

## Relatório Técnico

# Modelagem computacional do Alfa-Grafino

Gabriel Martins Sousa

**Resumo:** Um dos materiais amplamente estudados atualmente no campo da estrutura eletrônica é o  $\alpha$ -grafino, uma rede bidimensional de grandes hexágonos formados por átomos de carbono  $sp^2$  e  $sp$ . Esse material apresenta um *bandgap* muito baixo, permitindo que as cargas sejam transportadas a altíssimas velocidades com baixíssima resistência. A fim de entender a estrutura de bandas desse material, foi feita a modelagem computacional da rede de  $\alpha$ -grafeno através do módulo PythTB em Python. As bandas de valência e condução foram calculadas para as diferentes orientações do material. Os resultados mostram um *bandgap* bem baixo no ponto K, permitindo uma transição fácil dos elétrons para a condução.

## 1. Introdução

Na busca por materiais semicondutores cada vez mais eficientes, com condutibilidade elétrica e térmica elevada e baixa energia de *bandgap*, os materiais similares ao grafeno têm se mostrado fortes candidatos. Estruturas baseadas em modificações da rede do grafeno estão sendo cada vez mais exploradas, no intuito de gerar outros materiais com propriedades eletrônicas e mecânicas únicas. Dentre elas, é possível destacar o  $\alpha$ -grafino, um tipo de *grafino* - uma rede hexagonal formada apenas por carbonos hibridizados  $sp^2$  e  $sp$ . Essa substância proposta apenas teoricamente é formada por carbonos ligados no formato de hexágono, mas com ligações simples, duplas e triplas, de modo que a célula unitária dessa rede é formada por 8 átomos (Figura 1).

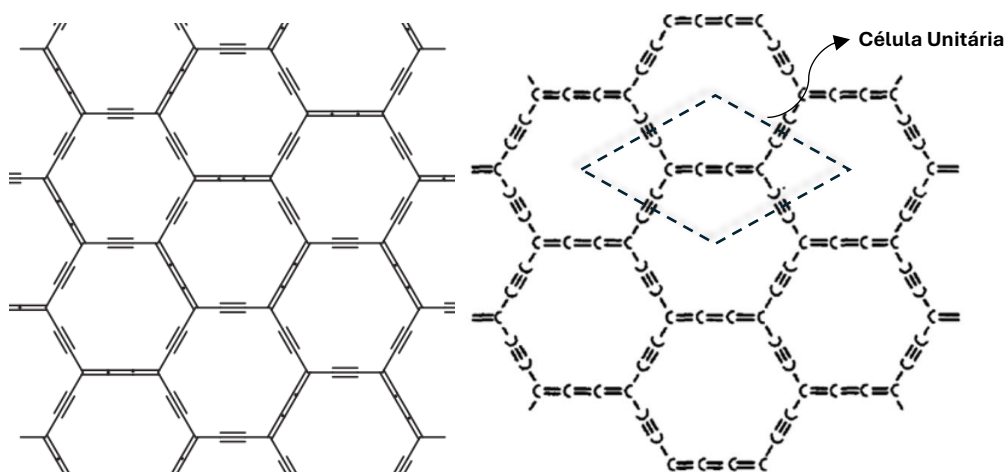


Figura 1: Representações esquemáticas da rede cristalina do  $\alpha$ -grafino com as ligações simples, duplas e triplas alternadas.

O  $\alpha$ -grafino possui algumas propriedades comuns aos grafinos, mas também pode apresentar cones de Dirac, *bandgap* quase nulo e maior flexibilidade devido às cadeias mais alongadas. Essa rede é formada por ligações alternadas de carbono  $sp^2$ - $sp^2$  ( $C=C$ ),  $sp$ - $sp$  ( $C\equiv C$ ) e  $sp^2$ - $sp$  ( $C-C$ ). Isso gera uma estrutura de bandas mais complexa, gerando

uma maior dinâmica dos elétrons nessa rede. Para entender essa estrutura de bandas, é possível aplicar métodos de modelagens moleculares para elucidar as ligações e os efeitos que acarretam as propriedades. Um dos mais utilizados é o Modelo Tight-Binding, um modelo quântico simplificado usado para descrever elétrons em sólidos cristalinos, assumindo que eles estão fortemente ligados aos átomos e só conseguem se mover para sítios vizinhos. A ligação entre os átomos é representada por um parâmetro de “hopping”, que representa a amplitude da força de ligação entre 2 orbitais atômicos. A partir disso, é possível prever a estrutura de bandas do material, identificando os *gaps* e a energia necessária para a transição entre a banda de valência e de condução.

## 2. Metodologia

A modelagem de tight-binding foi realizada neste trabalho utilizando o ferramentário do módulo *PythTB*, uma biblioteca de Python que representa as moléculas, define os parâmetros físicos e permite análises como estrutura de bandas e densidade de estados do sistema. Através dela, foi possível modelar os hoppings das diferentes ligações entre os carbonos da célula unitária e entre células adjacentes. Inicialmente, foi definido os vetores de base da célula unitária, os parâmetros de rede e as coordenadas dos 8 átomos da célula, baseando-se na distância calculada entre os átomos internos (Figura 2).

