

**Università degli Studi di Padova**

---

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "GALILEO GALILEI"  
Corso di Laurea Triennale in Fisica

## **Studio di Materiali 2D con il metodo DFT**

Laureando:  
**Giacomo Lorenzin**

Relatore:  
**Paolo Umari**

---

Anno Accademico 2016/2017

# Indice

<b>1 Density Functional Theory</b>	<b>1</b>
1.1 Formulazione di Hohenberg e Kohn . . . . .	1
1.2 Formulazione alternativa di Levy e Lieb . . . . .	2
1.3 L' <i>ansatz</i> di Kohn-Sham . . . . .	2
<b>2 Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>3 Grafene</b>	<b>4</b>
<b>4 Nitruro di Boro</b>	<b>7</b>
<b>5 Disolfuro di Molibdeno</b>	<b>9</b>
<b>6 Diseleniuro di Tungsteno</b>	<b>14</b>
<b>7 Bibliografia</b>	<b>17</b>
<b>8 Appendice</b>	<b>17</b>

## 1 Density Functional Theory

La Teoria del Funzionale Densità (DFT) si basa sulla possibilità di poter considerare ogni proprietà di un sistema di molte particelle interagenti come un funzionale della densità dello stato fondamentale  $n_0(\mathbf{r})$ .<sup>1</sup> La nascita di questa teoria è dovuta a Hohenberg e Kohn, ma sarebbe tutt'oggi un esercizio teorico senza proficue applicazioni pratiche se non fosse stato per l'*ansatz* di Kohn e Sham, che ha permesso di ricavare informazioni su un sistema di molti corpi interagenti risolvendo un problema fittizio a particelle indipendenti. Così la DFT è diventata lo strumento principale per il calcolo di strutture elettroniche nella materia condensata e per studiare molecole e altri sistemi finiti.

### 1.1 Formulazione di Hohenberg e Kohn

Assume un ruolo cruciale la densità di particelle nello stato fondamentale perché viene presa come la "variabile base" da cui dipenderanno tutte le proprietà del sistema. La formulazione di Hohenberg e Kohn muove i passi da due teoremi:

**Teorema 1** *Per ogni sistema di particelle interagenti in un potenziale esterno  $V_{ext}(\mathbf{r})$ ,  $V_{ext}(\mathbf{r})$  è determinato univocamente, a meno di una costante, dalla densità di particelle del ground state  $n_0(\mathbf{r})$ .*

**Corollario 1** *Dato che l'hamiltoniano è totalmente noto, a meno di una costante, tutte le proprietà del sistema sono completamente determinate solo una volta nota la densità del ground state  $n_0(\mathbf{r})$ .*

<sup>1</sup>Tutto quanto viene esposto in questa sezione può essere trovato in maniera più estesa in Martin, Richard M., *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* [?]

**Teorema 2** *Un funzionale universale per l'energia  $E[n]$  in termini della densità  $n(\mathbf{r})$  può sempre essere definito ed è valido per ogni potenziale esterno  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Per un particolare  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , l'esatto ground state dell'energia del sistema è il minimo globale di questo funzionale e la densità  $n(\mathbf{r})$  che minimizza  $E[n]$  è esattamente la densità dello stato fondamentale  $n_0(\mathbf{r})$ .*

**Corollario 2** *Il solo funzionale  $E[n]$  è sufficiente per determinare l'esatto ground state di energia e densità. In generale invece gli stati eccitati devono essere determinati in altri modi*

Per delle dimostrazioni dei due teoremi si rimanda a *Electronic Structure* di Richard Martin [?], pagg. 123, 124.

