-se a capacidade de gerar energia elétrica por meio da tensão mecânica aplicada, o que pode ser aplicado a sensores e monitores, tanto para fins médicos quanto ambientais [17], assim como pode ser aplicado a equipamentos *wearables* [49]. Os piezoelétricos 2D oferecem compactabilidade e leveza a essas tecnologias, sem que seja necessário uma fonte de energia externa.

Wang e Song, em 2006, foram os primeiros a propor e produzir um nanogerador piezoelétrico, que foi feito com nanobastões de ZnO. Desde então grandes avanços ocorreram [50]. Em 2016, Deng e colaboradores construíram um protótipo de um sensor tátil com os mesmos nanobastões de ZnO, capaz de detectar compressão e torção [11, 51] (figura 3.7b). O ZnO apresenta grande potencial para aplicações em *wearables*, devido tanto à alta constante piezoelétrica (9,93 pC/N na direção [0001] [52]) quanto à sua flexibilidade, suportando deformações de 5-7% sem entrar no regime plástico [51].

Em 2014, foi construído o primeiro protótipo de um nanogerador de monocamada de MoS<sub>2</sub>, o qual apresentou eficiência (isto é, razão entre energia elétrica gerada e a energia elástica armazenada) de aproximadamente 5% [10] (figura 3.6). Nanogeradores formados por eletretos também foram amplamente propostos, embora em sua maioria sejam formados por polímeros [53–56]. Por exemplo, Yang reportou em 2020 um nanogerador feito com dimetil poli-siloxano com a capacidade de auto-reparo [54].

Atuadores utilizam o efeito piezoelétrico reverso, aplicando uma diferença de potencial no material para produzir deslocamentos extremamente pequenos, isso porque a maioria das constantes piezoelétricas são da ordem de pico e nano metros por volt [17]. Em 2016, foi produzido um protótipo de atuador feito em filmes de CdS com espessura entre 2-3 nm, com a capacidade de gerar deslocamentos de 0,16 nm. Esses filmes de CdS apresentam

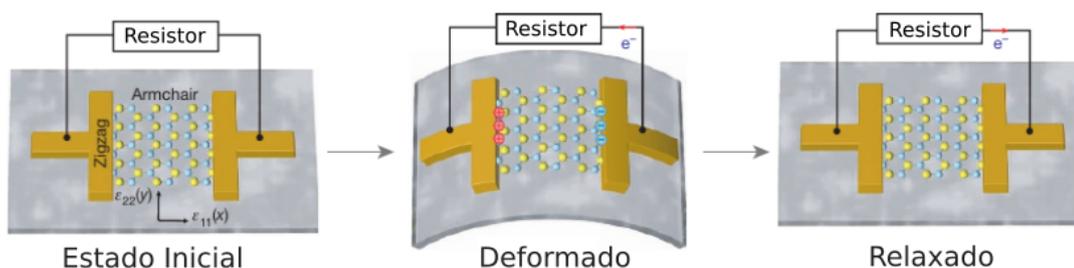
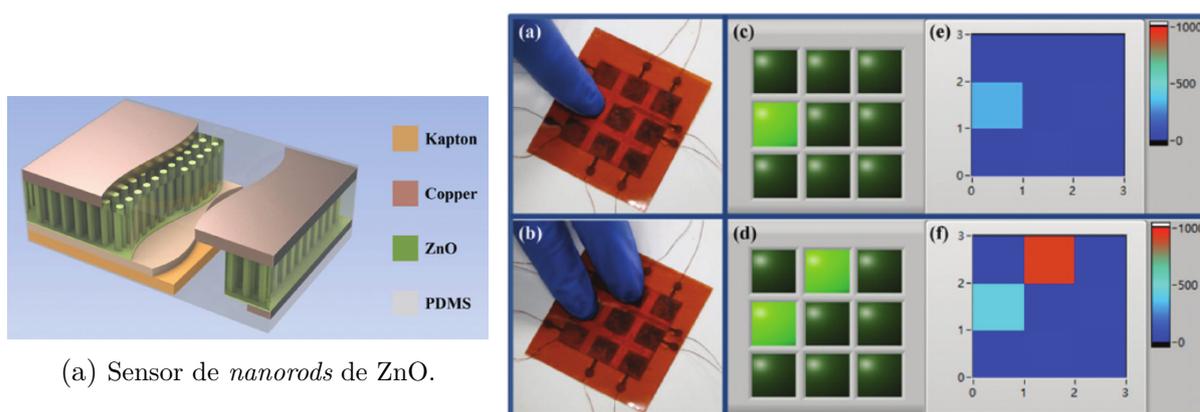


Figura 3.6: Representação esquemática do nanogerador de  $\text{MoS}_2$ . Ao ser esticado e relaxado induz uma corrente elétrica no circuito. Imagem adaptada de Wu et. al.(2014) [10]



(a) Sensor de *nanorods* de ZnO.

(b) Exemplo de funcionamento do sensor.

Figura 3.7: Sensor tátil feito a partir de nanobastões de Óxido de Zinco. Imagens retiradas de Deng et. al.(2016) [11]

piezoeletricidade fora do plano, ao menos 3 vezes mais forte que em seu volume [57].

A eletrônica e a optoeletrônica também apresentam aplicações interessantes para esses materiais. A piezoeletricidade induz cargas nas interfaces desses materiais com metais, que podem ser utilizados para modular a condutividade de dispositivos por meio da barreira Schottky, que pode servir como um “*gate*”, modulado pela pressão [17]. Desde 2014, vários transistores piezoelétricos fabricados a partir diversos materiais 2D já foram reportados [10, 58, 59], assim como alguns foto-detetores [60, 61].

Óxidos de Metais de Transição (TMOs - *Transition Metal Oxides*) possuem diversas propriedades químicas e físicas, as quais possibilitam aplicações especialmente na eletrônica. Baterias, células solares, supercapacitores e sensores são algumas das principais aplicações esperadas dos TMOs 2D [62–64]. Isso se deve principalmente aos íons de oxigênio que geram propriedades especiais nas superfícies dos TMOs. Estes íons são fortemente polarizáveis, isso possibilita distribuições de cargas não uniformes no interior do cristal 2D, gerando os fenômenos de superfície e de interface dessa classe [62, 65].

Um grande número de TMOs podem ser obtidos com diversos metais de transição em diferentes estequiometrias. Isso se deve à facilidade dos metais de transição em mudar seu estado de oxidação [62, 65] e, com isso, adaptar-se a diferentes coordenações. Com efeito os cátions podem se adaptar à estrutura estando em diferentes estados, assim

várias estruturas podem ser estabilizadas [62,65], inclusive as estruturas que apresentam grande número de defeitos. É exatamente essa capacidade que permite os TMOs serem isolante e condutores dependendo da sua estequiometria. Propriedades eletrônicas dos TMOs estão correlacionadas com as vacâncias de oxigênio. Greiner e outros verificaram que diminuindo a concentração de oxigênio obtêm-se uma redução da eletronegatividade e da função trabalho do material [66].

---



---

# CAPÍTULO 4

---

## METODOLOGIA

Para estudar as propriedades do  $\text{MoO}_2$  e entender a origem do efeito piezoelétrico nesse material, realizamos simulações computacionais com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Essa teoria é um método de primeiros princípios, no qual procura-se a densidade eletrônica do estado fundamental e, a partir dela, é possível calcular diversas propriedades do sistema, além de simular a dinâmica dos núcleos. Uma discussão introdutória sobre a DFT e a dinâmica molecular *ab initio* (AIMD) encontra-se no apêndice A.

A fim de simular o  $\text{MoO}_2$ , alinhamos os vetores de rede  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  com os eixos  $x$  e  $y$ , com isso o eixo  $z$  ficou alinhado à direção  $[102]$ . Primeiro, foram feitos cálculos preliminares para compararmos com resultados da literatura, a fim de otimizar os parâmetros e obter resultados confiáveis. Em seguida, inserimos vacâncias geradas aleatoriamente em supercélulas, então relaxamos as supercélulas (figura 4.1). Estas tinham 216 átomos antes das vacâncias serem introduzidas. Com as estruturas relaxadas, aplicamos deformações ao longo da direção  $[100]$ , com intuito de analisar a variação do dipolo elétrico da célula. Simulamos também camadas finas (*slabs*) de  $\text{MoO}_2$  com espessuras de 15 e 30 Å e orientadas em diferentes direções.

### 4.1 Software

Neste trabalho utilizamos o software SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) para realizar as simulações e os cálculos do  $\text{MoO}_2$ . O SIESTA é tanto um método de código aberto que permite cálculos usando o DFT [67]. Ele utiliza o esquema padrão de Kohn-Sham (seção A.3), com aproximações LDA, GGA e VDW-DF para a energia de troca e correlação. Utiliza base de orbitais atômicos com um raio de corte, isto é, até uma certa distância (o raio de corte) o orbital não é alterado,

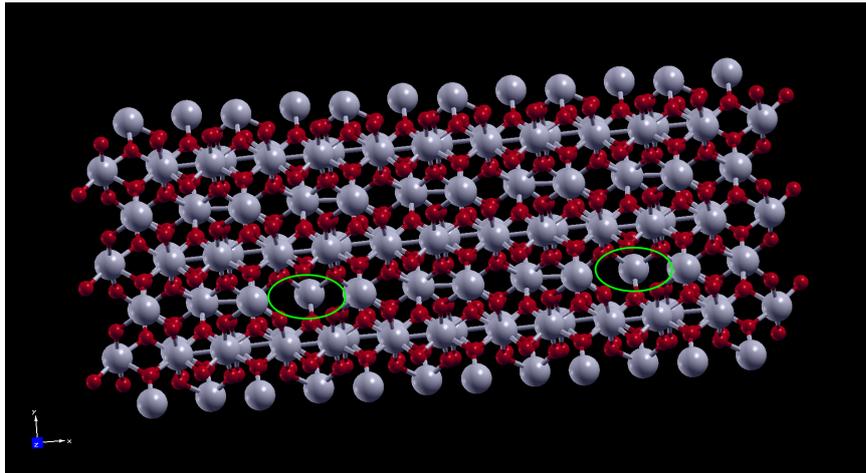


Figura 4.1: Estrutura do volume de  $\text{MoO}_2$  com vacância. Plano  $xy$ .

após o raio de corte é tomado nulo. O objetivo é que elementos de matriz de átomos distantes sejam nulos(veja seção A.3). Isso torna o SIESTA um método eficiente para cálculos em sistema grandes, com centenas de átomos.

## 4.2 Parâmetros do DFT

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com pseudopotenciais de norma conservada (apêndice C) de Troullier-Martins [68] com 6 elétrons de valência (Mo:  $5s^1 4d^5 4f^0 5p^0$ ; O:  $2s^2 2p^4 3d^0$ ), os quais foram obtidos do banco de pseudopotenciais e bases do SIESTA [67]. Para o funcional de energia de troca e correlação foi utilizado a aproximação GGA proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof [69](PBE)(Apêndice B). Utilizamos a aproximação LDA+U para o molibdênio, com parâmetro U igual à 2,1 eV, baseado em resultados da literatura [70,71](Apêndice B). A otimização das estruturas foi feito pelo método do Gradiente Conjugado (CG), de modo que a força em cada átomo fosse inferior a 0,01 eV/Å.

Varias propriedades de estado sólido são funções do momento  $\mathbf{k}$  ou dependem de integrações na zona de Brillouin, então, para calcular numericamente tais propriedades, é necessário interpolar as funções da zona de Brillouin, o que é feito adotando pontos especiais na zona. Para tanto, foi utilizado o método de Monkhorst-Pack para amostrar a zona de Brillouin [72]. Para células com dezenas de átomos(sem vacâncias e as *slabs*) foi adotado o *kgrid cutoff* igual a 10 Å, enquanto que para supercélulas com centenas de átomos, utilizamos apenas o ponto  $\Gamma^1$ , isso é possível, pois, essas supercélulas possuem um volume 10-20 vezes maior, com isso a zona de Brillouin é 10-20 vezes menor para elas, com isso o ponto  $\Gamma$  torna-se uma boa representação da zona de Brillouin.

Para realizar as simulações de dinâmica molecular com um ensemble NVT,

<sup>1</sup>O ponto  $\Gamma$  é definido como o centro da zona de Brillouin.

que está implementada no software SIESTA, utilizamos os mesmos parâmetros DFT utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica. Consideramos que o passo de integração  $dt$  corresponde a um valor igual a 1,0 fs. O tempo total de simulação foi de 4,0 ps.

### 4.3 Vacâncias e Base Localizada

A modelagem de vacâncias com um método de bases localizadas pode gerar regiões no espaço mal representadas, pois, nas regiões de vacâncias, não haveriam orbitais para representar a densidade eletrônica. Isso é facilmente contornado utilizando a metodologia de “átomos fantasmas”, que consiste em adicionar à base, orbitais centrados em regiões de vácuo (isto é, orbitais sem um núcleo), para essas regiões sejam bem representadas. O SIESTA implementa essa metodologia. Realizamos teste com e sem átomos fantasmas e não observamos mudanças significativas nas propriedades do  $\text{MoO}_2$ .

### 4.4 Deformações

A fim de analisar as propriedades mecânicas e piezoelétricas do  $\text{MoO}_2$  aplicamos deformações nas células relaxadas para direções especiais. Para tanto, as posições atômicas foram escritas como combinação linear dos vetores de rede, com isso, ao transformarmos os vetores de rede, as posições atômicas sofrem uma deformação uniforme. Novamente utilizamos o método CG para convergir as estruturas, mas agora a convergência foi determinada pela diferença na energia total da célula entre os passos ser inferior a  $10^{-4}$  eV para células com dezenas de átomos, e inferior a  $10^{-2}$  eV para células com centenas de átomos. Essa diferença entre os critérios se justifica pelo aumento na escala de energia quando passamos de dezenas para centenas de átomos, o que reduz a precisão do método.

### 4.5 Cargas e Polarização

Calculamos as cargas atômicas por dois métodos, pela análise de população de Mulliken e por Hirshfeld [31]. As cargas de Mulliken foram utilizadas para analisar a população dos orbitais atômicos. O dipolo elétrico foi estimado por  $\sum q_\alpha \mathbf{r}_\alpha$ , utilizando as cargas de Hirshfeld.

### 4.6 Dinâmica Molecular

Como condição inicial para as simulações de AIMD, foram utilizadas as geometrias previamente otimizadas com DFT considerando as diferentes concentrações de

---

buracos. Realizamos as simulações considerando um ensemble NVT, com termostato de Nosé(seção A.4), para três regimes de temperatura: 300, 600 e 1000 K.

---



---

## CAPÍTULO 5

---

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A célula unitária do  $\text{MoO}_2$  do grupo pontual  $P2_1/C$  está representada na figura 5.1. O grupo  $P2_1/C$  faz parte dos sistemas cristalinos monoclinicos (figura 5.3). O sistema monoclinico é composto por cristais com parâmetros de rede tais que:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$ . Na tabela 5.1 estão comparados medidas das constantes por difração de raio-X e calculados por primeiros princípios. Da tabela vemos que nosso cálculo superestima as constantes de rede em aproximadamente 1,2% para  $a$  e 2% para  $b$  e  $c$ . Esses desvios são esperados, o funcional GGA-PBE é conhecido por superestimar os parâmetros de rede, o que pode ocorrer em até 2,5% [73, 74].

No volume de cristal, cada átomo de molibdênio liga-se a 6 oxigênios, com ligações de comprimentos distintos, o que forma octaedros distorcidos (figura 5.2). As ligações Mo-O têm comprimento na faixa de 1,97 a 2,07 Å [25, 73, 75]. A distorção no octaedro de oxigênios está associada a pares Mo-Mo, separados por 2,51Å, enquanto que a distância entre os pares é de 3,11Å [25, 73, 75]. O comprimento das ligações obtidos em nossos cálculos foram de 2,01, 2,02 e 2,11 Å para as ligações Mo-O, enquanto que para Mo-Mo foram 2,52 e 3,17 Å. Assim como os vetores de rede, as ligação são superestimadas pelo GGA [73, 74].

O volume de  $\text{MoO}_2$  apresenta caráter metálico [1, 24, 25], o que fica evidente ao observarmos a estrutura de bandas do material (figura 5.4a). Na figura 5.4b está representada um medida de fotoluminescência, nela podemos observar dois picos característicos do  $\text{MoO}_2$  monoclinico em -1,6 eV e -0,4 eV. Note que ambos são bem representados na Densidade de Estados (DOS).

Tabela 5.1: Comparação entre os parâmetros de rede.

	Ref.	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Exp.	[76]	5,6157(3)	4,8564(3)	5,6266(3)	90°	120,954(1)°	90°
Exp.	[75]	5,6096(2)	4,8570(2)	5,6259(22)	90°	120,912(2)°	90°
DFT+U/GGA-PBE	-	5,680	4,959	5,737	90°	120,95°	90°

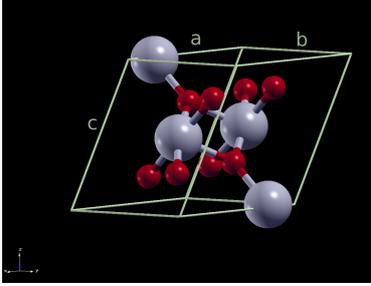
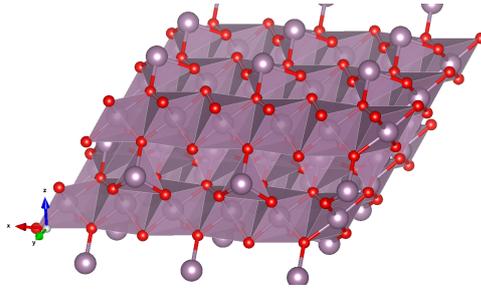
Figura 5.1: Célula unitária do MoO<sub>2</sub> monoclinico.

Figura 5.2: Octaedro de oxigênios.

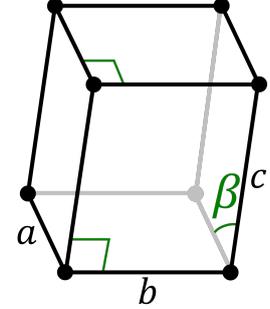


Figura 5.3: Sistema monoclinico simples.