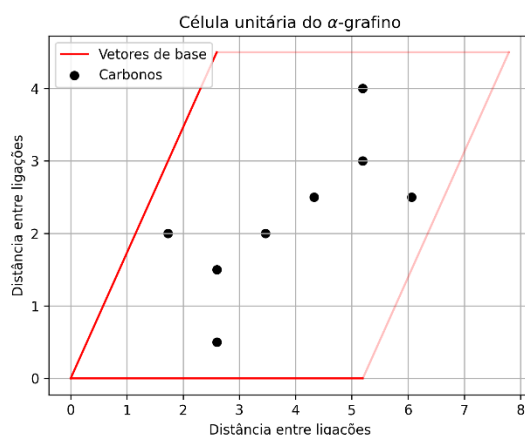


Figura 2: Plotagem da célula unitária do  $\alpha$ -grafino com os vetores de base e as coordenadas dos átomos

Em seguida, dois modelos de tight-binding foram definidos: o primeiro considerando que todas as ligações eram ligações simples, ou seja, os hoppings são todos iguais, e o segundo considerando 3 valores para a energia de hopping, de modo que as ligações C-C são mais relaxadas e possuem uma intensidade menor de hopping, enquanto ligações C=C e C $\equiv$ C são menos relaxadas e possuem intensidade maior. Com isso, é possível modelar essa alternância de ligações na rede do  $\alpha$ -grafino.

Após isso, para cada um dos modelos, foi calculada a sua estrutura de bandas utilizando os pontos  $\Gamma$ , K e M do espaço recíproco, típicos de redes hexagonais. As coordenadas para os pontos no espaço k foram obtidos através do ChatGPT. Com isso, a energia do gap para as diferentes bandas foi calculada e plotada em um gráfico. Por fim, analisou-se o comportamento das bandas, as velocidades de grupo para os caminhos, e a formação de cones de Dirac.

Os parâmetros utilizados na execução do modelo estão na Tabela 1 abaixo:

Vetores de base	Hopping simples	Hopping C-C	Hopping C=C	Hopping C≡C	$\Gamma$	K	M
$\mathbf{a} = (1, 0)$ $\mathbf{b} = (\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$	$t = -1$	$t = -2,7$	$t = -3,1$	$t = -4,3$	(0,0)	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Tabela 1: Valores definidos para os vetores de base, os hoppings das ligações, e os pontos de alta simetria  $\Gamma$ , K e M

### 3. Resultados e Discussões

Os dois modelos do  $\alpha$ -grafino, com saturações e sem saturações, foram calculados com os valores de hoppings determinados e plotados para visualização nas imagens abaixo (Figura 3):

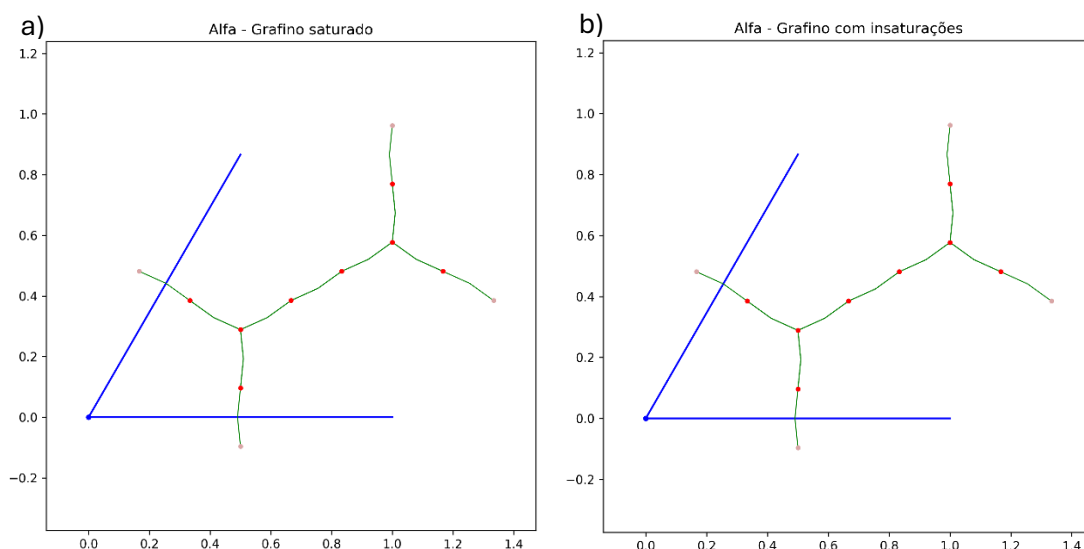


Figura 3: Representação das ligações entre os átomos da célula unitária e das células vizinhas. a)  $\alpha$ -grafino sem relaxação das ligações; b)  $\alpha$ -grafino com relaxação das ligações.