## 1.2 Formulazione alternativa di Levy e Lieb

Levy e Lieb proposero una nuova formulazione del funzionale che conduce alla stessa densità dello stato fondamentale del metodo Hohenberg e Kohn, ma, rispetto a quest'ultimo, ne estende il range di definizione, specifica un modo per ricavarne un valore esatto, almeno il linea di principio, e inoltre questa formulazione è applicabile anche agli stati degeneri. La procedura di Levy e Lieb prevede di minimizzare il funzionale energia in due step: si parte dalla solita espressione per l'energia in termini delle funzioni d'onda a molti corpi, però anziché minimizzarla rispetto a tutte le  $\Psi$  lo si fa solo rispetto a quelle che hanno la stessa densità  $n(\mathbf{r})$ . Così l'energia totale per ogni funzione d'onda può essere scritta come

$$E = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{int} | \Psi \rangle + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (1)$$

Se ora si minimizza  $E$  rispetto alle funzioni d'onda della stessa densità  $n(\mathbf{r})$ , si può definire un'unica energia minima per quella densità

$$\begin{aligned} E_{LL}[n] &= \min_{\Psi \rightarrow n(\mathbf{r})} [\langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{int} | \Psi \rangle] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II} \\ &= F_{LL}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II} \end{aligned}$$

ove  $E_{II}$  è l'energia di interazione tra gli ioni ed è stato introdotto il funzionale di Levy-Lieb

$$F_{LL}[n] = \min_{\Psi \rightarrow n(\mathbf{r})} [\langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}_{int}) | \Psi \rangle] \quad (2)$$

In questo modo risulta evidente che  $E[n]$  è un funzionale della densità e lo stato fondamentale si trova minimizzandolo. Da qui si può apprezzare l'utilità del lavoro di Levy e Lieb infatti è stata data una definizione operativa del funzionale: il minimo della somma delle energie cinetiche più quelle d'interazione per tutte le possibili funzioni d'onda relative alla stessa densità  $n(\mathbf{r})$  data.

## 1.3 L'ansatz di Kohn-Sham

Tutto quanto detto finora risulta di poca utilità pratica perché, a meno che non si conoscano le funzioni d'onda del sistema a molti corpi, non sappiamo come

calcolarci il funzionale. Ciononostante, grazie al lavoro di Kohn e Sham, la DFT risulta oggi uno dei metodi più utilizzati per il calcolo di strutture elettroniche. Il loro approccio è di sostituire il complicato problema a molti corpi interagenti con un problema ausiliario di più facile risoluzione. Data l'arbitrarietà sulla scelta del problema ausiliario, Kohn e Sham optano per uno che prevede particelle indipendenti in cui tutta la difficoltà rappresentata dalla mutua interazione è racchiusa in un funzionale energia di correlazione-scambio  $E_{xc}[n]$ . L'*ansatz* fondamentale, però, è che la densità del ground state del sistema a particelle indipendenti sia la stessa del sistema originale a molti corpi, perciò, risolvendo un problema ausiliario relativamente facile, si riesce a risalire all'informazione incognita del problema di partenza, più difficile da trattare. Il funzionale energia del ground state nell'approccio di Kohn-Sham dipende dalla densità ed è dato da

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n] \quad (3)$$

ove  $T_s[n]$  è l'energia cinetica di particelle indipendenti,  $V_{ext}(\mathbf{r})$  è un potenziale esterno dovuto ai nuclei e a qualsiasi altro campo esterno,  $E_{Hartree}[n]$  è l'energia Coulombiana classica della densità  $n(\mathbf{r})$  interagente con sè stessa,  $E_{II}$  è l'energia d'interazione tra i nuclei, ma il termine più importante è  $E_{xc}[n]$  che è l'energia di correlazione-scambio. Se  $E_{xc}[n]$  fosse noto, si potrebbe minimizzare  $E_{KS}[n]$  per trovare la densità di ground state. La correttezza dei risultati di quest'approccio sta tutta nella scelta di un'energia di correlazione-scambio che rappresenti nel miglior modo possibile il sistema originale a molti corpi. Scelte diverse di  $E_{xc}[n]$  conducono ad approssimazioni diverse. Una molto nota è la "Local Density Approximation" (LDA) in cui  $E_{xc}[n]$  è in ogni punto funzione solo della densità elettronica in quel punto e il valore di  $E_{xc}[n]$  è quello che avrebbe l'energia di correlazione-scambio di un gas omogeneo di elettroni con densità pari alla densità in quel punto. Altre molto note sono le "Generalized-Gradient Approximations" (GGAs) in cui  $E_{xc}[n]$  dipende anche dal gradiente della densità di elettroni e in base alla dipendenza che si sceglie si giunge a GGA diverse.