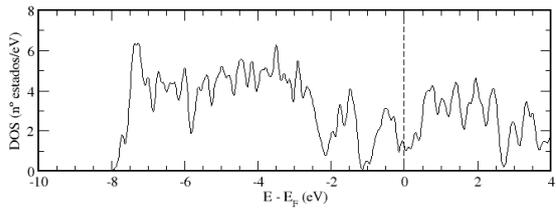
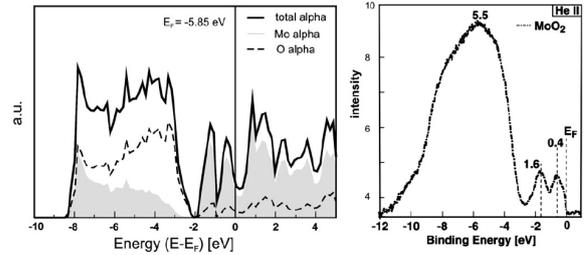
(a) Densidade de Estados do Volume de MoO<sub>2</sub>.(b) i) Densidade de Estados calculada por DFT e ii) fotoluminescência do volume de MoO<sub>2</sub>. Retirada de [25]

Figura 5.4: Comparação entre a densidade de estados calculada e resultados da literatura, teórico e experimental.

O LDA+U tem grande impacto nas propriedades eletrônicas, analisando a densidade de estado verificamos que o parâmetro  $U = 2,1$  eV é o que melhor representa a DOS do MoO<sub>2</sub> reportada na literatura [25]. Esse valor também está em concordância com o calculado por Stoeberl [70, 71].

## 5.1 Propriedades Mecânicas

É uma característica comum a todos os materiais a existência de um regime elástico, no qual a deformação é linearmente proporcional à tensão aplicada, e que, ao deixar de aplicar a tensão, a deformação é revertida, isto é, o material volta à suas dimensões iniciais.

Para estudar o efeito de deformações em um material considere que a posição  $\mathbf{r}$  de parte do material é deformada para uma nova posição  $\mathbf{r}' = (\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{r}$ , sendo  $\varepsilon_{ij}$  o

tensor de deformações. Quando há uma deformação, a densidade de energia do sistema é uma função das componentes do tensor  $\mathcal{U} = \mathcal{U}(\epsilon)$ , nesse caso o tensor de tensões sobre o material será [77]:

$$\sigma_{ij} = \frac{d\mathcal{U}}{d\epsilon_{ij}} \quad (5.1)$$

O regime elástico é descrito pela lei de Hooke, a qual estabelece que a densidade energia é dada por [77]:

$$\mathcal{U}(\epsilon) = \mathcal{U}_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} + \mathcal{O}(\epsilon^3). \quad (5.2)$$

sendo  $C_{ijkl}$  as constantes elásticas  $\mathcal{O}(\epsilon^3)$ . Os termos de ordem superior a  $\epsilon^2$ , chamados não-harmônicos, são importantes para vários fenômenos, contudo, nessa discussão não têm relevância e por isso serão ignorados. Então, ignorando os termos não-harmônicos, segue

$$\sigma_{ij} = \frac{d\mathcal{U}}{d\epsilon_{ij}} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (5.3)$$

Como os tensores de tensão e de deformação são simétricos, podem ser representados por apenas seis componentes. Com isso, para simplificar a notação, é muito comum representá-los com vetores de 6 componentes, enquanto que as constantes elásticas são representadas por uma matriz simétrica. Essa é chamada de *notação de Voigt* (equação 5.5) [78–80]:<sup>1</sup>

$$11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 12 \rightarrow 4, 13 \rightarrow 5, 23 \rightarrow 6$$

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 c_{ij} \epsilon_j \quad (5.4)$$

Como ocorre com as demais propriedades dos cristais, as constantes elásticas possuem restrições devido à simetria do cristal, as quais limitam o número de constantes elásticas independentes. Com isso, um cristal monoclinico tem 13 constantes elásticas não triviais (equação 5.5).

Pela lei de Hooke (eq. 5.2), ao aplicarmos uma deformação  $\epsilon_j$  linearmente proporcional a um parâmetro  $\delta$ , observaremos a relação quadrática  $\Delta E = \frac{1}{2} \mathbf{K} \delta^2 + E_0$  na energia do sistema, na qual  $\mathbf{K}$  é uma combinação linear das constantes elásticas. Assim, se estimarmos um número suficiente de constantes  $\mathbf{K}$ , podemos resolver uma sistema de equações lineares para encontrar as constantes elásticas. A fim de estimar as constantes

<sup>1</sup>As constantes  $c_{ij}$  também são chamadas de constantes elásticas.

elásticas aplicamos deformações proporcionais ao parâmetro  $\delta$ , relaxamos a célula mantendo os vetores de rede fixos. Como o sistema monoclinico possui 13 constantes elásticas independentes, são necessários, ao menos, 13 deformações com constantes  $K$  linearmente independentes. Também é necessário que, após o relaxamento da célula, a simetria do cristal não seja alterada. As deformações adotadas estão representados na tabela 5.2, enquanto que as curvas de energia x deformação estão na figura 5.5.

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & c_{15} & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & c_{25} & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & c_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{46} & 0 & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{23} \end{bmatrix} \quad (5.5)$$

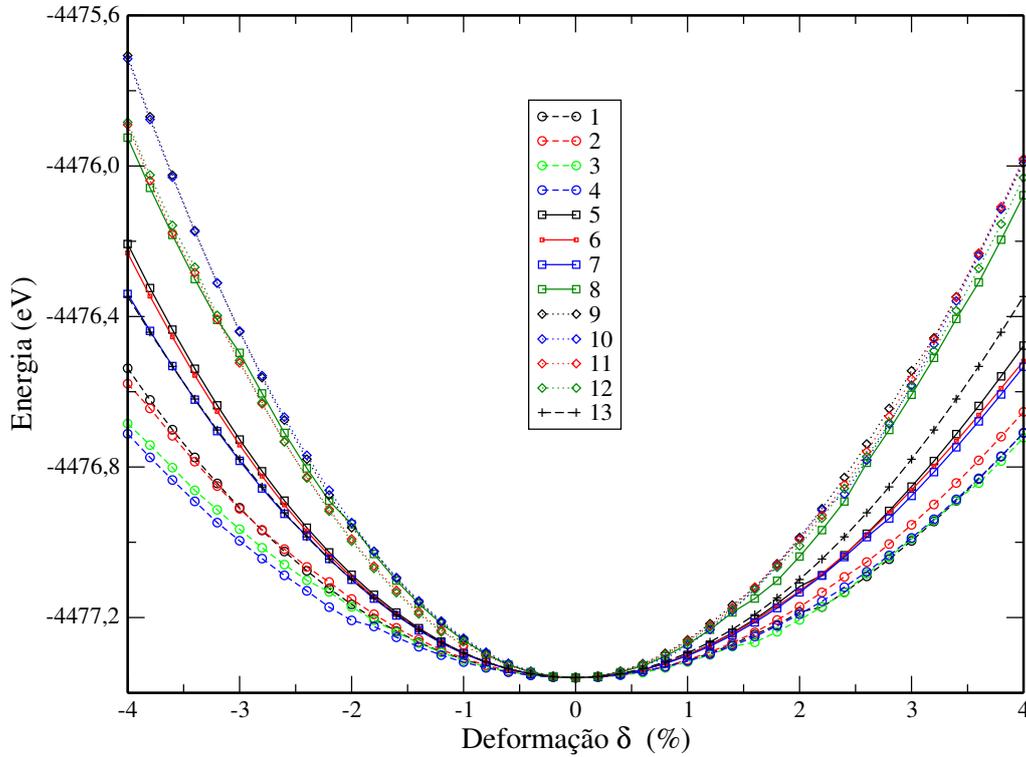
As constantes  $K$  foram estimadas a partir da regressão quadrática  $ax^2 + bx + c$ . Em todas as curvas observamos a razão  $b/a < 0,005$ , como esperado pela 5.2, o termo quadrático é dominante. Então, as constantes  $K$  foram estimadas como  $2a/V_0$ , sendo  $V_0$  o volume da célula unitária relaxada [77, 80]. Com elas, resolvemos o sistema de equações lineares (quarta coluna da tabela 5.2) para encontrar as constantes elásticas que se encontram na 5.6.

$$\begin{bmatrix} 429 & 120 & 114 & 0 & 1 & 0 \\ 120 & 385 & 198 & 0 & -19 & 0 \\ 114 & 198 & 297 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 498 & 0 & -35 \\ 1 & -19 & -3 & 0 & 438 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -35 & 0 & 1041 \end{bmatrix} \quad (5.6)$$

As constantes em 5.6 apresentam uma relação pouco usual entre os elementos da diagonal principal. A diferença entre  $c_{11}$ ,  $c_{22}$  e  $c_{33}$  induzem uma forte anisotropia no material. Além disso, as constante  $c_{44}$ ,  $c_{55}$  e  $c_{66}$  são maiores que  $c_{11}$ ,  $c_{22}$  e  $c_{33}$ . Outros comportamentos pouco usuais já foram reportados para o monoclinico. Em 2018, Adachi e outros mediram e calcularam por primeiros princípios as constantes elásticas da fase  $\beta$  do  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , verificando também uma forte anisotropia, com  $c_{11}$  sendo 30% menor que  $c_{22}$  e  $c_{33}$ . Além disso,  $c_{66}$  era aproximadamente 2 vezes a constante  $c_{44}$  [81]. Cálculos *ab initio* também apontaram uma forte anisotropia para a fase  $\theta$  do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , devido ao  $c_{11}$  ser 40% menor que as direções y e z [82].

Tabela 5.2: Deformações aplicadas para calcular as constantes elásticas do MoO<sub>2</sub> monoclinico P2<sub>1</sub>/C.

	$\epsilon$	Densidade de energia	Constante $K$
1	$(\delta, \delta, 0, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{2} (c_{11} + 2c_{12} + c_{22}) \delta^2$	$c_{11} + 2c_{12} + c_{22}$
2	$(0, \delta, \delta, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{2} (c_{22} + 2c_{23} + c_{33}) \delta^2$	$c_{22} + 2c_{23} + c_{33}$
3	$(\delta, 0, \delta, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{2} (c_{11} + 2c_{13} + c_{33}) \delta^2$	$c_{11} + 2c_{13} + c_{33}$
4	$(0, 0, 0, \delta, \delta, 0)$	$\frac{1}{2} (c_{44} + c_{55}) \delta^2$	$c_{44} + c_{55}$
5	$(\delta, 0, 0, 0, 0, \delta)$	$\frac{1}{2} (c_{11} + c_{66}) \delta^2$	$c_{11} + c_{66}$
6	$(0, \delta, 0, 0, 0, \delta)$	$\frac{1}{2} (c_{22} + c_{66}) \delta^2$	$c_{22} + c_{66}$
7	$(0, 0, \delta, 0, 0, \delta)$	$\frac{1}{2} (c_{33} + c_{66}) \delta^2$	$c_{33} + c_{66}$
8	$(\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{2} (c_{11} + 2c_{12} + c_{22} + 2c_{23} + 2c_{13} + c_{33}) \delta^2$	$c_{11} + 2c_{12} + c_{22} + 2c_{23} + 2c_{13} + c_{33}$
9	$(\delta, 0, 0, 0, 2\delta, 0)$	$\frac{1}{2} (c_{11} + 4c_{15} + 4c_{55}) \delta^2$	$c_{11} + 4c_{15} + 4c_{55}$
10	$(\delta, 0, 0, 0, -2\delta, 0)$	$\frac{1}{2} (c_{11} - 4c_{15} + 4c_{55}) \delta^2$	$c_{11} - 4c_{15} + 4c_{55}$
11	$(0, \delta, 0, 0, 2\delta, 0)$	$\frac{1}{2} (c_{22} + 4c_{25} + 4c_{55}) \delta^2$	$c_{22} + 4c_{25} + 4c_{55}$
12	$(0, 0, \delta, 0, 2\delta, 0)$	$\frac{1}{2} (c_{33} + 4c_{35} + 4c_{55}) \delta^2$	$c_{33} + 4c_{35} + 4c_{55}$
13	$(0, 0, 0, \delta, 0, \delta)$	$\frac{1}{2} (c_{44} + 2c_{46} + c_{66}) \delta^2$	$c_{44} + 2c_{46} + c_{66}$

Figura 5.5: Gráfico: Energia x Parâmetro  $\delta$ . Deformações  $\epsilon$  identificadas na tabela 5.2.

Várias propriedades mecânicas podem ser calculadas ou verificadas a partir da matriz  $c_{ij}$ , entre elas, a estabilidade mecânica do cristal que é um critério importante

para existência da estrutura. Esse critério estabelece que é *necessário e suficiente* que a densidade de energia em 5.2 possua um único mínimo em  $\varepsilon = 0$ , isto é, que  $\mathcal{U}(\varepsilon) - \mathcal{U}_0 > 0$  para todo  $\varepsilon \neq 0$  [83]. Daí segue:

$$\sum_{ij} c_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j > 0, \quad \text{Para todo } \varepsilon \neq 0 \quad (5.7)$$

Como a matriz  $c_{ij}$  é simétrica, ela é diagonalizável. Na base que diagonaliza  $c_{ij}$  a condição 5.7 torna-se:

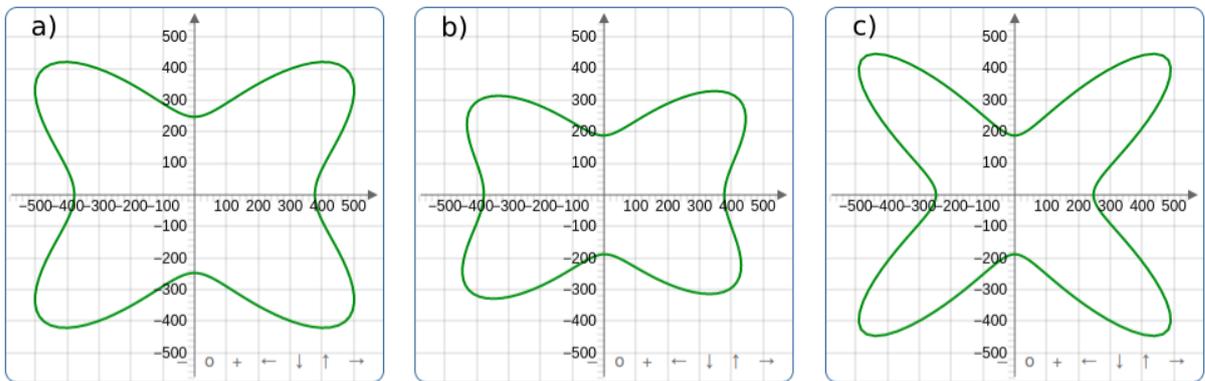
$$\sum_{i=1}^6 \lambda_i \varepsilon_i'^2 > 0, \quad \text{Para todo } \varepsilon' \neq 0 \quad (5.8)$$

Sendo  $\lambda_i$  os autovalores de matriz  $c_{ij}$ . Daí segue que a estrutura é estável mecanicamente se, e somente se, *os autovalores da matriz das constantes forem todos positivos*. A partir desse critério é possível estabelecer relações entre as constantes  $c_{ij}$ , o que foi inicialmente realizado por Max Born para o sistema cúbico [84]. Esse procedimento é interessante quando estamos lidando com sistemas de alta simetria, porém, para sistemas de baixa simetria, como o monoclinico, o alto número de constantes torna as relações muito complicadas, nesses casos é mais interessante e simples, calcular os autovalores e verificar a sua positividade [83]. Utilizando o software aberto ELATE (*Elastic Tensor analysis*) [85] calculamos os autovalores da matriz dos coeficientes (tabela 5.3), e verificamos, como esperado, a estabilidade da estrutura.

Tabela 5.3: Autovalores da matriz de constantes elásticas

$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$	$\lambda_6$
137,05 GPa	311,52 GPa	438,51 GPa	495,75 GPa	661,93 GPa	1043,2 GPa

Figura 5.6: Variação espacial do módulo de Young do MoO2 monoclinico P2<sub>1</sub>/C em GPa nos planos a) xy b) xz e c) yz.



Pelos gráficos em 5.6 verificamos a existência de anisotropia em todas as direções do cristal, isso é esperado pois o sistema monoclinico tem baixa simetria, porém

é notável uma anisotropia mais intensa entre a eixo x (direção cristalográfica [100]) e os eixos y,z (direções [010] e [102], respectivamente). Vemos o mesmo comportamento na curvas de energia e tensão por deformação (Figura 5.7). Apte et. al. mediram o módulo de Young de 103,25 GPa para as camadas de MoO<sub>2</sub> [1](aproximadamente 50-80% menor que encontramos na figura 5.6), porém a estrutura apresentava alta proporção de defeitos, o que reduz a resistência à deformações do material. Nian e outros [86] estimaram, via primeiros princípios, o módulo de Young do MoO<sub>2</sub> hexagonal em 417 GPa [86], valor bem próximo dos 380 GPa que calculamos para direção [100](eixo x).

(a) Gráfico: Energia x Deformação em direções especiais.

(b) Gráfico: Tensão x Deformação em direções especiais.

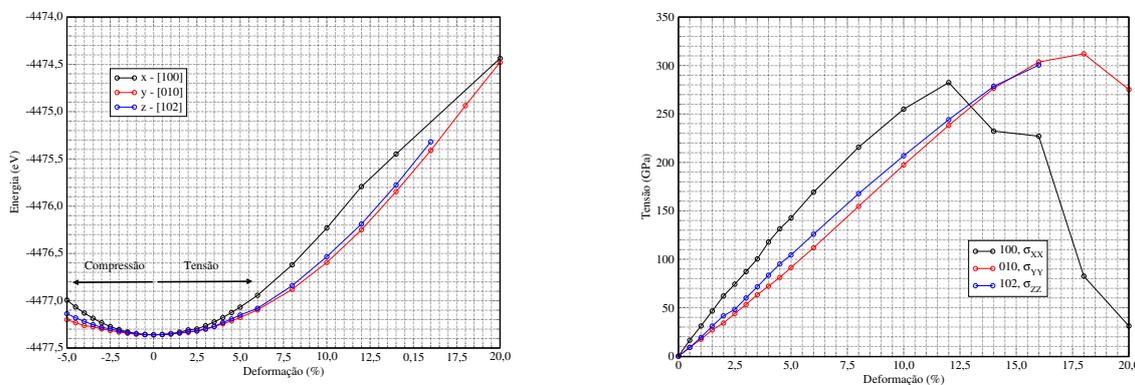


Figura 5.7: Curvas de a)energia e b)tensão por deformação. Valores negativos representam compressão, valores positivo estiramento.