Na representação visual dos hoppings, não é notável a diferença das relaxações das ligações, mesmo com energias de hoppings distintas para ligações específicas. Provavelmente essa representação não contempla as diferenças de distância entre os átomos. As estruturas de bandas para os dois sistemas foram calculadas e plotadas nos gráficos abaixo (Figura 4):

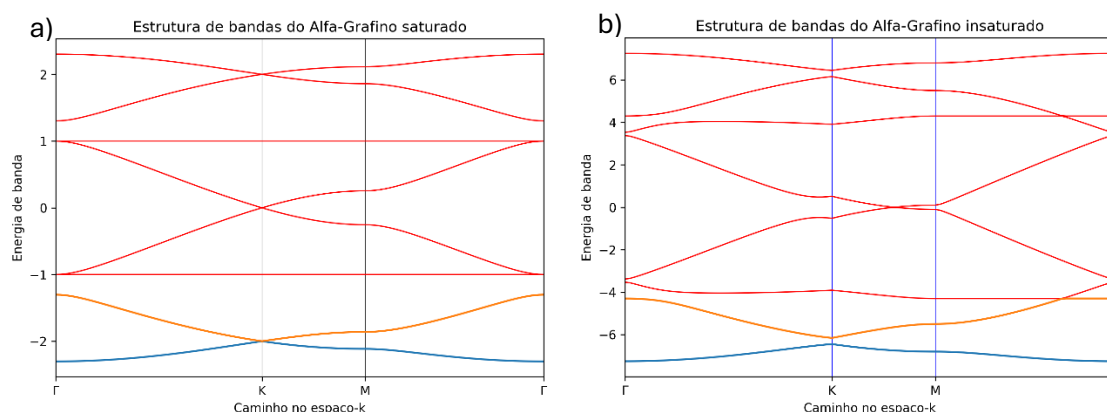


Figura 4: Representações da estrutura de bandas do  $\alpha$ -grafino ao longo do caminho k. a)  $\alpha$ -grafino sem relaxação das ligações; b)  $\alpha$ -grafino com relaxação das ligações.

A partir da estrutura de bandas obtida, é possível notar como  $\alpha$ -grafino não-relaxado possui bandas muito similares ao do grafeno, com o cone de Dirac centrado no ponto K e uma alta velocidade de grupo entre  $\Gamma$  e K, indicando que há uma alta condutibilidade em direções específicas da rede. Também é visível que alguns orbitais são fortemente confinados, com bandas planas nas energias de -1 e +1, o que mostra que essas bandas não contribuem para a condução eletrônica do material. Há cones de Dirac em diferentes bandas, mostrando que, sem a relaxação, a condutibilidade é altíssima.

Analisando agora a estrutura de bandas do  $\alpha$ -grafino com relaxação nas ligações, há *gaps* entre as bandas de valência e condução no ponto K, mas eles são significativamente pequenos, melhorando as propriedades de semicondutor do material. A velocidade de grupo nas regiões entre  $\Gamma$  e K, e K e M também são altas, indicando uma resistência bem baixa, com alta transferência de carga. Além disso, as bandas localizadas deixaram de ser planas, mas ainda com inclinações bem baixas, indicando que os elétrons estão ainda bastante confinados, mas possuem uma mobilidade levemente maior do que no grafeno, essas bandas parecem corresponder às ligações triplas, que mantêm os elétrons bastante confinados.

Isso mostra que o  $\alpha$ -grafino relaxado possui melhores propriedades para ser aplicado como semicondutor de baixa energia de *bandgap*. Nessa proposta, ele possui alta condutibilidade quando uma pequena energia é injetada para promover os elétrons para a banda de condução. Além disso, a diferença de condutibilidade para direções específicas da rede demonstra uma forte anisotropia na dispersão eletrônica, gerando propriedades eletrônicas e óticas direcionais.

## 4. Conclusão

Ao final do trabalho, modelou-se de maneira bem-sucedida o  $\alpha$ -grafino, através do modelo tight-binding, e sobre diferentes condições de relaxação. Foi possível concluir que, sem os efeitos de relaxação, esse composto possui um comportamento parecido com o do grafeno. Porém, ao modelar as relaxações oriundas dos diferentes tipos de ligação, observou-se modificações na estrutura de bandas do material, implicando em novas propriedades para diferentes aplicações. O *notebook* com os códigos da modelagem pode ser encontrado no repositório GitHub do autor, através do seguinte link: (<https://github.com/GabrielMartinsSousa/Modelagem-eletronica-de-materiais>)

## 5. Agradecimentos

Agradeço imensamente aos meus colegas de turma Andriel Vinicius, Giovana Martins, Pedro Coelho, Rômulo Emanuel e Yasmin Shimizu pela colaboração e troca na resolução do problema.

## Referências

- Li Z., Smeu M., Rives A., Maraval V., Chauvin R., Ratner M. A. & Borguet E. Towards graphyne molecular electronics. *Nature Communications*, v. 6, p. 6321, 2015. DOI: 10.1038/ncomms7321.
- KANG, Jin; WEI, Zhenyu; LI, Jin-Yong. Graphyne and its family: recent theoretical advances. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, n. 3, p. 2692-2706, 2019. DOI: 10.1021/acsami.8b03338.