## 2 Introduzione

Nel seguito è stato eseguito uno studio delle proprietà di materiali in 2D, in particolare della loro struttura a bande, con il metodo della DFT. Per i calcoli ci si è serviti del software Quantum Espresso

P. Giannozzi et al., J. Phys.:Condens. Matter 21 395502 (2009);

URL <http://www.quantum-espresso.org>

Tutti i file di input sono riportati in appendice 8.

### 3 Grafene

Il grafene è uno strato di grafite dello spessore di un atomo, perciò può essere considerato un materiale bidimensionale. E' formato da un reticolo di Bravais esagonale con due atomi di carbonio per cella, dando così vita al cosiddetto "honeycomb lattice"

Per giungere al calcolo della struttura a bande sono stati necessari dei passi preliminari. Si è cercata l'energia di cutoff delle funzioni d'onda e la costante reticolare ottimale. A tal proposito sono stati eseguiti una serie di calcoli "Self Consistent Field" (scf) scegliendo diversi valori dell'energia di cutoff e differenti costanti reticolari e per ogni coppia di parametri è stata calcolata l'energia totale del sistema. L'intento era quello di determinare la costante reticolare che minimizzasse l'energia totale e lo si è fatto assumendo che intorno al minimo l'energia potesse essere interpolata adeguatamente da un polinomio di secondo grado. Dopodiché estrapolando il minimo di tale parabola si sarebbe risaliti al valore della costante reticolare cercato. Un esempio è riportato in figura 2.

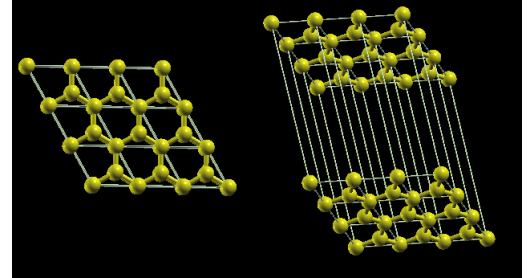
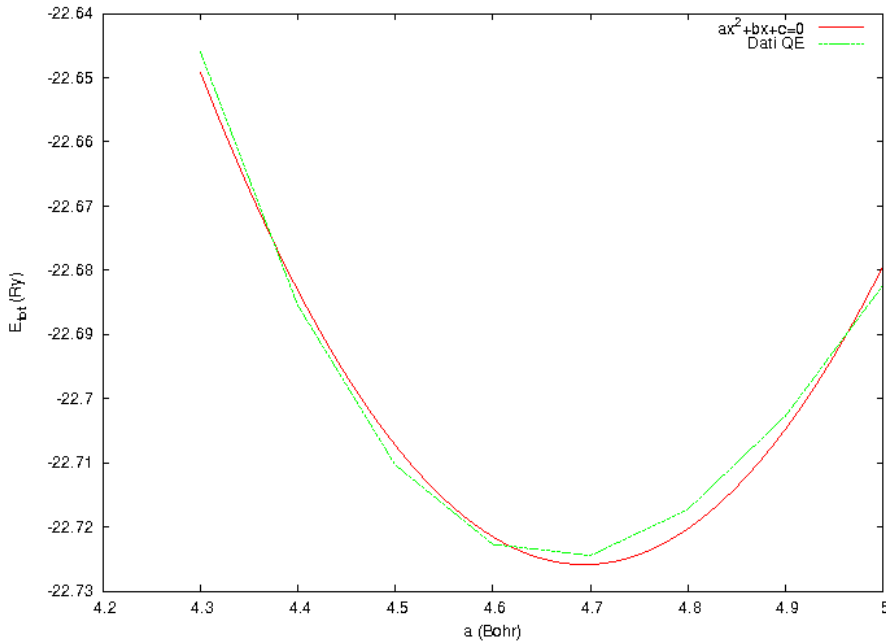