## 5.2 Dipolo Elétrico e Cargas

A introdução de vacâncias na estrutura quebra a centrossimetria do cristal, o que permite a existência de um dipolo elétrico não nulo mesmo que não hajam cargas presas no cristal, como é mostrado na tabela 5.4. Nela vemos que o dipolo gerado é sensível ao número de vacâncias, crescendo com este.

A origem desse dipolo elétrico ocorre por dois motivos, a mudança de coordenação dos átomos próximos às vacâncias e a nova distribuição de cargas. Os átomos de Mo tem geometria de coordenação octaédrica, ligando-se a 6 oxigênios, enquanto que os átomos de O tem coordenação trigonal, formando 3 ligações com molibdênio.

Em termos dos estados de oxidação dos elementos, podemos considerar o Mo como doador de 4 elétrons e o O como aceitador de 2 elétrons. Assim, podemos supor que a vacância de molibdênio reduz o quantidade de elétrons doados, tornando os oxigênio vizinhos à vacância mais positivos. Além disso, com a mudança de coordenação, os átomos de O formam apenas 2 ligações com Mo, de forma que os oxigênios possam a ser mais atraídos pelos molibdênios, o que por sua vez torna os átomos de Mo próximos à

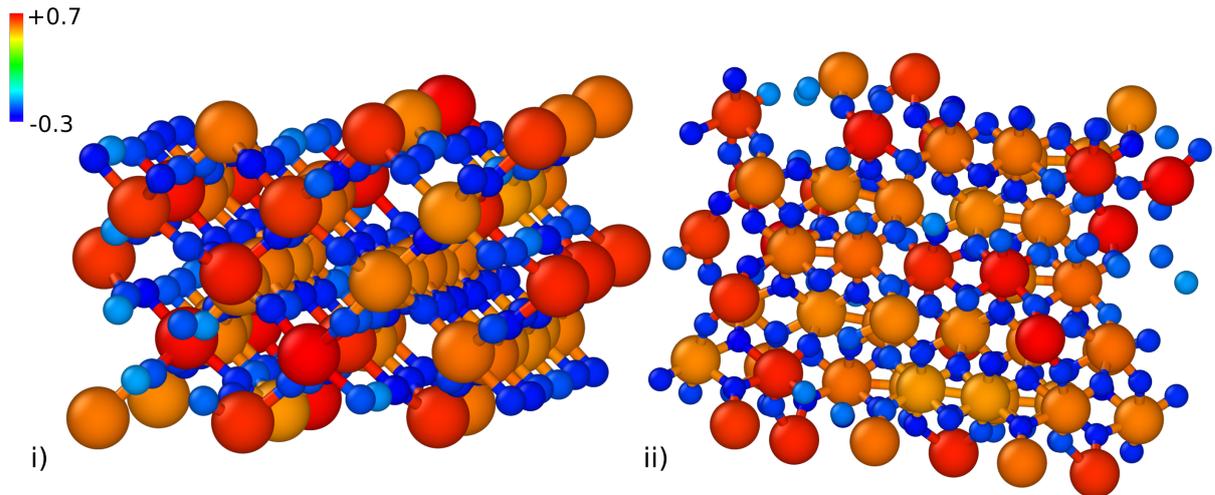


Figura 5.8: Cargas de Hirshfeld para  $\text{MoO}_2$  com vacâncias de Mo em unidade da carga elementar  $e = 1,6 \times 10^{19}$  C. Átomos de Mo e O são representados respectivamente por esferas maiores e menores. Planos i)xz ii)yz

Tabela 5.4: Dipolo elétrico para diferentes proporções de vacância em supercélulas com inicialmente 216 átomos.

Dipolo Elétrico	$ e \text{Å}$	D
Sem Vac.	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
1 Vac. O	$2,2 \cdot 10^{-1}$	1,1
4 Vac. O	1,6	7,7
1 Vac. Mo	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$
3 Vac. Mo	$4,4 \cdot 10^{-1}$	2,1
6 Vac. Mo	$2,2 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^3$
12 Vac. Mo	$1,0 \cdot 10^2$	$4,8 \cdot 10^3$
15 Vac. Mo	$1,8 \cdot 10^2$	$8,6 \cdot 10^2$
18 Vac. Mo	$1,9 \cdot 10^2$	$9,1 \cdot 10^2$

vacância mais positivos. Após relaxarmos as estruturas com vacâncias de Mo, o comprimento de uma ligação Mo-O para oxigênios vizinhos às vacâncias tornou-se 1,83-1,85Å, aproximadamente 8% menor. De maneira análoga, a ausência de oxigênios reduz a quantidade de receptores, tornando os molibdênios e oxigênios próximos mais negativos. Isso é demonstrado na figura 5.8, na qual a carga atômica de Hirshfeld está representada em uma escala de cores.

Essa nova distribuição de carga induz pequenos dipolos localizados na região dos vacâncias que, quando somados, originam os dipolos da tabela 5.4. Resulta daí a sensibilidade observada do dipolo elétrico com o número de vacâncias. Além disso, a direção do dipolo resultante é sensível às posições vacantes, sendo diferente para cada célula gerada.

O dipolo induzido pela redução da simetria do cristal, em princípio, poderia gerar um efeito piezoelétrico intrínseco. A fim de analisar se isso é possível e sua magnitude,

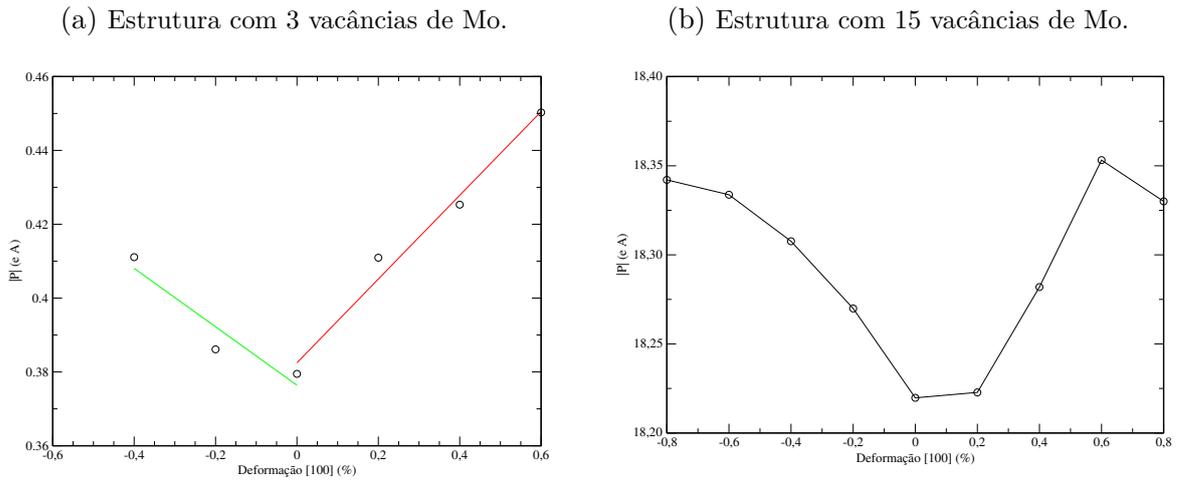


Figura 5.9: Gráficos: Módulo do dipolo x Deformação.

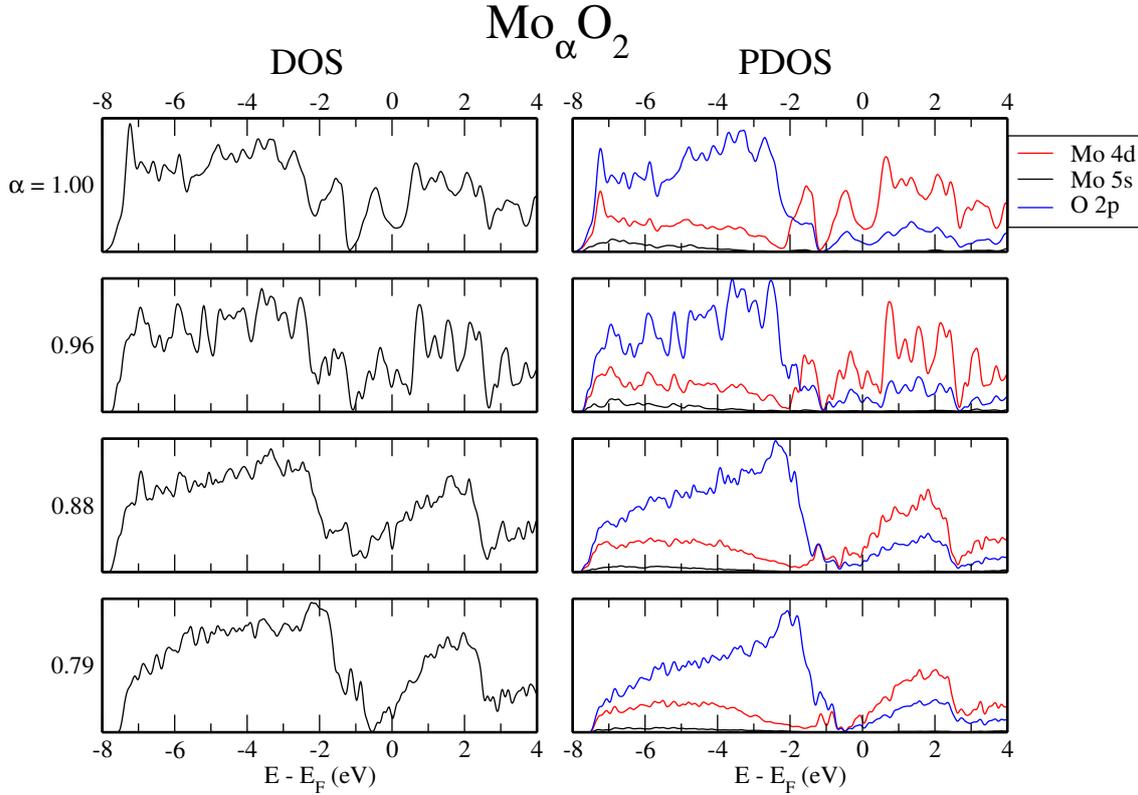
aplicamos deformações nas estruturas e estimamos o dipolo elétrico para diferentes deformações. As deformações foram aplicadas na direção [100] devido ao módulo de Young ser o maior dentre as direções principais. Quanto maior o módulo de Young, maior a tensão causada pela mesma deformação, o que deve induzir um efeito piezoelétrico mais intenso. Os gráficos do módulo do dipolo elétrico por deformação estão na figura 5.9, esses gráficos mostram que o dipolo elétrico apresenta uma variação que se assemelha ao regime linear característico da piezoelectricidade (como estamos analisando o módulo do dipolo, é esperado uma curva em "v").

Estimando o valor da constante piezoelétrica pela relação:  $P = d^{eff} \sigma = d^{eff} E \epsilon$ , encontramos  $d^{eff} = 1,9 \times 10^{-4}$  e  $1,7 \times 10^{-3} pC/N$  para a estrutura com 3 e 15 vacâncias, respectivamente. Novamente, é notável que o efeito é intensificado pela maior quantidade de vacâncias. Entretanto, esses valores são 2 e 3 ordens de grandeza inferiores ( $0,56$  e  $0,072 pC/N$ ) aos medidos por Apte [1], respectivamente antes e após o processo de *annealing*. Isso indica que o efeito observado não é causado pelos dipolos gerados pela nova distribuição de cargas na região das vacâncias, mas, como havia sido proposto pelos autores, pelo acúmulo de cargas em regiões do material.

### 5.3 Efeito das Vacâncias

A partir da estrutura relaxada, geramos uma supercélula com 216 átomos e introduzimos vacâncias aleatoriamente. As densidades de estados (DOS - *Density of States*) do volume de  $MoO_2$  para diferentes proporções de defeitos estão apresentadas na figura 5.10. Nela também se encontram as densidades parciais de estados (PDOS - *Partial DOS*), que são calculadas projetando os estados nos orbitais atômicos que formam a base [67].

Pelo PDOS em 5.10 notamos que, sem defeitos, os estados próximos e acima

Figura 5.10: Densidade de Estados do *bulk* de MoO<sub>2</sub> com vacâncias de Mo. Nível de Fermi em 0 eV.

do nível de Fermi estão predominantemente relacionados aos orbitais  $d$  do átomos de molibdênio. A banda de valência é dividida em dois grupos, o primeiro, abaixo de -1,8 eV, é único e apresenta contribuições dos orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$ , o que certamente corresponde à hibridização  $d^2sp^3$  da coordenação octaédrica. Já o segundo, acima de -1,8 eV, possui dois picos, em -1,6 e -0,4 eV, de estados associados ao orbital  $d$  do Mo, que não participam da hibridização.

Ao introduzirmos uma quantidade significativa de vacâncias de Mo, entre 4-7%, reduzimos os estados do segundo grupo. Com efeito, ocorre uma separação mais distinta entre as bandas de valência e condução, além da formação de dois picos em -1,15 e -0,85 eV, os quais são prováveis estados armadilhas. Observando o PDOS para  $\alpha = 0.79$ , verificamos que os possíveis estados estão mais associados aos orbitais  $p$  dos átomos de oxigênio. Esses estados surgem da nova coordenação dos átomos de oxigênio vizinhos às vacâncias, como veremos na sequência, na qual o orbital  $p$  não é hibridizado.

Para analisar a localização dos estados, calculamos a densidade de estados local (LDOS - *Local DOS*). A LDOS para uma dada energia  $E$  em um ponto  $\mathbf{r}$  do espaço é definida como [87]:

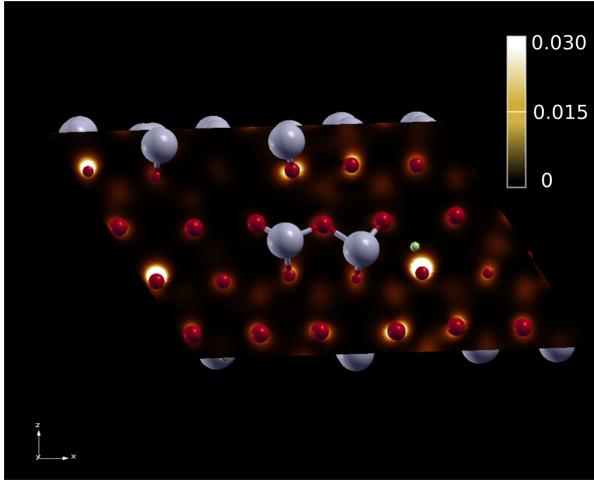
$$g(E, \mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \delta(E - \varepsilon_i) \quad (5.9)$$

sendo  $\psi_i$  e  $\epsilon_i$  os  $i$ -ésimos autoestado e autovalor, respectivamente. A LDOS pode ser integrada em um intervalo de energia, o que nos permite localizar espacialmente os estados associados àquele intervalo de energia.

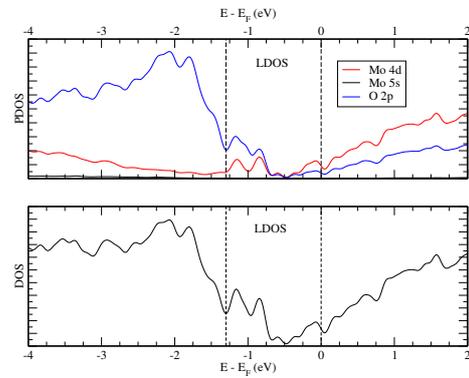
$$g(\mathbf{r}) = \int_{E_1}^{E_2} g(E, \mathbf{r}) dE \quad (5.10)$$

Pela LDOS verificamos que os estados abaixo do nível de Fermi, especialmente os picos em  $-1,15$  e  $-0,85$  eV estão fortemente localizados nos oxigênios vizinhos às vacâncias de molibdênio (figuras 5.11). Em princípio, buracos podem ocupar esses estados, gerando regiões mais positivas e, conseqüentemente, outras mais negativas, o que poderia intensificar a polarização espontânea.

Os estados abaixo  $-1,3$  eV (figura 5.12b) são parte da banda de valência. Na figura 5.12a pode-se observar que esses estados são deslocalizados e devem apresentar alta mobilidade. Além disso, esses estados estão associados a todos os átomos de oxigênio e molibdênio, sendo, provavelmente, parte da hibridização  $d^2sp^3$ , apesar de ser observada uma redução da contribuição dos estados 5s do Mo com o aumento do número de vacâncias.



(a) LDOS plano xz.



(b) PDOS referente aos estados representados na LDOS.

Figura 5.11: Prováveis estados armadilha da estrutura com 15 vacâncias de Mo. Regiões claras apresentam maior LDOS. Pontos verdes representam locais de vacância.

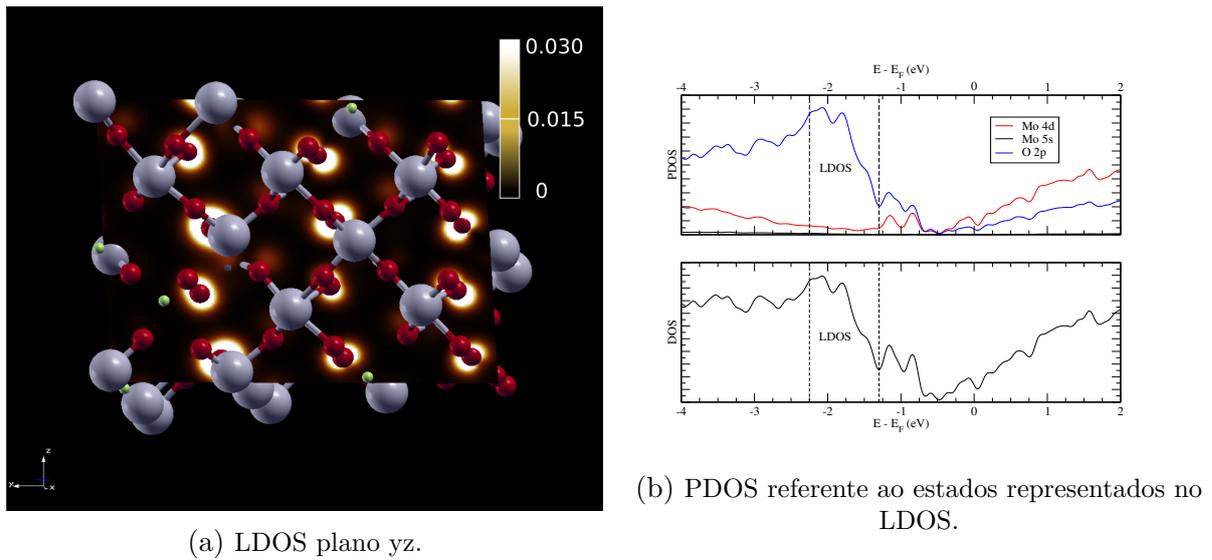


Figura 5.12: Estados abaixo do limiar de mobilidade da banda de valência da estrutura com 15 vacâncias de Mo. Regiões mais claras apresentam maior LDOS. Pontos verdes representam locais de vacância.

## 5.4 Aquecimento

Por meio de dinâmica molecular simulamos o processo de aquecimento do  $\text{MoO}_2$  em três temperaturas 300, 600 e 1000 K. Observamos que em 600 K os átomos de oxigênio vizinhos à duas vacâncias de Mo formam novas ligações com molibdênios próximos, essas novas ligações diferem das ligações do  $\text{MoO}_2$ , medindo 2,3 Å similarmente às ligações do  $\text{MoO}_3$ . Essas novas ligações podem facilitar que os buracos presos em estados associados ao oxigênio escapem, mesmo que a temperatura seja inferior àquela exigida pela energia de ativação  $E_a$ . Com isso, a polarização espontânea e consequentemente o efeito piezoelétrico seriam reduzidos.

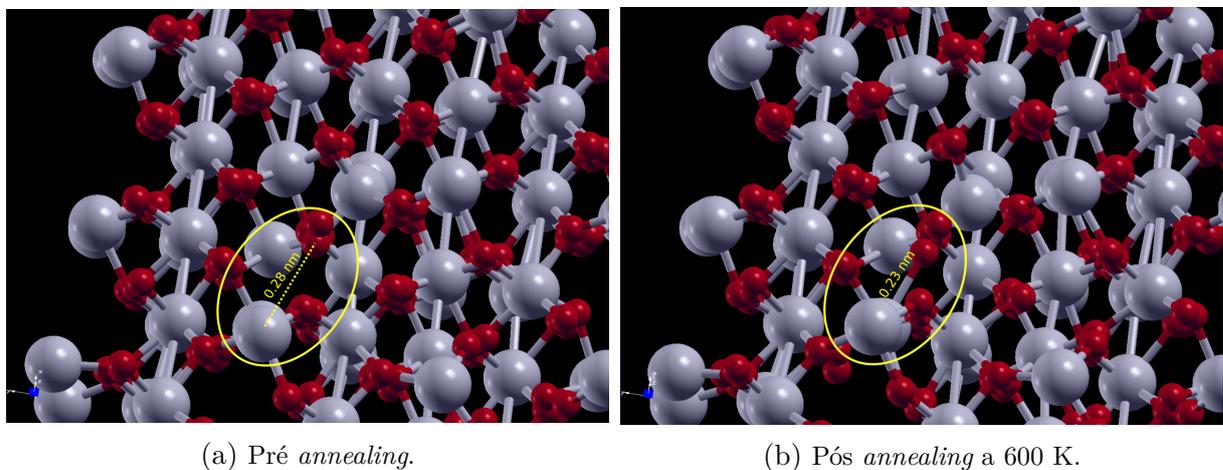


Figura 5.13: Processo de *annealing* a 600 K. Átomos de Mo e O são representados respectivamente por esferas cinzas e vermelhas.

Isso não ocorre quando aquecemos cristal até 300 e 1000 K, a 300 K as ligações não são formadas, enquanto que em 1000 K as ligações são formadas e quebradas. Essa quebra de ligações é esperada, pois, o aquecimento acima de 800 K é uma maneira conhecida de eliminar contaminantes de  $\text{MoO}_3$  em amostras de  $\text{MoO}_2$  [88].

## 5.5 Camadas finas

A fim de analisar efeito de superfície em camadas finas de  $\text{MoO}_2$ , simulamos estruturas de 15 e 30 Å de espessura, sendo o plano (201) a orientação da superfície. Na figura 5.14 é apresentada uma comparação entre as densidades de estados do volume e das camadas finas. A grande diferença está na formação de um pico de estados em -0,2 eV, o qual se torna menos intenso com aumento da espessura da camada.

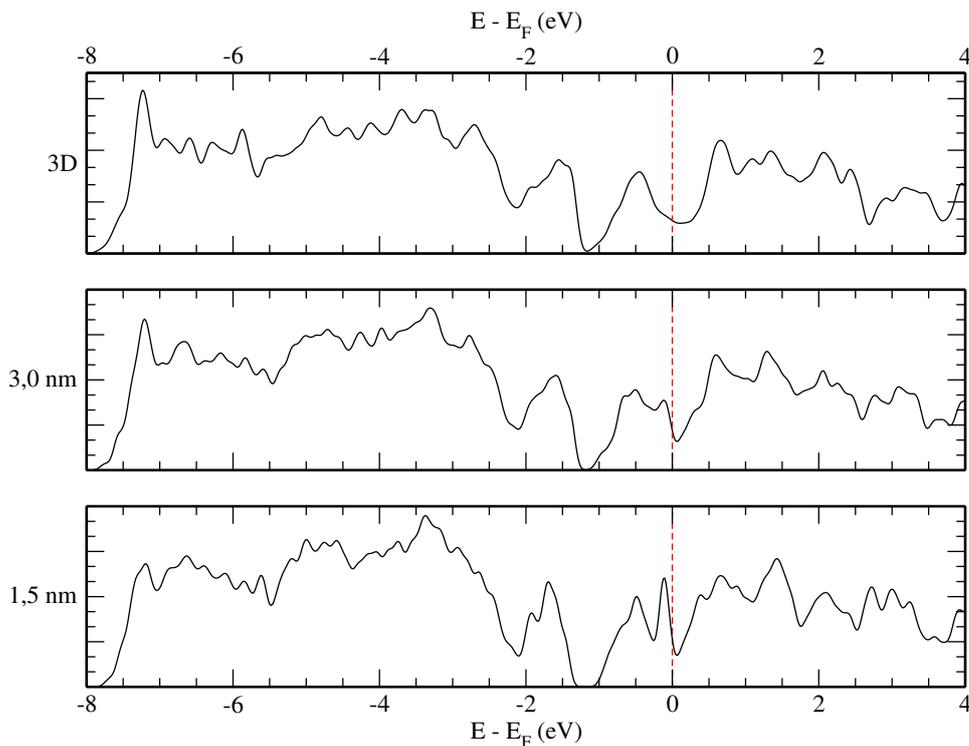


Figura 5.14: Densidade de Estados do volume e de camadas finas de  $\text{MoO}_2$  com duas espessuras: 3,0 e 1,5 nm. Nível de Fermi em 0 eV.

Pela LDOS verificamos que os estados que formam o pico, estão localizados nos átomos de molibdênio da superfície (figura 5.16). Os átomos de Mo da superfícies ligam-se a apenas 3 oxigênios (ao invés dos 6 oxigênios que formam o octaedro), em uma coordenação trigonal piramidal característica da hibridização  $sd^2$ . A contribuição do orbital  $s$  do Mo para estado em -0,2 eV é mostrada pela PDOS na figura 5.17. Na figura 5.15 está representada a estrutura de bandas para a camada com 1,5 nm de espessura.

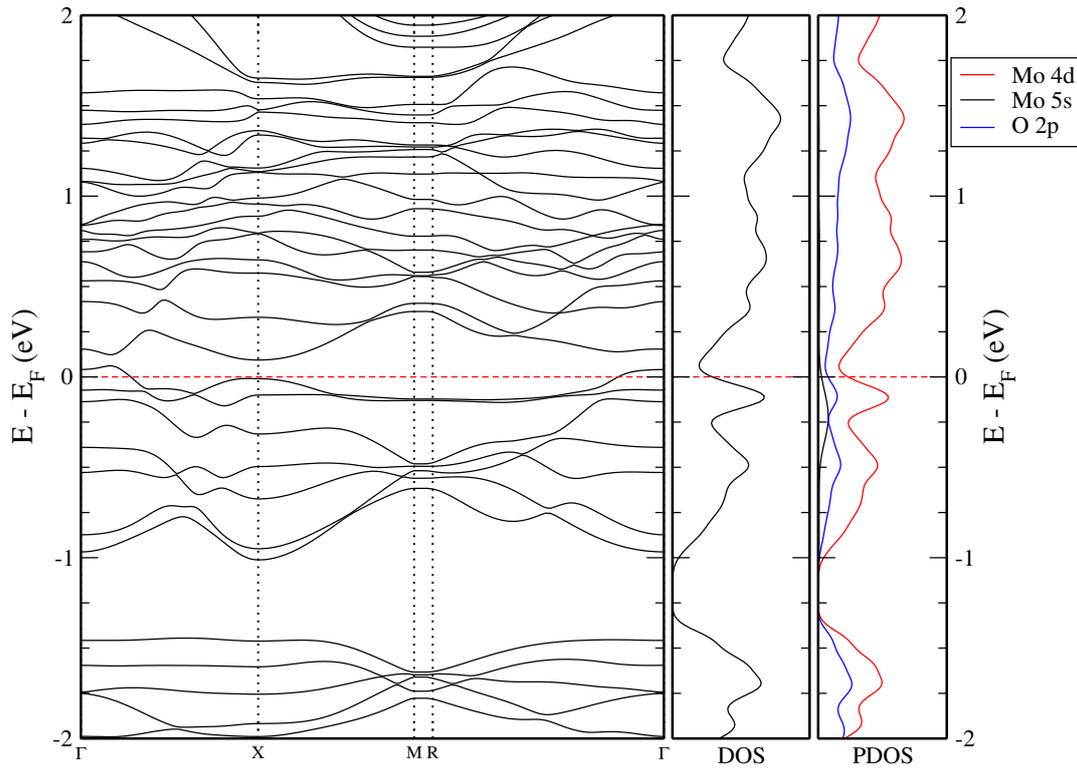
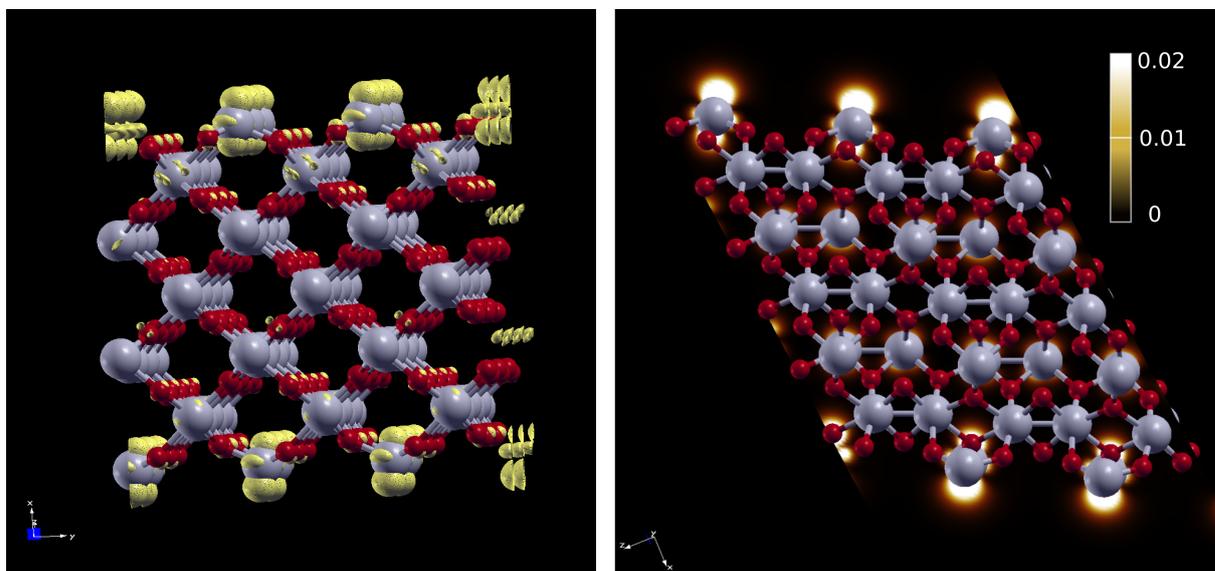


Figura 5.15: Estrutura de bandas e densidade de estados da camada fina de  $\text{MoO}_2$  com 1,5 nm de espessura. Caminho na zona de Brillouin cúbica simples.

Esses estados, que se encontram abaixo do nível de Fermi, podem ser ocupados por buracos, enquanto os elétrons estariam distribuídos no volume do material. Esse efeito é observado ao relaxarmos a camada fina com cargas total positivas (figura 5.18), pois a densidade de carga torna-se neutra na superfície. Nesse caso, a presença de buracos na superfície induziria uma polarização perpendicular ao plano, dando origem ao efeito piezoelétrico fora do plano como foi observado por Apto e colaboradores [1].

A orientação da superfície influencia na posição dos estados de superfície. Na figura 5.19 estão representadas as densidade de estados para três orientações: [201], [001] e [010]. As orientações [201] e [001] não apresentam diferenças, porém, na orientação [010], o pico associado aos estados de superfície do Mo está deslocado para aproximadamente -1 eV.



(a) Isosuperfície,  $g(\mathbf{r}) = 0.02$ , de LDOS da camada de  $15\text{\AA}$  de  $\text{MoO}_2$ . (b) Mapa da densidade local de estados. Locais mais claros apresentam maior LDOS.

Figura 5.16: Densidade Local de Estados da *slab*

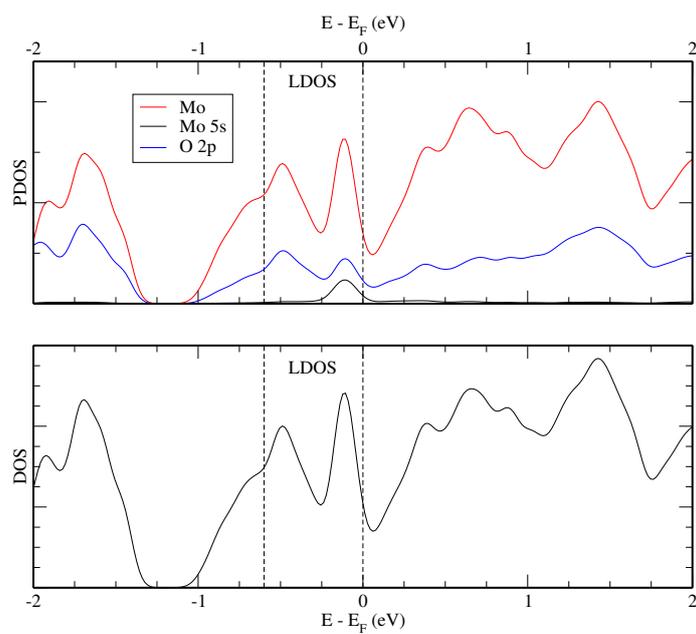


Figura 5.17: Estados representados no LDOS.