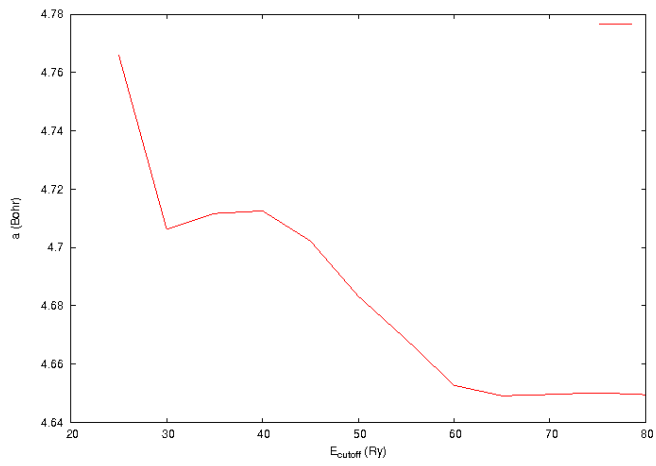
Figura 1: Grafene

Figura 2: Esempio di interpolazione dei dati di Quantum Espresso per trovare la costante reticolare che minimizzi l'energia totale. In questo caso  $E_{cutoff} = 60Ry$

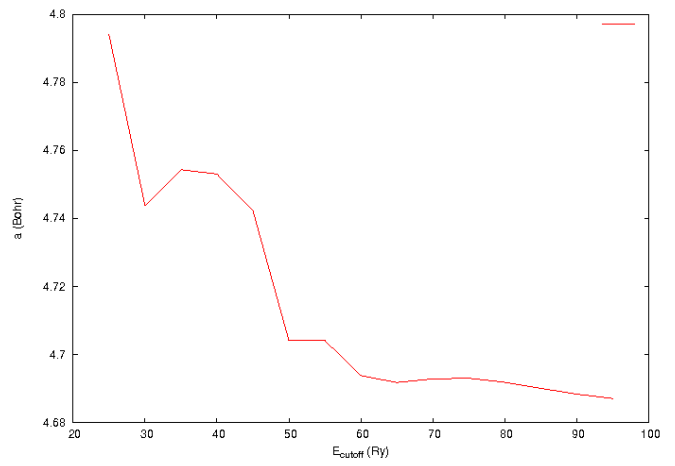


Ottenuta una serie di dati di energia di cutoff e corrispondente costante reticolare, è stato costruito un grafico per valutarne l'andamento. Figura 3a e 3b. Poi si è scelto un valore dell'energia che non implicasse un tempo di calcolo troppo elevato, ma che prevedesse un valore portato a convergenza della costante reticolare.

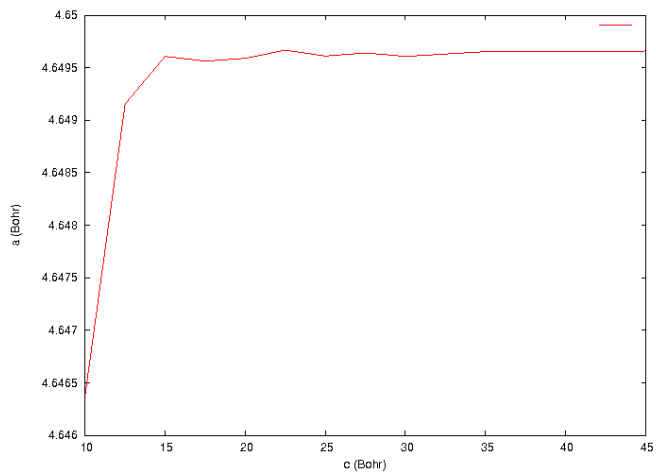
(a) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione di  $E_{cutoff}$  in LDA



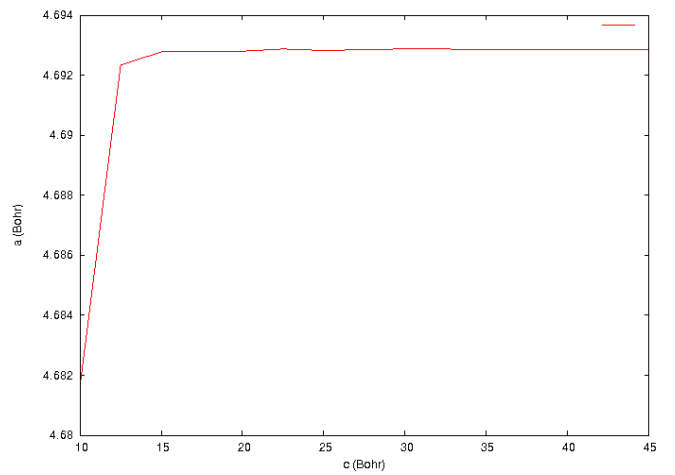
(b) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione di  $E_{cutoff}$  in GGA



(c) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione della distanza tra i piani  $c$  in LDA



(d) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione della distanza tra i piani in LDA

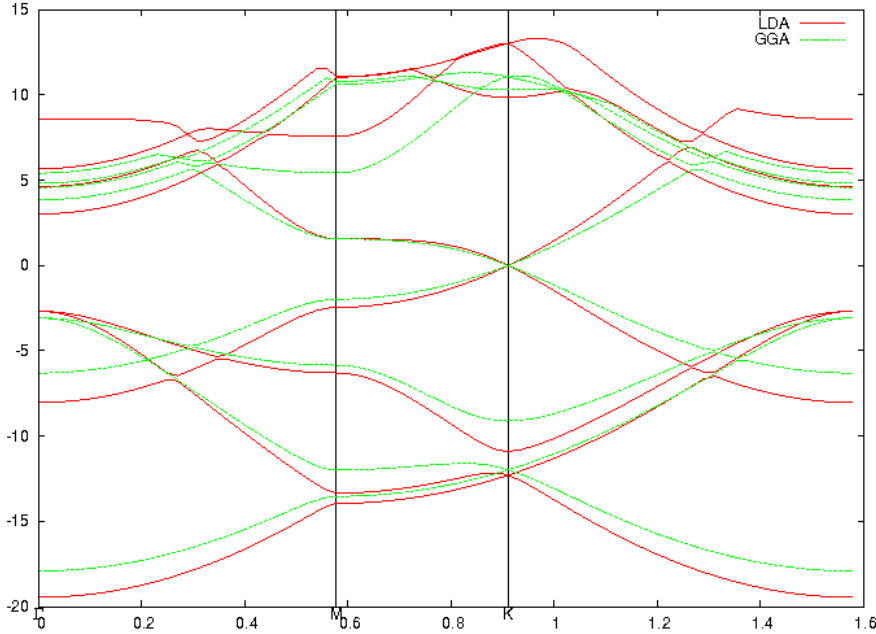


Dato che il codice prevede un calcolo utilizzando onde piane per rappresentare le funzioni d'onda è necessario imporre condizioni al contorno periodiche (Periodic Boundary Conditions, PBC) nelle tre dimensioni. Questo introduce un'artificiosa periodicità lungo l'asse  $z$  ed è stato necessario determinare una minima distanza tra i piani in modo che le loro proprietà non venissero perturbate dagli altri. A tal proposito è stato seguito un procedimento analogo a quello precedente: sono state scelte varie distanze e per ognuna di esse si è cercata la costante reticolare che minimizzasse l'energia e infine si è optato una distanza ragionevole che presentasse un valore portato a convergenza della costante reticolare. Figura 3c e 3d. In tutto ciò sono stati scelti diversi pseudopotenziali che hanno condotto a calcoli sia in LDA che in GGA. Di seguito si riportano i valori di cutoff e lo spazio tra i piani scelti e la costante reticolare associata, confrontata con valori trovati in letteratura [2].

	$E_{cutoff}(Ry)$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
PZ	60	2.44	10.58
PBE	70	2.48	13.23
PBE <sup>lett</sup>		2.4	

Conclusa questa parte di calibrazione si è passati alla ricerca delle bande. Sono state calcolate nei tre punti speciali del reticolo reciproco  $\Gamma(0;0;0)$ ,  $M(1/2;0;0)$  e  $K(1/3;1/3;0)$ , espressi in unità dei vettori primitivi, che possono essere visti come i vertici di un triangolo. Se i suoi lati vengono suddivisi in 30 parti uguali, ad ognuna di queste può essere associato un punto  $k$  dello spazio reciproco e le bande sono state calcolate anche su ciascuno dei  $k$  ottenuti con questa costruzione. Il risultato è riportato in figura 4 ove lo zero dell'energia è stato scelto in corrispondenza del Valence Band Maximum (VBM). Quanto si trova in letteratura conferma i risultati [2].