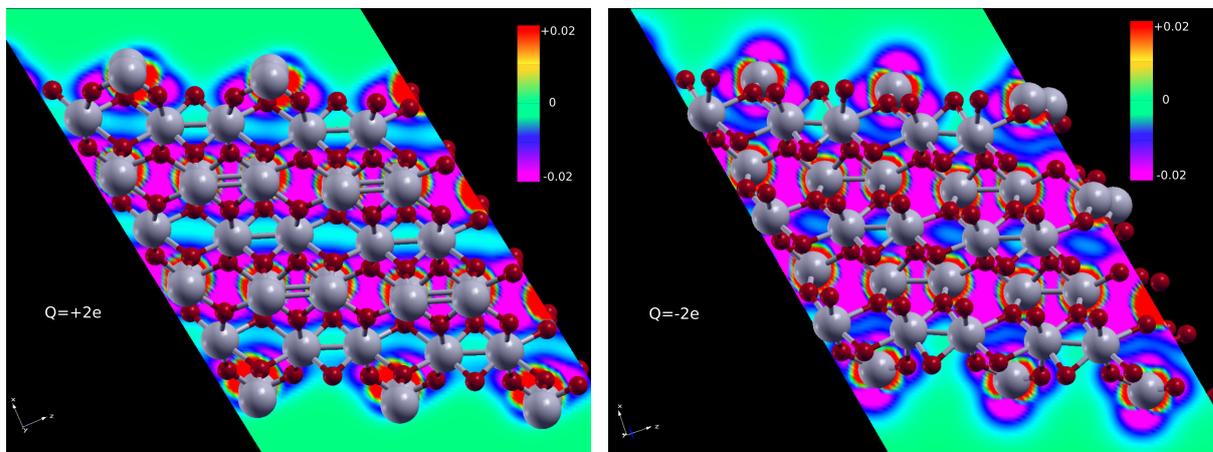
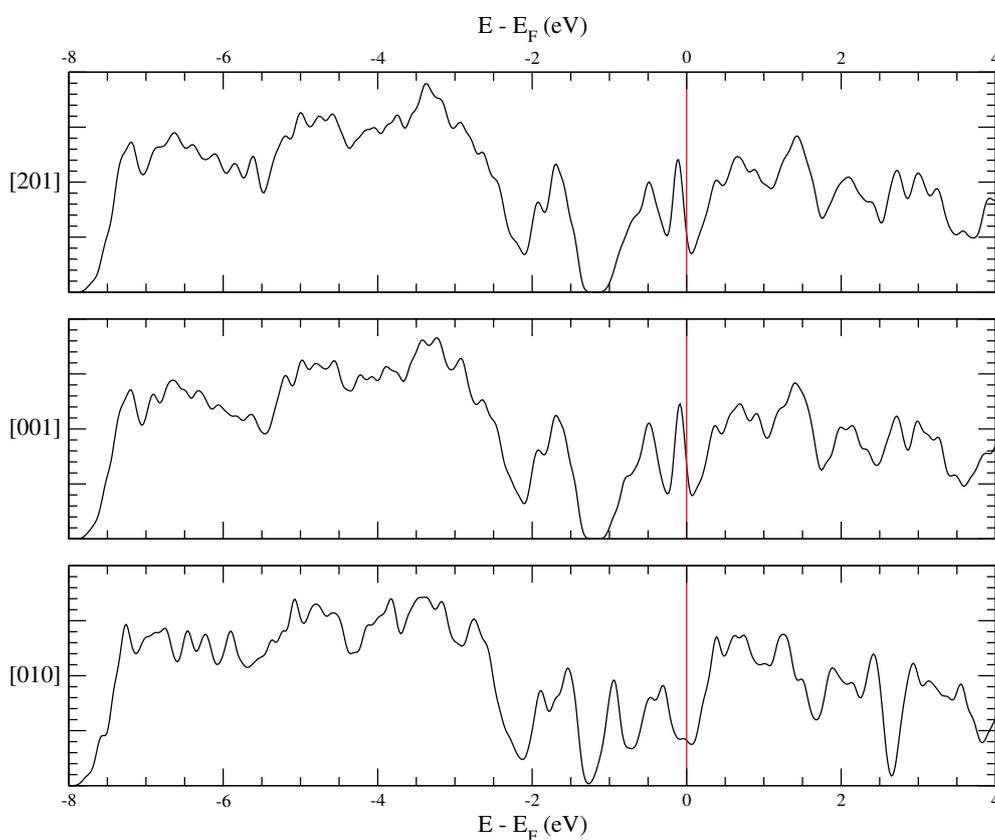
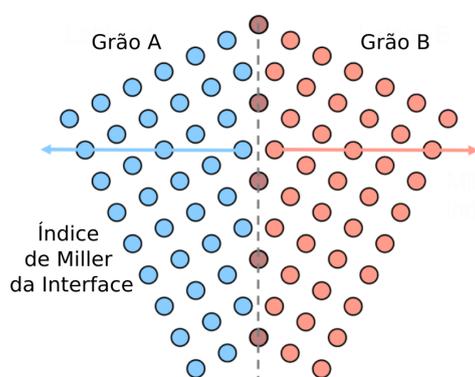
(a) Carga total  $+2e$ .(b) Carga total  $-2e$ .Figura 5.18: Densidade de Carga para camada de  $15\text{\AA}$  de  $\text{MoO}_2$  em  $e/\text{\AA}^3$ .

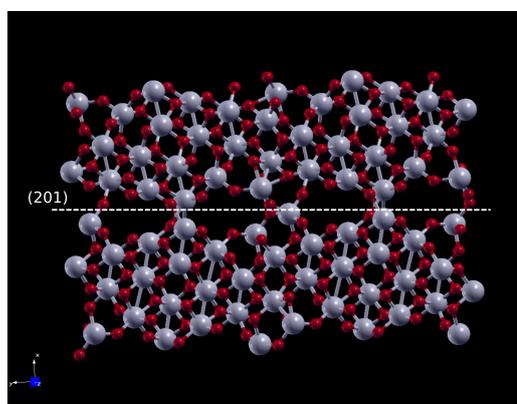
Figura 5.19: Densidade de Estados de camadas finas para diferentes orientações cristalográficas.

## 5.6 Contorno de Grão

A fim de analisar o efeito do contorno de grão na formação do eletreto, modelamos uma interface de grão do tipo *tilt* para o  $\text{MoO}_2$ , nele, a orientação dos grãos difere por uma rotação, cujo eixo não é perpendicular à interface. Esse tipo de contorno de grão é caracterizado pelo plano de interface entre os planos, além da direção de rotação e do ângulo formado entre os grãos [89](veja figura 5.20a). Utilizamos o software aberto AIMSGB [90] para gerar a estrutura com a interface de grão no plano (201), mesmo plano de crescimento das camadas finas em [1], com um ângulo de  $53,13^\circ$  na direção [010] entre os grãos (figura 5.20b).



(a) Modelo de contorno de grão do tipo *tilt*.



(b) Estrutura com contorno de grão. Interface (201), rotação de  $53,13^\circ$  na direção [010].

Figura 5.20: Representação do modelo de contorno de grão.

Analisando a densidade de estados, observamos a formação de novos picos na região entre  $-2$  e  $0$  eV, estando associado a ambos elementos. Ao injetarmos carga na estrutura, verificamos que as cargas acumulam-se preferencialmente nas interfaces de grão (figura 5.22), o que também contribuiria para o aumento do efeito piezoelétrico.

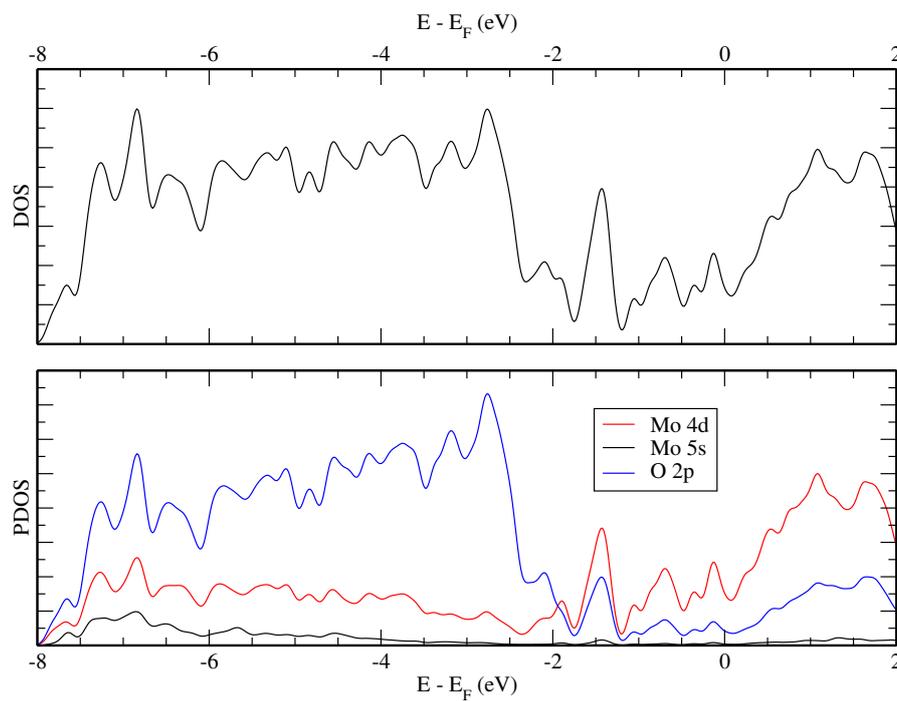
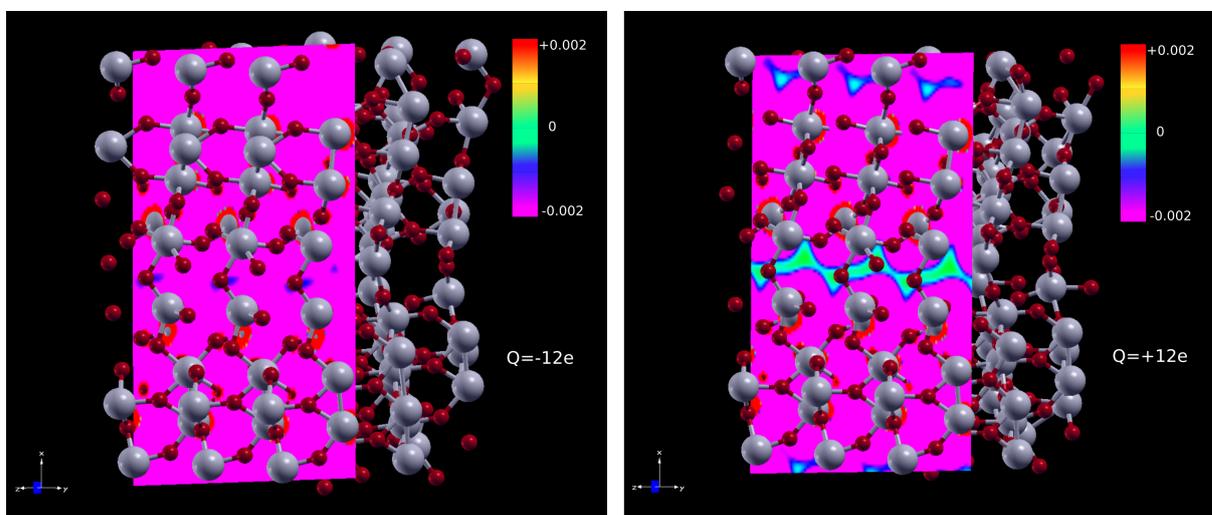


Figura 5.21: Densidade de Estados do contorno de grão



(a) Carga total  $-12e$ .

(b) Carga total  $+12e$ .

Figura 5.22: Densidade de Carga no contorno de grão em  $e/\text{Å}^3$ .

---

---

## CAPÍTULO 6

---

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho analisamos por métodos *ab initio* as possíveis causas do aparente efeito piezoelétrico em camadas finas de  $\text{MoO}_2$ . Gerando estruturas com vacâncias de átomos de ambos elementos, verificamos que as vacâncias quebram a centrossimetria do cristal, o que produz um dipolo elétrico não nulo. Esse dipolo resulta de uma nova distribuição de cargas nas regiões das vacâncias, que produzem dipolos locais. Ao deformarmos o material na direção  $[100]$  observamos que o dipolo pode provocar um efeito piezoelétrico. Entretanto, a constante piezoelétrica que estaria associada ao efeito seria ao menos uma ordem de grandeza menor que a medida por Apte e colaboradores [1].

Por meio de cálculos da densidade de estados, verificamos que a introdução de vacâncias de Mo reduz os estados abaixo do nível de Fermi associados ao Mo, além de aumentar a desordem o que cria estados localizados. Analisando a LDOS para diferentes intervalos de energia, observamos que esses estados são localizados em oxigênios próximos às vacâncias Mo. Esses estados, abaixo do nível de Fermi, poderiam ser ocupados por buracos. Com buracos presos aos átomos de O, esperamos que os dipolos nas vacâncias sejam intensificados, produzindo o efeito piezoelétrico observado.

Por meio de dinâmica molecular, observamos que o processo de aquecimento do material permite que átomos de oxigênio vizinhos à duas vacâncias de Mo formassem ligação química com átomos de Mo próximos. Esse processo deve facilitar o escape dos buracos presos aos oxigênios.

Verificamos, por meio da densidade de estados, que molibdênios na superfície de camadas finas dão origem a estados localizados, aos quais também poderiam ser ocupados por buracos. O acúmulo de cargas na superfície da camada poderia explicar o efeito piezoelétrico fora do plano.

Adicionalmente, fizemos uma análise de propriedades mecânicas do  $\text{MoO}_2$ , comparando-os com resultados da literatura. Calculamos as constantes elásticas para a

simetria  $P2_1/C$ , bem como os módulos de Young, volumétrico e de torção, além da razão de Poisson.

Analisamos também a interface de grão do material e observamos que nas suas fronteiras se acumulam cargas, que poderiam contribuir também para explicar as propriedades piezoelétricas reportadas experimentalmente.

Em conclusão, acreditamos que os resultados das simulações aqui apresentadas contribuíram para eliminar alguns cenários e apresentaram algumas considerações importantes para explicar ao resultados experimentais não óbvios da piezoeletricidade do  $\text{MoO}_2$ .

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Apte, A. *et al.* 2D electrets of ultrathin MoO<sub>2</sub> with apparent piezoelectricity. *Advanced Materials* **32**, 2000006 (2020).
- [2] Spaldin, N. A. A beginner's guide to the modern theory of polarization. *Journal of Solid State Chemistry* **195**, 2–10 (2012). Polar Inorganic Materials: Design Strategies and Functional Properties.
- [3] Rabe, K. M., Dawber, M., Lichtensteiger, C., Ahn, C. H. & Triscone, J.-M. Modern physics of ferroelectrics. In Rabe, K. M., Ahn, C. H. & Triscone, J.-M. (eds.) *Physics of Ferroelectrics*, chap. 1 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2007).
- [4] Lone, I. H. *et al.* Multiferroic abo<sub>3</sub> transition metal oxides: a rare interaction of ferroelectricity and magnetism. *Nanoscale Research Letters* **14**, 142 (2019).
- [5] Kao, K. C. 4 - Ferroelectrics, Piezoelectrics and Pyroelectrics. In Kao, K. C. (ed.) *Dielectric Phenomena in Solids*, 213–282 (Academic Press, San Diego, 2004).
- [6] Kao, K. C. 5 - Electrets. In Kao, K. C. (ed.) *Dielectric Phenomena in Solids*, 283–326 (Academic Press, San Diego, 2004).
- [7] Thyssen, A. *Charge distribution and stability in electret materials*. Ph.D. thesis, DTU Nanotech, Lyngby (2016). URL <https://orbit.dtu.dk/en/publications/charge-distribution-and-stability-in-electret-materials>.
- [8] Seol, D., Kim, B. & Kim, Y. Non-piezoelectric effects in piezoresponse force microscopy. *Current Applied Physics* **17**, 661–674 (2017). Oxide Heterostructure Research in Korea.
- [9] Park, D.-S. *et al.* Induced giant piezoelectricity in centrosymmetric oxides. *Science* **375**, 653–657 (2022).
- [10] Wu, W. *et al.* Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS<sub>2</sub> for energy conversion and piezotronics. *Nature* **514**, 470–474 (2014).

- [11] Deng, W. *et al.* A flexible field-limited ordered ZnO nanorod-based self-powered tactile sensor array for electronic skin. *Nanoscale* **8**, 16302–16306 (2016).
- [12] Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197–200 (2005).
- [13] Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
- [14] Jariwala, D., Sangwan, V. K., Lauhon, L. J., Marks, T. J. & Hersam, M. C. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS Nano* **8**, 1102–1120 (2014). PMID: 24476095.
- [15] Khan, K. *et al.* Recent developments in emerging two-dimensional materials and their applications. *J. Mater. Chem. C* **8**, 387–440 (2020).
- [16] Naidu, K. C. B., Kumar, N. S., Banerjee, P. & Reddy, B. V. S. A review on the origin of nanofibers/nanorods structures and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **32**, 68 (2021).
- [17] Cui, C., Xue, F., Hu, W.-J. & Li, L.-J. Two-dimensional materials with piezoelectric and ferroelectric functionalities. *npj 2D Materials and Applications* **2**, 18 (2018).
- [18] Blonsky, M. N., Zhuang, H. L., Singh, A. K. & Hennig, R. G. Ab initio prediction of piezoelectricity in two-dimensional materials. *ACS Nano* **9**, 9885–9891 (2015).
- [19] Manjón-Sanz, A. M. & Dolgos, M. R. Applications of piezoelectrics: Old and new. *Chemistry of Materials* **30**, 8718–8726 (2018).
- [20] Duerloo, K.-A. N., Ong, M. T. & Reed, E. J. Intrinsic piezoelectricity in two-dimensional materials. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **3**, 2871–2876 (2012).
- [21] Nye, J. F. *Physical Properties of Crystals* (Oxford University Press, Nova Iorque, 1957).
- [22] Alameh, Z., Deng, Q., Liu, L. & Sharma, P. Using electrets to design concurrent magnetoelectricity and piezoelectricity in soft materials. *Journal of Materials Research* **90**, 93–100 (2015).
- [23] da Cunha Rodrigues, G. *et al.* Strong piezoelectricity in single-layer graphene deposited on sio2 grating substrates. *Nature Communications* **6**, 7572 (2015).
- [24] Ben-Dor, L. & Shimony, Y. Crystal structure, magnetic susceptibility and electrical conductivity of pure and NiO-doped MoO<sub>2</sub> and WO<sub>2</sub>. *Materials Research Bulletin* **9**, 837 – 844 (1974).
- [25] Tokarz-Sobieraj, R., Gryboś, R. & Witko, M. Electronic structure of MoO<sub>2</sub>. DFT periodic and cluster model studies. *Applied Catalysis A: General* **391**, 137 – 143 (2011).

- [26] Marion, J. B. & Heald, M. A. Multipole fields. In Marion, J. B. & Heald, M. A. (eds.) *Classical Electromagnetic Radiation*, chap. 2, 43–70 (Academic Press, 1995), 3<sup>a</sup> edn.
- [27] Resta, R. & Vanderbilt, D. Theory of polarization: A modern approach. In Rabe, K. M., Ahn, C. H. & Triscone, J.-M. (eds.) *Physics of Ferroelectrics*, chap. 2 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2007).
- [28] King-Smith, R. D. & Vanderbilt, D. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B* **47**, 1651–1654 (1993).
- [29] Resta, R. Macroscopic electric polarization as a geometric quantum phase. *Europhysics Letters (EPL)* **22**, 133–138 (1993).
- [30] Vanderbilt, D. & King-Smith, R. D. Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. *Phys. Rev. B* **48**, 4442–4455 (1993).
- [31] Wiberg, K. B. & Rablen, P. R. Comparison of atomic charges derived via different procedures. *Journal of Computational Chemistry* **14**, 1504–1518 (1993).
- [32] Yang, J. *An introduction to the theory of piezoelectricity* (Springer Science + Business Media, Inc., 2005).
- [33] Spaldin, N. A. Analogies and differences between ferroelectrics and ferromagnets. In Rabe, K. M., Ahn, C. H. & Triscone, J.-M. (eds.) *Physics of Ferroelectrics*, chap. 5 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2007).
- [34] Kao, K. C. 7 - Electrical Conduction and Photoconduction. In Kao, K. C. (ed.) *Dielectric Phenomena in Solids*, 381–514 (Academic Press, San Diego, 2004).
- [35] Le, T.-H., Oh, Y., Kim, H. & Yoon, H. Exfoliation of 2d materials for energy and environmental applications. *Chemistry – A European Journal* **26**, 6360–6401 (2020).
- [36] Luo, J., Chen, H., Wang, J., Xia, F. & Huang, X. Direct growth of 2D MoO<sub>2</sub> single crystal on SiO<sub>2</sub>/Si substrate by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Materials Chemistry and Physics* **251**, 123166 (2020).
- [37] Kim, I. S. *et al.* Influence of stoichiometry on the optical and electrical properties of chemical vapor deposition derived mos2. *ACS Nano* **8**, 10551–10558 (2014).
- [38] Dai, Y. *et al.* Theoretical insights into strong intrinsic piezoelectricity of blue-phosphorus-like group-iv monochalcogenides. *Nano Research* **15**, 209–216 (2022).
- [39] Fei, R., Li, W., Li, J. & Yang, L. Giant piezoelectricity of monolayer group iv monochalcogenides: Snse, sns, gese, and ges. *Applied Physics Letters* **107**, 173104 (2015).
- [40] Zhou, Y. *et al.* Out-of-plane piezoelectricity and ferroelectricity in layered  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanoflakes. *Nano Letters* **17**, 5508–5513 (2017).

- [41] Kholkin, A., Kiselev, D. & Heredia, A. Piezoresponse force microscopy. In Buschow, K. J. *et al.* (eds.) *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1–8 (Elsevier, Oxford, 2011).
- [42] Kim, Y. J. & Yang, C.-H. Electret formation in transition metal oxides by electrochemical amorphization. *NPG Asia Materials* **12**, 1 (2020).
- [43] Mohammad, A., Stöcker, H., Mehner, E., Hanzig, J. & Meyer, D. C. Field-induced piezoelectricity in SrTiO<sub>3</sub> at room temperature determined by interferometric measurement. *Journal of Applied Physics* **128**, 214101 (2020).
- [44] Li, F. Breaking symmetry for piezoelectricity. *Science* **375**, 618–619 (2022).
- [45] Xi, X. & Chung, D. Dielectric behavior of graphite, with assimilation of the ac permittivity, dc polarization and dc electret. *Carbon* **181**, 246–259 (2021).
- [46] Xi, X. & Chung, D. Role of grain boundaries in the dielectric behavior of graphite. *Carbon* **173**, 1003–1019 (2021).
- [47] Xi, X. & Chung, D. Effects of cold work, stress and temperature on the dielectric behavior of copper. *Materials Chemistry and Physics* **270**, 124793 (2021).
- [48] Yang, W. & Chung, D. D. L. Electret behavior discovered in solder, specifically tin–silver. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **32**, 19145–19156 (2021).
- [49] Zhang, C. *et al.* Recent progress of wearable piezoelectric nanogenerators. *ACS Applied Electronic Materials* **3**, 2449–2467 (2021).
- [50] Wang, Z. L. & Song, J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science* **312**, 242–246 (2006).
- [51] Yuan, H., Lei, T., Qin, Y. & Yang, R. Flexible electronic skins based on piezoelectric nanogenerators and piezotronics. *Nano Energy* **59**, 84–90 (2019).
- [52] Zhao, M.-H., Wang, Z.-L. & Mao, S. X. Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope. *Nano Letters* **4**, 587–590 (2004). URL <https://doi.org/10.1021/nl035198a>.
- [53] Yang, P.-K. *et al.* Skin-inspired electret nanogenerator with self-healing abilities. *Cell Reports Physical Science* **1**, 100185 (2020).
- [54] Yang, P.-K. *et al.* Skin-inspired electret nanogenerator with self-healing abilities. *Cell Reports Physical Science* **1**, 100185 (2020).
- [55] Zhu, J. *et al.* A flexible comb electrode triboelectric–electret nanogenerator with separated microfibers for a self-powered position, motion direction and acceleration tracking sensor. *J. Mater. Chem. A* **6**, 16548–16555 (2018).

- [56] Zhang, L. *et al.* Fiber-based electret nanogenerator with a semisupported structure for wearable electronics. *ACS Applied Materials & Interfaces* **13**, 46840–46847 (2021).
- [57] Wang, X. *et al.* Subatomic deformation driven by vertical piezoelectricity from cds ultrathin films. *Science Advances* **2**, e1600209 (2016).
- [58] Yogeswaran, N. *et al.* Piezoelectric graphene field effect transistor pressure sensors for tactile sensing. *Applied Physics Letters* **113**, 014102 (2018).
- [59] Wu, W., Wen, X. & Wang, Z. L. Taxel-addressable matrix of vertical-nanowire piezotronic transistors for active and adaptive tactile imaging. *Science* **340**, 952–957 (2013).
- [60] Wu, W. *et al.* Piezophototronic effect in single-atomic-layer MoS<sub>2</sub> for strain-gated flexible optoelectronics. *Advanced Materials* **28**, 8463–8468 (2016).
- [61] Wang, H. *et al.* Piezoelectric effect enhanced flexible uv photodetector based on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO heterojunction. *Materials Today Physics* **20**, 100464 (2021).
- [62] Kalantar-zadeh, K. *et al.* Two dimensional and layered transition metal oxides. *Applied Materials Today* **5**, 73 – 89 (2016).
- [63] Gupta, M. K., Lee, J.-H., Lee, K. Y. & Kim, S.-W. Two-dimensional vanadium-doped ZnO nanosheet-based flexible direct current nanogenerator. *ACS Nano* **7**, 8932–8939 (2013). PMID: 24004103.
- [64] Walia, S. *et al.* Transition metal oxides – thermoelectric properties. *Progress in Materials Science* **58**, 1443 – 1489 (2013).
- [65] Goniakowski, J., Finocchi, F. & Noguera, C. Polarity of oxide surfaces and nanostructures. *Reports on Progress in Physics* **71**, 016501 (2007).
- [66] Greiner, M. T., Chai, L., Helander, M. G., Tang, W.-M. & Lu, Z.-H. Transition metal oxide work functions: The influence of cation oxidation state and oxygen vacancies. *Advanced Functional Materials* **22**, 4557–4568 (2012).
- [67] Soler, J. M. *et al.* *User’s Guide: SIESTA 4.1-b4*. SIESTA group, Barcelona (2018). URL <https://departments.icmab.es/leem/siesta/Documentation/Manuals/siesta-4.1-b4.pdf>.
- [68] Troullier, N. & Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, 1993–2006 (1991).
- [69] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- [70] Stoeberl, V. *Estrutura Eletrônica do MoO<sub>2</sub>*. Mestrado em física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2016). URL <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/44438?show=full>.

- [71] Stoeberl, V., Abbate, M., Alves, L., dos Santos, C. & Mossaneck, R. X-ray spectroscopy and electronic structure of MoO<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds* **691**, 138–143 (2017).
- [72] Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
- [73] Haas, P., Tran, F. & Blaha, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Phys. Rev. B* **79**, 085104 (2009).
- [74] Jana, S., Sharma, K. & Samal, P. Assessing the performance of the recent meta-gga density functionals for describing the lattice constants, bulk moduli, and cohesive energies of alkali, alkaline-earth, and transition metals. *The Journal of Chemical Physics* **149**, 164703 (2018).
- [75] Bolzan, A. A., Kennedy, B. J. & Howard, C. J. Neutron powder diffraction study of molybdenum and tungsten dioxides. *Australian Journal of Chemistry* **48**, 1473–1477 (1995).
- [76] Kaiser, F., Schmidt, M., Grin, Y. & Veremchuk, I. Molybdenum oxides moox: Spark-plasma synthesis and thermoelectric properties at elevated temperature. *Chemistry of Materials* **32**, 2025–2035 (2020).
- [77] Giustino, F. *Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions* (OUP Oxford, 2014).
- [78] Wu, Z.-j. *et al.* Crystal structures and elastic properties of superhard Irn<sub>2</sub> and Irn<sub>3</sub> from first principles. *Phys. Rev. B* **76**, 054115 (2007).
- [79] Fu, J. Elastic constants and homogenized moduli of monoclinic structures based on density functional theory. In Yang, G. (ed.) *Density Functional Calculations*, chap. 10 (IntechOpen, Rijeka, 2018).
- [80] Grundmann, M. The principal axes systems for the elastic properties of monoclinic gallia. *Scientific Reports* **10**, 19486 (2020).
- [81] Adachi, K. *et al.* Unusual elasticity of monoclinic  $\beta$  - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics* **124**, 085102 (2018).
- [82] Shang, S., Wang, Y. & Liu, Z.-K. First-principles elastic constants of  $\alpha$ - and  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters* **90**, 101909 (2007).
- [83] Mouhat, F. & Coudert, F. m. c.-X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Phys. Rev. B* **90**, 224104 (2014).
- [84] Born, M. On the stability of crystal lattices. i. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **36**, 160–172 (1940).
- [85] Gaillac, R., Pullumbi, P. & Coudert, F.-X. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors **28**, 275201 (2016).

- [86] Nian, J., Chen, L., Guo, Z. & Liu, W. Computational investigation of the lubrication behaviors of dioxides and disulfides of molybdenum and tungsten in vacuum. *Friction* **5**, 23–31 (2017).
- [87] Yeganegi, E., Lagendijk, A., Mosk, A. P. & Vos, W. L. Local density of optical states in the band gap of a finite one-dimensional photonic crystal. *Phys. Rev. B* **89**, 045123 (2014). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.045123>.
- [88] Scanlon, D. O. *et al.* Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO<sub>3</sub> and MoO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 4636–4645 (2010).
- [89] Capolungo, L. *Atomistic and Continuum Modeling of Nanocrystalline Materials*. Springer Series in Materials Science (Springer US, 2010).
- [90] Cheng, J., Luo, J. & Yang, K. Aimgb: An algorithm and open-source python library to generate periodic grain boundary structures. *Computational Materials Science* **155**, 92–103 (2018).
- [91] Szabo, A. & Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry* (Dover Publications, Inc, Nova Iorque, 1996), 1<sup>a</sup> edn.
- [92] Engel, E. & Dreizler, R. M. *Density Functional Theory* (Springer, Cop, 2011).
- [93] Fitts, D. D. *Principles of quantum mechanics* (Cambridge University Press, 1999).
- [94] Marx, D. & Hutter, J. *Ab Initio Molecular Dynamics* (Cambridge University Press, 2009).
- [95] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [96] Kohn, W. & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [97] Salinas, S. *Introdução a Física Estatística Vol. 09* (EDUSP, São Paulo, 1997).
- [98] Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics* **81**, 511–519 (1984).
- [99] Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* **31**, 1695–1697 (1985).
- [100] Capelle, K. A bird’s-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics* **36**, 1318 – 1343 (2006).
- [101] Tolba, S. A., Gameel, K. M., Ali, B. A., Almossalami, H. A. & Allam, N. K. The DFT+U: Approaches, accuracy, and applications. In Yang, G. (ed.) *Density Functional Calculations*, chap. 1 (IntechOpen, Rijeka, 2018).
- [102] Hamann, D. R., Schlüter, M. & Chiang, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494–1497 (1979).

- 
- [103] Elsgolc, L. *Calculus of Variations*. Dover Books on Mathematics (Dover Publications, 2012).

---



---

# APÊNDICE A

---

## MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Neste apêndice foram utilizados como principais referências os livros de Szabo [91], Giustino [77], e Engel e Dreizler [92]. Esses livros abordam a teoria e os métodos de estrutura eletrônica. Outros livros, assim como artigos científicos, que também foram utilizados são devidamente citados ao longo do texto.

O sistema de unidade atômicas foi adotado nesse capítulo por ser mais conveniente. Nele, as constantes físicas recorrentes na física atômica são tomadas como unidades [91], isto é, a carga fundamental  $e$  é a unidade atômica (u.a.) de carga elétrica; a massa do elétron  $m_e$  é a u.a. de massa; a constante de Planck reduzida  $\hbar$  é a u.a. de ação; e o raio de Bohr  $a_0$  é a u.a. de comprimento. Nesse sistema a unidade de energia adotada é a energia de Hartree  $E_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$  u.a de energia [91].

### A.1 Problema de Muitos Corpos Quânticos

Considerando um sistema formado por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos atômicos, identificados por  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  e  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$  respectivamente, a equação de Schrödinger independente do tempo é dada por [91]:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{A.1})$$

$$\text{com } \hat{H} = \underbrace{-\sum_{\alpha}^M \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\sum_{\alpha, \beta}^M \frac{1}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}}_{\hat{V}_{NN}} - \frac{1}{2} \sum_j^N \nabla_j^2 + \underbrace{\sum_{j, k}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} - \sum_{j, \alpha}^{N, M} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_{\alpha}|}}_{\hat{H}_e} \quad (\text{A.2})$$

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{H}_e \quad (\text{A.3})$$

Na qual denotamos  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  e  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ . Os termo  $\hat{T}_N$  e  $\hat{V}_{NN}$  são os operadores energia cinética dos núcleos e o potencial coulombiano de interação entre os núcleos, respectivamente.  $\hat{H}_e$  é o hamiltoniano eletrônico, o qual contém a energia cinética dos elétrons, a interação coulombiana entre elétrons e a interação coulombiana entre elétrons e núcleos. Resolver essa equação de forma geral é demasiadamente complicado devido a interação eletrônica, somente sistemas simples, como os átomos hidrogenoides, possuem soluções analíticas.

Por outro lado as soluções numéricas exatas para A.1 tornam-se inviáveis para sistemas maiores, pois trata-se de um equação diferencial parcial com  $3(N + M)$  variáveis. Por esse motivo, para estudar tais sistemas, são necessárias aproximações que simplifiquem o problema, mas que mantenham as principais características do sistema em consideração. Para tanto, começaremos buscando soluções para A.1 sob a forma  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\xi(\mathbf{R})$ , isto é,

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\xi(\mathbf{R}) = [\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\xi(\mathbf{R}) + \hat{H}_e\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\xi(\mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\xi(\mathbf{R}) \quad (\text{A.4})$$

Observe que  $\hat{H}_e\psi\xi = \xi\hat{H}_e\psi$ , com isso, se  $\psi$  for tal que

$$\hat{H}_e\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{A.5})$$

A equação A.4 ficará:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\xi(\mathbf{R}) = [\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + E(\mathbf{R})] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\xi(\mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\xi(\mathbf{R}) \quad (\text{A.6})$$

Veja que

$$\hat{T}_N\psi\xi = \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2(\psi\xi) = \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{m_\alpha} [\xi\nabla_\alpha^2\psi + 2\nabla_\alpha\psi \cdot \nabla_\alpha\xi + \psi\nabla_\alpha^2\xi] = \psi\hat{T}_N\xi + \hat{t}\psi\xi$$

A *aproximação de Born-Oppenheimer*(ABO) consiste em assumir  $\hat{T}_N \psi\xi \approx \psi \hat{T}_N \xi$ , isto é, que o termo restante podem ser desprezados. Intuitivamente, isso é justificado observando que a massa dos núcleos é  $\propto 10^3$  vezes maior que a massa do elétron  $m_e$ , portanto  $m_\alpha^{-1} \ll 1$ . Em um tratamento mais formal podemos considerar o termo restante no lado direito uma perturbação [93]. Nesse tratamento, as soluções encontradas pela ABO são as autofunções de ordem zero [93]. Considerando essa aproximação, o termo  $\psi$  pode ser cancelado na equação A.6 que se transforma em

$$[\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + E(\mathbf{R})] \xi(\mathbf{R}) = E \xi(\mathbf{R}) \quad (\text{A.7})$$

O resultado disso é a separação de A.1 em duas equações (A.5 e A.7). As funções  $\psi$  e  $\xi$  são interpretadas como os estados dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Observe que a equação dos elétrons A.5 é dependente das posições atômicas, além disso os autovalores  $E(\mathbf{R})$  de A.5 funcionam como potenciais efetivos para a equação dos núcleos A.7.

Em geral, efeitos quânticos surgem apenas quando o comprimento de onda é maior que as distâncias características do sistema. No caso da matéria condensada, a distância entre dois átomos é maior que  $1\text{\AA}$ , por outro lado, o comprimento de onda do carbono em temperatura ambiente é  $0,42\text{\AA}$  (observe que o carbono é um átomo leve, assim o comprimento de onda da maioria dos outros átomos é ainda menor). Portanto o tratamento quântico dos núcleos atômicos não deve apresentar fenômenos diferentes do tratamento clássico. No tratamento clássico consideramos os núcleos atômicos como partículas pontuais submetidos ao potencial efetivo  $U_{ef}(\mathbf{R}) = V_{NN}(\mathbf{R}) + E(\mathbf{R})$  da equação A.7, essa é a *aproximação clássica dos núcleos*<sup>1</sup>. Na mecânica clássica, dadas condições iniciais para posição e momento, buscamos  $\mathbf{R}(t)$  solução da equação de movimento:

$$m_\alpha \frac{d^2 \mathbf{R}_\alpha}{dt^2} = -\nabla U_{ef}(\mathbf{R}), \quad \alpha = 1, 2, \dots, M \quad (\text{A.8})$$

Dessa forma obtivemos uma metodologia para tratar A.1: primeiro estabelecemos posições iniciais para os núcleos e resolvemos a equação A.5 com as posições atômicas fixadas; com o potencial  $E(\mathbf{R})$  é possível atualizar as posições atômicas de duas maneiras: 1) por meio de dinâmica molecular, na qual a equação A.8 é resolvida numericamente, discretizando o tempo na ordem de femtossegundos em geral [94], 2) por meio de métodos de otimização da estrutura, nos quais o potencial efetivo  $U_{ef}$  é minimizado; com as novas posições atômicas, resolve-se novamente o problema eletrônico A.5 e assim por diante. Para que essa metodologia seja implementada, resta encontrar uma maneira, computacionalmente viável, de resolver a A.5, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) cumpre exatamente esse papel.

### A.1.1 Teorema de Hellmann-Feynman

Para calcular o gradiente de uma função  $f$  em um ponto  $\mathbf{x}$  é necessário conhecer a função em uma vizinhança do ponto  $\mathbf{x}$ . Isso claramente dificultaria o cálculo de  $\nabla E(\mathbf{R})$ , necessário tanto para a otimização, quanto para a dinâmica molecular (equação A.8), já que conhecer  $E$  em torno de  $\mathbf{R}$  implicaria em resolver A.5 para diferentes configurações atômicas. Felizmente, existe um resultado que nos permite calcular o gradiente de  $E$  conhecendo apenas as autofunções de  $\hat{H}$  no ponto  $\mathbf{R}$ .

<sup>1</sup>Um tratamento formal da aproximação clássica dos núcleos pode ser encontrado em Marx e Hutter(2009) [94]

**Teorema A.1.** *Sejam  $\hat{A}(\lambda)$  um operador hermitiano parametrizado por  $\lambda$  e  $|\chi_i(\lambda)\rangle$  o  $i$ -ésimo autovetor de  $\hat{A}(\lambda)$  com autovalor  $a_i(\lambda)$ . Segue que:*

$$\frac{da_i}{d\lambda} = \left\langle \chi_i(\lambda) \left| \frac{d\hat{A}}{d\lambda} \right| \chi_i(\lambda) \right\rangle \quad (\text{A.9})$$

*Demonstração.* A demonstração pode ser encontrada em Dreizler e Engel(2011) [92].  $\square$

Esse resultado, conhecido como *Teorema de Hellmann-Feynman*, permite calcular o gradiente de  $E(\mathbf{R})$  calculando apenas alguns elementos de matriz com as autofunções de  $\hat{H}$ .

## A.2 Fundamentos da Teoria do Funcional de Densidade

A ideia principal da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) surgiu do trabalho de Pierre Hohenberg e Walter Kohn sobre um gás de elétrons interagentes [95], esse trabalho demonstra que as propriedades do gás estão unicamente relacionadas à densidade eletrônica do estado fundamental(DEF), em particular a energia torna-se um funcional da densidade eletrônica. Em seguida, Kohn e Lu Jeu Sham propuseram utilizar um sistema não interagente auxiliar que possuísse o mesmo funcional de energia do sistema de interesse [92, 96], e esse tratamento da DFT é o mais usado atualmente.

Os resultados de Hohenberg, Kohn e Sham foram generalizados para qualquer sistema de partículas idênticas, com estado fundamental degenerado, com spin e para a equação de Dirac (regime relativístico), porém, a ideia principal da DFT é facilmente compreendida considerando o sistema de elétrons com estado fundamental não degenerado, por isso consideraremos esse caso.

Considere um sistema de N elétrons submetidos ao potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})^2$ , nesse caso o hamiltoniano eletrônico fica:

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{A.10})$$

sendo  $\hat{T}$  e  $\hat{W}$  a energia cinética e a interação entre os elétrons, respectivamente. Ambos operadores são chamados de *universais*, pois, são exatamente os mesmos para qualquer sistema de N elétrons interagentes, isto é, a diferença entre dois hamiltoniano eletrônicos  $\hat{H}_e$  se dá apenas pelo potencial externo  $\hat{V}_{ext}$ . Dado um estado eletrônico  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ ,

<sup>2</sup>Em especial, estamos interessados no potencial externo gerado por M núcleos atômicos que forma o problema eletrônico (equação A.5).

definimos a densidade eletrônica desse estado como<sup>3</sup>:

$$n(\mathbf{r}) = \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d^3r_2 d^3r_3 \dots d^3r_n \quad (\text{A.11})$$

O resultado fundamental da DFT é que a DEF determina unicamente o potencial externo e, conseqüentemente, o hamiltoniano  $\hat{H}_e$  (pois o termo  $\hat{T} + \hat{W}$  é universal), dessa forma todas as propriedades do sistema estão unicamente relacionadas ao potencial externo<sup>4</sup>. Isso é expresso no teorema a seguir:

**Teorema A.2.** *A energia do estado fundamental, assim como todas outras propriedades do estado fundamental, são determinadas univocamente pela densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ .*

*Demonstração.* Consideremos dois hamiltonianos diferentes  $\hat{H}_e$  e  $\hat{H}'_e$ , a diferença entre os dois se dá pelo potencial externo,  $\hat{V}_{ext} \neq \hat{V}'_{ext} + \text{constante}$ . Desejamos mostrar que cada hamiltoniano (potencial externo) possui um estado fundamental diferente. Essa demonstração será por redução ao absurdo, na qual supomos que  $\psi_0$  seja o estado fundamental para os dois hamiltonianos. Segue:

$$\begin{aligned} \hat{H}_e \psi_0 &= E_0 \psi_0 \\ \hat{H}'_e \psi_0 &= E'_0 \psi_0 \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Tomando a diferença:

$$[\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] \psi_0 = [E_0 - E'_0] \psi_0 \quad (\text{A.13})$$

Absurdo pois segue que

$$\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} = E_0 - E'_0 = \text{constante} \quad (\text{A.14})$$

Com isso cada hamiltoniano (potencial externo) possui seu próprio estado fundamental. Agora resta verificar que cada estado fundamental tem sua própria DEF, isto é, que não existem dois estados fundamentais com mesma densidade. Novamente, a demonstração se dará por redução absurdo. Suponhamos  $n_0(\mathbf{r})$  densidade dos estados fundamentais  $\psi_0$  e  $\psi'_0$ .

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{W} | \psi_0 \rangle + \int n_0(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{A.15})$$

<sup>3</sup>Veja que a escolha das coordenadas de integração não importa pois os elétrons são idênticos.

<sup>4</sup>Em termos mais precisos: dizemos que temos uma relação única se há uma função bijetora entre os conjuntos dos potenciais externos ( $\hat{H}_e$ ) e das DEF

Como  $\psi_0$  não é o estado fundamental de  $\hat{H}'_e$ , o princípio variacional garante<sup>5</sup>

$$E'_0 < \langle \psi_0 | \hat{H}' | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{W} | \psi_0 \rangle + \int n_0(\mathbf{r}) V'_{ext}(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{A.16})$$

Logo,

$$E'_0 - E_0 < \int n_0(\mathbf{r}) [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V_{ext}(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{A.17})$$

Como  $\psi'_0$  é o estado fundamental de  $\hat{H}'$ , segue

$$E'_0 = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{W} | \psi_0 \rangle + \int n_0(\mathbf{r}) V'_{ext}(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{A.18})$$

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi'_0 | \hat{T} + \hat{W} | \psi'_0 \rangle + \int n_0(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{A.19})$$

Consequentemente,

$$E'_0 - E_0 > \int n_0(\mathbf{r}) [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V_{ext}(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{A.20})$$

As inequações A.17 e A.20 se contradizem, portanto, não existem dois estados fundamentais com a mesma densidade eletrônica. Conclui-se que cada hamiltoniano está determinado por seu estado fundamental, que por sua vez está unicamente determinado por sua densidade eletrônica, portanto cada hamiltoniano é unicamente determinado pela densidade de seu estado fundamental.  $\square$

Esse teorema garante que todas características do sistema são unicamente determinados pela densidade eletrônica do estado fundamental, isto é, em princípio seria possível calcular qualquer propriedade  $F$  do sistema por meio da DEF por um funcional  $F[n]$ , porém tais funcionais são desconhecidos. Em alguns caso esse funcional é conhecido implicitamente, o que significa que conhecemos a relação com o estado fundamental  $F[\psi_0]$ , mas a relação entre  $\psi_0 = \psi_0[n]$  é desconhecida [92]. Além disso, desconhecemos a DEF, e para encontrá-la seria necessário resolver a equação de A.5. Para esse problema o DFT nos dá uma solução melhor, energia do estado fundamental é um funcional  $E_0 = E_0[n]$ , pelo princípio variacional segue que a DEF minimiza o funcional  $E_0[n]$ , sendo então possível encontrar a DEF sem resolver a equação A.5. A principal dificuldade é que para elétrons interagentes o funcional  $E_0[n]$  é conhecido apenas implicitamente, isto é, em termos da função de onda, não da densidade eletrônica.

<sup>5</sup>Lembre-se que estamos considerando o estado fundamental não degenerado.

### A.3 Esquema de Kohn-Sham

Walter Kohn e Lu Jeu Sham propuseram um esquema para aplicar a DFT [92,96]. Basicamente, nesse esquema considera-se um sistema de elétrons não interagentes que tenha a mesma densidade de estado fundamental. Nesse sistema o funcional de energia será dado por:

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{Ext} + \hat{V}_H | \Phi[n] \rangle + E_{xc}[n] \\ &= \sum_i -\frac{1}{2} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d^3r + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n] \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

$\Phi$  e  $\{\phi_j\}$  são chamados de função de onda e orbitais de Kohn-Sham (KS). O funcional  $E_{xc}[n]$  é chamado de energia de *troca e correlação*, e pode ser compreendido como o erro intrínseco ao tratar um sistema de elétrons como não interagentes. A forma exata desse funcional é desconhecida, por isso são aplicadas aproximações as quais definem a precisão do método (veja o apêndice B). Buscando os extremos do funcional A.21 obtém-se as *equações de Kohn-Sham* (dedução encontra-se no apêndice D):

$$\hat{H}^{KS} \phi'_i(\mathbf{r}) = [\hat{T} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})] \phi'_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi'_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{A.22})$$

A solução de menor energia de Kohn-Sham determina a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema A.21. As equações A.22, apesar da similaridade, não são problemas de autovalor como a equação de Schrödinger, pois os potenciais de Hartree  $V_H$  e troca e correlação  $V_{xc}$  são determinados pela densidade eletrônica do sistema:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r', \quad V_{xc} = \frac{dE_{xc}}{dn} \quad (\text{A.23})$$

Para encontrar solução desse sistema de equações é utilizado o método de *ciclo auto-consistente* (SCF - *Self Consistent Field*), esse ciclo é processo iterativo no qual se inicia com um densidade eletrônica teste  $n_0$ ; com ela são calculados os potenciais (ou hamiltoniano  $\hat{H}_0$ ); as equações de KS são resolvidas com os potenciais calculados com os orbitais teste utilizado métodos de diagonalização usuais, assim obtêm-se  $\phi_i^k$ ; no  $k$ -ésimo ciclo, os orbitais do ciclo anterior  $\phi_i^{k-1}$  de menor  $\epsilon_i$  são utilizados para calcular a nova densidade  $n_k$ ; com os os novos potenciais as equações de KS são resolvidas novamente para obter novos orbitais  $\phi_i^k$ . Esse processo é realizado até que a densidade do estado fundamental e os potenciais atinjam o critério de convergência A.24. Esse fluxograma está esquematizado na figura A.1.

$$|n_{k+1} - n_k| < \delta_n \quad |\hat{H}_{k+1}^{KS} - \hat{H}_k^{KS}| < \delta_H \quad (\text{A.24})$$

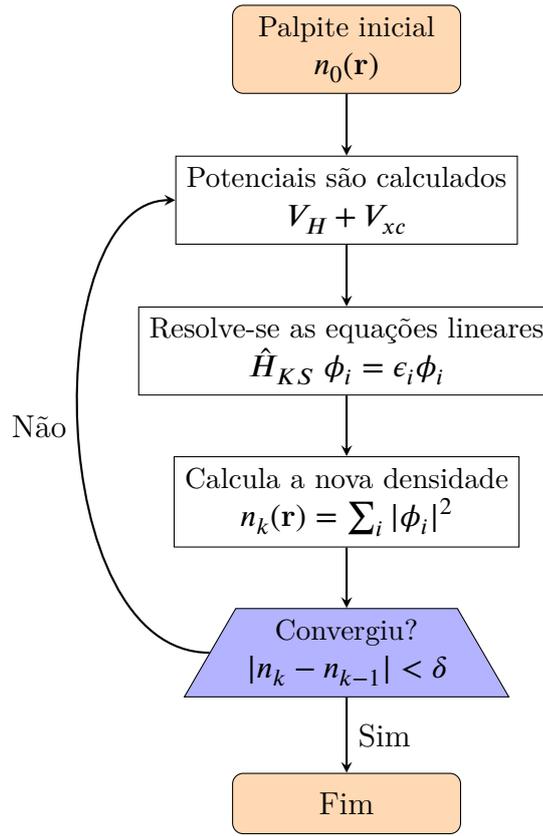


Figura A.1: Fluxograma simplificado do método auto-consistente

Não existem garantias da convergência de  $n_k$  e  $\hat{H}_k$ , na verdade, em várias circunstâncias não convergem, porém, caso sejam convergentes, então  $\phi_i^k$  converge para solução de A.22.

A grande simplificação obtida pelo SCF é que em cada passo do ciclo precisamos apenas resolver um problema de autovalor. Para tanto, é estabelecido uma base *finita* de funções, digamos  $\{\beta_1(\mathbf{r}), \beta_2(\mathbf{r}), \dots, \beta_p(\mathbf{r})\}$ . Bases formadas por ondas planas, funções gaussianas e orbitais atômicos são as principais opções. Dada uma base, os orbitais de KS podem ser escritos como combinações lineares da base:

$$\phi_i'(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^p c_{im} \beta_m(\mathbf{r}) \quad (\text{A.25})$$

Levando isso na equação A.22 segue:

$$\sum_{m=1}^p c_{im} \hat{H}^{KS} \beta_m(\mathbf{r}) = \epsilon_i \sum_{m=1}^p c_{im} \beta_m(\mathbf{r}) \quad (\text{A.26})$$

Multiplicando por  $\beta_n^*(\mathbf{r})$  e integrando temos

$$\sum_{m=1}^p c_{im} \underbrace{\int \beta_n^*(\mathbf{r}) \hat{H}^{KS} \beta_m(\mathbf{r}) d^3r}_{H_{nm}} = \epsilon_i \sum_{m=1}^p c_{im} \underbrace{\int \beta_n^*(\mathbf{r}) \beta_m(\mathbf{r}) d^3r}_{S_{nm}} \quad (\text{A.27})$$

Definindo as matrizes hamiltoniana e de sobreposição,  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{S}$  respectivamente, obtemos problema de autovalor de matrizes:

$$\sum_{m=1}^p c_{im} [H_{nm} - \epsilon_i S_{nm}] = 0 \Leftrightarrow \det(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) = 0 \quad (\text{A.28})$$

Fica clara a importância da base na aplicação da DFT. Evidentemente, a base precisa representar bem os estados (eq. A.25), mas, além disso, a base influencia diretamente o custo computacional. Primeiro, observe que o número de elementos  $H_{ij}$  e  $S_{ij}$ , que são calculadas por uma integração em todo espaço, cresce com o quadrado do tamanho da base; além disso, a solução do problema de autovalor para *matrizes esparsas*<sup>6</sup> é computacionalmente menos custosa, pois existem algoritmos otimizados para tais matrizes.

Por esses motivos, torna-se interessante o uso de bases locais, isto é, bases formadas por funções que sejam não nulas apenas em uma região do espaço, como os orbitais atômicos e as funções gaussianas centradas nos núcleos. Isso reduz drasticamente os custos computacionais, porém apresenta uma dificuldade: comumente é desejável melhorar a representação dos estados expandindo a base (eq. A.25), o que não é tão simples nas bases locais. Quando é utilizada uma base de ondas planas a melhora na representação é mais direta, bastando adicionar ondas planas de maior energia até a representação estar adequada. Essa é a grande vantagem da base de ondas planas, contudo, quando estamos interessados em sistemas grandes, com centenas ou milhares de átomos, torna-se necessário o uso de bases locais.

## A.4 Otimização da Estrutura e Dinâmica Molecular

Como discutido anteriormente, a partir da aproximação de BO, é possível tratar os núcleos classicamente. Nesse método, o primeiro passo para estudar um sistema é encontrar sua configuração de equilíbrio, isto é, sua configuração de menor energia potencial. Dado que os núcleos estão submetidos ao potencial  $U_{ef}(\mathbf{R})$ , a determinação da configuração de equilíbrio é um problema de otimização, em que se busca o mínimo de  $U_{ef}$ .

<sup>6</sup>Matrizes com muitos elementos nulos.

Por sua vez, a dinâmica molecular *ab initio* (AIMD) é um método para simular sistemas com muitos corpos em temperaturas superiores à 0 K. Dadas as condições iniciais de posição e velocidade dos núcleos, buscamos soluções para a equação de movimento A.8. Essas soluções são obtidas numericamente, discretizando o tempo em intervalos  $\delta t$  da ordem de femtossegundos. Na inicialização, estabelecemos as coordenadas iniciais dos núcleos de acordo com o sistema em interesse, enquanto que as velocidades são escolhidas por meio da distribuição de Maxwell-Boltzmann [97]:

$$f(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 \exp\left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (\text{A.29})$$

## A.5 Termostato de Nosé-Hoover

O teorema da equipartição da energia estabelece que a temperatura de um sistema com  $M$  núcleos será [97]:

$$T(t) = \sum_{\alpha}^M \frac{m_{\alpha} v_{\alpha}^2(t)}{3k_B} \quad (\text{A.30})$$

As soluções de A.8 não mantêm a  $T(t)$  constante durante a simulação, por isso, a fim de simular sistema em um *ensemble* com temperatura constante, são empregados técnicas conhecidas como "termostatos", nas quais as velocidades são ajustadas a cada passo com o intuito de controlar a temperatura.

O termostato de Nosé-Hoover<sup>7</sup> é amplamente utilizado, nele é introduzido um termo de fricção  $\zeta(t)$  na A.8: [98, 99]

$$m_{\alpha} \frac{d^2 \mathbf{R}_{\alpha}}{dt^2} = -\nabla U_{ef}(\mathbf{R}) - \zeta(t) \mathbf{v}_{\alpha}(t), \quad \alpha = 1, 2, \dots, M \quad (\text{A.31})$$

com  $\zeta(t)$  dado por:

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{2Q} \left[ \sum_{\alpha}^M m_{\alpha} v_{\alpha}^2(t) - 3Mk_B T_{\text{alvo}} \right] = \frac{3Mk_B}{2Q} [T(t) - T_{\text{alvo}}] \quad (\text{A.32})$$

sendo  $T_{\text{alvo}}$  a temperatura do banho térmico que estamos simulando. Se  $\zeta(t)$  for positivo em A.31, o segundo termo à direita será dissipativo reduzindo a velocidade dos núcleos; se  $\zeta(t)$  for negativo o termo aumentará a velocidade dos núcleos. A equação A.32 faz com que  $\zeta(t)$  cresça quando  $T(t) > T_{\text{alvo}}$  e decresça quando  $T(t) < T_{\text{alvo}}$ , com a taxa de crescimento/decrescimento sendo proporcional à diferença  $T(t) - T_{\text{alvo}}$ . Essa técnica provoca em  $T(t)$  uma oscilação amortecida em torno de  $T_{\text{alvo}}$ . A constante  $Q$  define o

<sup>7</sup>Um tratamento formal e detalhado, utilizando o formalismo hamiltoniano da mecânica clássica, pode ser encontrado em Nosé [98]

---

quão grande será a "inércia térmica", ou seja, o quão lentamente o sistema responde à diferença de temperatura.

---



---

## APÊNDICE B

---

# APROXIMAÇÕES PARA A ENERGIA DE TROCA E CORRELAÇÃO

Um dos problemas mais importantes para a DFT é como obter boas aproximações para o funcional de troca e correlação, pois são elas que permitiram o DFT ser uma teoria com grande aplicação aos problema de muitos corpos quânticos. É intuitivo fazer a decomposição  $E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]$ , em que o primeiro refere-se a energia de troca e o segundo a energia devido a correlação. É natural supor que  $E_x[n]$  seja dado pelo valor esperado do operador de troca  $\hat{K}$  com os orbitais de Kohn-Sham [100]:

$$E_x[\phi] = \sum_{ij} \langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_i \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}')\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' d^3r \quad (\text{B.1})$$

Apesar dessa energia ser conhecida ela não está explicitamente relacionada com a densidade eletrônica. Observe que este funcional está definido em termos dos orbitais, que por sua vez são definidos pela densidade eletrônica, o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn garante isso. No caso da energia de troca e correlação o problema é ainda maior, pois não conhecemos  $E_c$  em termos da densidade nem em termos dos orbitais. Por esse motivo, são utilizadas diferentes tipos de aproximações para tais funcionais. Historicamente, a aproximação local da densidade (LDA) é muito importante, nela a energia de troca e correlação de um sistema é localmente aproximada por um gás homogêneo de elétrons(GHE) [77, 100]:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int_{\Omega} \frac{E_{xc}^{GHE}(n(\mathbf{r}))}{\Omega} d^3r \quad (\text{B.2})$$

Na qual,  $\Omega$  e  $E_{xc}^{GHE}(n(\mathbf{r}))$  são o volume da sistema e a energia de troca e corre-

lação do GHE para uma dada densidade eletrônica, respectivamente. Essa aproximação é completamente de primeiros princípios e apresenta seus melhores resultados para metais alcalinos e alcalinos terrosos [92].

Atualmente, a aproximação generalizada do gradiente (GGA) é a mais utilizada. Algumas aproximações que adicionam à  $E_{xc}^{LDA}$  um termo proporcional a  $|\nabla n(\mathbf{r})|^2$ , sendo conhecidas como Aproximações de Expansão em Gradiente. Estas aproximações serviram de base para outras aproximações mais gerais, conhecidas como GGA, nas quais a energia de troca e correlação é dada por [77, 100]:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3r \quad (\text{B.3})$$

Na qual a função  $f$  é, em princípio, desconhecida. Diferentes aproximações GGA adotam funções  $f$  distintas, dando origem a energia de troca e correlação diferentes. Essa escolha da função  $f$  torna o DFT menos *ab initio* e mais empírico.

## B.1 Aproximação LDA+U

A precisão das implementações do DFT dependem fortemente da qualidade da aproximação de troca e correlação, então é natural que sistemas nos quais esses fenômenos são mais importante não sejam fielmente representados pelas implementações do DFT.

Esse é um problema especial para metais raros e de transição, o que fica claro quando analisamos a aproximação LDA, pois, nela, a densidade eletrônica é mais deslocalizada devido à aproximação por um GHE. Porém, os metais raros e de transição possuem camadas de valência  $d$  e  $f$ , que são mais localizada nos átomos [92, 101]. O mesmo problema ocorre para as aproximações GGA.

Para corrigir esse problema são utilizados métodos DFT+U nos quais os orbitais  $d$  e  $f$  recebem um funcional de troca e correlação próprio inspirado no modelo de Hubbard [101] para sistemas fortemente correlacionados:

$$E_{LDA+U}[\rho(r)] = \sum_l \left[ \frac{U^l}{2} \sum_{m,\sigma \neq m',\sigma'} n_m^{l\sigma} n_{m'}^{l\sigma'} - \frac{U^l}{2} n^l (n^l - 1) \right] \quad (\text{B.4})$$

Sendo  $n_m^{l\sigma}$  a ocupação do orbital localizado calculado pela projeção dos orbitais de KS na base:

$$n_{m,m'}^{l\sigma} = \sum_{k,v} f_{kv}^\sigma \langle \Psi_{kv}^\sigma | \phi_{m'}^l \rangle \langle \phi_m^l | \Psi_{kv}^\sigma \rangle \quad (\text{B.5})$$

Na qual  $f_{kv}^\sigma$  é ocupação do orbital de KS definida pela distribuição de Fermi-Dirac. Com essa formulação, a ocupação parcial dos orbitais localizados é penalizada, tornando os elétrons mais localizados nos átomos [92, 101].

---



---

# APÊNDICE C

---

## PSEUDOPOTENCIAIS

Os pseudopotenciais foram introduzidos nos métodos de estrutura eletrônica com o objetivo de simplificar os cálculos, removendo deles a necessidade de considerar os átomos das camadas internas, chamados de elétrons do núcleo. Essa simplificação é justificada pelo fato de que os elétrons do núcleo contribuem pouco para ligações químicas e nas propriedades eletrônicas em geral. Além disso, esses elétrons blindam o núcleo, o que faz os elétrons de valência experienciarem menor atração. Então, não se pode simplesmente descartar os elétrons do núcleo e considerar o potencial coulombiano gerado pelo núcleo para os elétrons de valência, é necessário considerar um potencial efetivo.

Tendo isso em vista, desejamos substituir o potencial coulombiano por um efetivo, de forma que possamos considerar apenas os elétrons de valência. Existem diversos métodos para se gerar pseudopotenciais, e atualmente são bastante utilizados pseudopotenciais ditos de norma conservada, que foram introduzidos por Hamann e colaboradores [102]; esses pseudopotenciais são obtidos por meio das pseudofunções de onda utilizando a equação radial de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_{ps}}{dr^2}(r) + \left[ V_{ps,l}(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_{ps}(r) = E_{ps} u_{ps}(r) \quad (\text{C.1})$$

dependendo da aplicação esta equação pode ser substituída pela equação de Kohn-Sham (A.22) ou pela equação de Dirac. A equação radial é obtida para potenciais centrais fazendo  $\psi(\mathbf{r}) = \mathbf{R}(r)Y(\theta, \phi)$  na equação 3D e depois  $u(r) = r\mathbf{R}(r)$ . Invertendo a equação C.1 para o potencial [68]:

$$V_{ps,l}(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{u_{ps}(r)} \frac{d^2 u_{ps}}{dr^2}(r) + \left[ E_{ps} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \quad (\text{C.2})$$

As pseudofunções  $u_{ps}$  por sua vez são construídas com as autofunções  $u_{ae}$  da equação radial considerando todos os elétrons (por isso chamados de *all electrons*), para isso a equação C.1 é resolvida numericamente. Isso é feito de modo que as pseudofunções de onda possuam 4 propriedades [68]:

- 1- Os autovalores reais e pseudos referentes aos mesmos níveis eletrônicos devem ser iguais, isto é,  $E_{ae}^{nl} = E_{ps}^{nl}$
- 2- As pseudofunções de onda não devem se anular fora da origem. Na origem  $u_{ps}(0) = 0$ .
- 3- As autofunções reais e pseudos devem ser iguais a partir de um raio de corte  $r_c$ , ou seja,

$$u_{ae}(r) = u_{ps}(r), \quad \forall \quad r \geq r_c$$

- 4- A carga contida na esfera de raio  $r_c$  em torno do núcleo deve possuir a mesma densidade de carga elétrica para as funções reais e para as pseudos, então

$$\int_0^{r_c} |u_{ae}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |u_{ps}(r)|^2 dr$$

Existem diferentes métodos que atendem estas condições, em geral eles diferem na proposta de pseudofunção para  $r < r_c$ . A condição 4 é conhecida com norma conservada. Se as condições 1, 2 e 3 são cumpridas, então:

$$\frac{d}{dr} \left[ \ln u_{ae}(r) \right] = \frac{d}{dr} \left[ \ln u_{ps}(r) \right], \quad \forall \quad r \geq r_c$$

já a condição 4 pode ser relacionada a derivada logarítmica da energia:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \ln u(r, E) \right]_{\substack{r=r_c \\ E=E_1}} = \frac{1}{[u(r_c, E_1)]^2} \int_0^{r_c} [u(r, E_1)]^2 dr \quad (\text{C.3})$$

Os pseudopotenciais são úteis apenas se formem capazes de reproduzir resultados exatos (calculados com todos os elétrons) em diferentes ambientes, isto é, em diferentes ligações químicas e diferentes estados excitados. Este é o critério fundamental para decidir se um pseudopotencial é aceitável ou não.

Primeiro se gera um pseudopotencial; então se resolve sistemas simples utilizando o pseudopotencial e o cálculo com todos os elétrons; daí compara-se os resultados para as energias. O programa *ATOM*, o qual implementa diversos métodos de gerar pseudopotencial, recomenda que a diferença entre os cálculos de energia com e sem pseudopotenciais sejam menores que  $13 \text{ meV}$ . Caso este critério de convergência não seja atendido, é possível melhorar o pseudopotencial reduzindo o raio de corte, ou aumentando o número de elétrons de valência.

---



---

## APÊNDICE D

---

### EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Para obter as equações de KS buscamos extremos para o funcional:

$$\begin{aligned}
 E[n] &= \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{Ext} + \hat{V}_H | \Phi[n] \rangle + E_{xc}[n] \\
 &= \sum_i -\frac{1}{2} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d^3r + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n]
 \end{aligned} \tag{D.1}$$

Com  $\Phi$  e  $\{\phi_j\}$  sendo a função de onda e os orbitais de Kohn-Sham (KS) respectivamente. Em D.1 o termo  $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H \rangle$  é a energia de Hartree para um sistema de  $N$  elétrons. O potencial de Hartree  $\hat{V}_H$  atribui uma interação por campo médio entre os elétrons. Já o termo  $E_{xc}[n]$ , chamado de energia de troca e correlação, é a diferença de energia entre o sistema de Hartree e o interagente (sistema que desejamos estudar). Essa energia é puramente quântica no sentido de que não existe qualquer paralelo com a mecânica clássica. A fórmula exata desse funcional é desconhecida, sendo necessário utilizar aproximações (ver apêndice B). Supondo que o funcional  $E_{xc}[n]$  desejamos minimizar  $E[n]$ . Os orbitais de KS são ortonormais, com isso a densidade eletrônica, em função dos orbitais de KS, é dada por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \tag{D.2}$$

A ortonormalidade dos orbitais de KS estabelece um vínculo para a minimização de  $E[n]$ :

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{D.3}$$

Simplificaremos a notação com  $\phi = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N)$ . Para resolver isso utilizamos o método de *Multiplicadores de Lagrange*. Esse método nos permite encontrar

os extremos de uma função ou um funcional com vínculo [77, 92, 103]. Nele buscamos constantes  $\lambda_{ij}$  (chamadas de multiplicadores) e o extremo  $\phi$  que minimizem a função lagrangiana:

$$\mathcal{L}[\phi] = E[\phi] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (\text{D.4})$$

No extremo  $\phi$ , a diferencial da lagrangiana deve ser nula:

$$d\mathcal{L}[\delta\phi] = \mathcal{L}[\phi + \delta\phi] - \mathcal{L}[\phi] = 0 \quad (\text{D.5})$$

Calculando a diferencial de  $E[\Phi]$  primeiro (omitindo a variável  $\mathbf{r}$  quando possível):

$$\begin{aligned} dE[\delta\phi] = E_{xc}[\phi + \delta\phi] &+ \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \int \phi_i^* \nabla^2 (\phi_i + \delta\phi_i) d^3r + \int \phi_i^* V_{ext} (\phi_i + \delta\phi_i) d^3r \right. \\ &+ \left. \sum_{j=1}^N \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') (\phi_j(\mathbf{r}') + \delta\phi_j(\mathbf{r}')) \phi_i^*(\mathbf{r}) (\phi_i(\mathbf{r}) + \delta\phi_i(\mathbf{r}))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \right] \\ - E_{xc}[\phi] &- \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d^3r + \int \phi_i^* V_{ext} \phi_i d^3r \right. \\ &+ \left. \sum_{j=1}^N \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \right] \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

Logo, ignorando de segunda ordem  $\delta\phi_i \delta\phi_j$ , segue

$$\begin{aligned} dE[\delta\phi] = (E_{xc}[\phi + \delta\phi] - E_{xc}[\phi]) &+ \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \int \phi_i^* \nabla^2 \delta\phi_i d^3r + \int \phi_i^* V_{ext} \delta\phi_i d^3r + \right. \\ &+ \left. \sum_{j=1}^N \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \phi_i^*(\mathbf{r}) \delta\phi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \right] \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

Supondo que  $E_{xc}$  seja diferenciável, o termo  $E_{xc}[\phi + \delta\phi] - E_{xc}[\phi]$  é sua diferencial, logo [92, 103]:

$$dE_{xc}[\delta\phi] = \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d^3r = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}(\mathbf{r}) \delta\phi_i(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{D.8})$$

Em que a função  $\frac{\delta E_{xc}}{\delta n}(\mathbf{r})$  é chamada de derivada funcional de  $E_{xc}$  [92, 103].

Com isso, a diferencial da lagrangiana fica:

$$dE = \sum_{i=1}^N \left[ \int -\frac{1}{2} \phi_i^* \nabla^2 \delta \phi_i + \phi_i^* V_{ext} \delta \phi_i + \phi_i^* \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \delta \phi_i d^3 r \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^N \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \phi_i^*(\mathbf{r}) \delta \phi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' \right] \quad (D.9)$$

Como os operadores na D.9 são hermitianos, segue que

$$dE = \sum_{i=1}^N \left[ \int \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i + V_{ext} \phi_i + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \phi_i + \sum_{j=1}^N \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \phi_i(\mathbf{r}) \right) \delta \phi_i^* d^3 r \right] \quad (D.10)$$

Definimos  $V_{xc}$  e  $V_H$ , chamados de potenciais de troca e correlação e de Hartree, respectivamente, por:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}(\mathbf{r}), \quad V_H(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (D.11)$$

Tomando a diferencial do segundo termo da lagrangiana D.4 temos:

$$d \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} \lambda_{ij} \langle \phi_j | \phi_i \rangle \right) = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} \lambda_{ij} \left[ \int \phi_j^* (\phi_i + \delta \phi_i) d^3 r - \int \phi_j^* \phi_i d^3 r \right] \\ = \sum_{i=1}^N \int \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \phi_j^* \delta \phi_i d^3 r \quad (D.12)$$

Logo, a diferencial da lagrangiana fica:

$$d\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \left[ \int \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i^* + V_{ext} \phi_i^* + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \phi_i^* + \sum_{j=1}^N \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \phi_i^*(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \phi_j^* \right) \delta \phi_i d^3 r \right] \quad (D.13)$$

Aplicando a condição  $d\mathcal{L} = 0$  para todo  $\delta \phi$  segue:

$$\hat{T} \phi_i(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (D.14)$$

Essas equações valem para  $i = 1, 2, \dots, N$  podem ser escritas na forma matricial definindo a matriz auto-adjunta<sup>1</sup>  $\Lambda_{ij} = \lambda_{ij}$ . Definimos o potencial de troca e correlação como  $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$ . Denotando o vetor  $\mathbf{x} = [\phi_1 \ \phi_2 \ \dots \ \phi_N]^T$  segue:

$$[\hat{T} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})] \mathbf{x} = \Lambda \mathbf{x} \quad (D.15)$$

<sup>1</sup>O adjunto  $A^\dagger$  de uma matriz  $A$  é tal que  $\langle u, Av \rangle = \langle A^\dagger u, v \rangle$ , sendo  $\langle u, v \rangle$  o produto interno de  $u$  por  $v$ . Um operador é auto-adjunto se  $A = A^\dagger$ . Em uma base ortonormal os elementos de matriz do operador auto-adjunto respeitam a relação  $A_{ij} = A_{ji}^*$ .

Como o operador do lado esquerdo da igualdade é auto-adjunto, a matriz  $\Lambda$  é auto-adjunta, portanto pode ser diagonalizada, isto é, existem matrizes  $D$  diagonal e  $O$  ortogonal tais que  $\Lambda = O^{-1}DO$ , logo, D.15 implica

$$[\hat{T} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})] \mathbf{x} = O^{-1}D(O\mathbf{x}) \quad (\text{D.16})$$

Devido a linearidade do operador entre colchetes segue:

$$[\hat{T} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})] (O\mathbf{x}) = D(O\mathbf{x}) \quad (\text{D.17})$$

Denotemos  $O\mathbf{x} = [\phi'_1 \ \phi'_2 \ \dots \ \phi'_N]^T$ , observe que sendo  $O$  ortogonal, temos a densidade eletrônica  $n = \sum_i |\phi_i|^2 = \sum_i |\phi'_i|^2$  invariante. Com efeito, as funções  $V_H$  e  $V_{xc}$  são também invariantes à  $\mathcal{S}$ , logo a equação D.14 é equivalente à

$$\hat{H}^{KS} \phi'_i(\mathbf{r}) = [\hat{T} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}] \phi'_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi'_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{D.18})$$