Figura 4: Comparazione tra le bande del grafene calcolate in LDA e in GGA



La particolarità della struttura a bande del grafene è che la banda di valenza e la banda di conduzione si toccano in punto, detto punto di Dirac, e per questo il grafene è classificato come un semiconduttore con bandgap nulla. Nell'intorno del punto di Dirac la relazione tra energia e norma dei vettori d'onda è lineare, dando vita a quel che in tre dimensioni è detto Cono di Dirac. La formula recita

$$E(k) = \pm \hbar v_F k \quad (4)$$

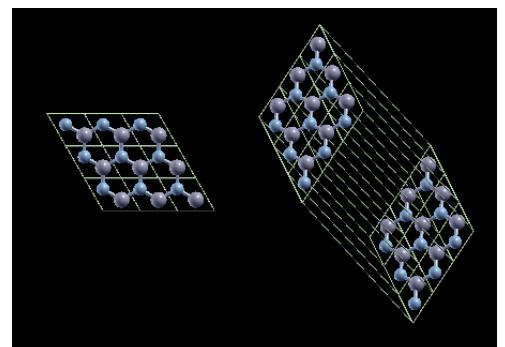
dove  $k$  è il modulo dei vettori d'onda presi con l'origine nel punto di Dirac,  $\hbar$  è la costante di Planck mentre  $v_F$  è la velocità di Fermi. Perciò con un fit lineare si può facilmente risalire ad una stima di  $v_F$ . Il risultato qui ricavato è

	$v_F(m/s)$
PZ	$0.83 \cdot 10^6$
PBE	$0.71 \cdot 10^6$
LDA <sub>1</sub> <sup>lett</sup>	$0.95 \cdot 10^6$
LDA <sub>2</sub> <sup>lett</sup>	$0.85 \cdot 10^6$

ed è stato confrontato con quanto si può trovare in letteratura [2], [3].

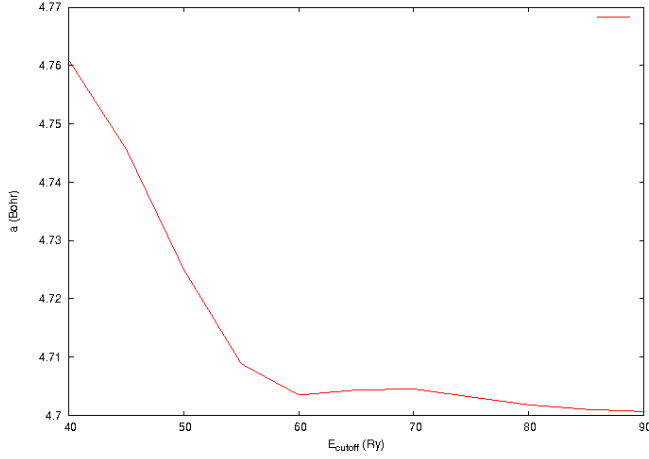
## 4 Nitruro di Boro

La struttura del Nitruro di Boro è molto simile a quella del grafene, come si può apprezzare in 5. Anche qui il reticolo di Bravais è esagonale con una base di due

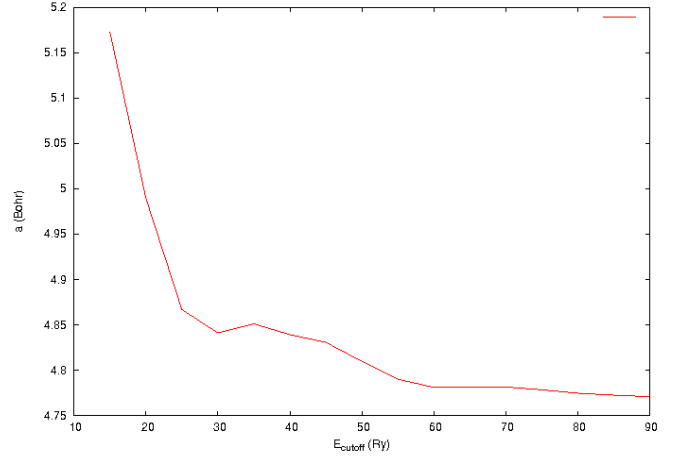




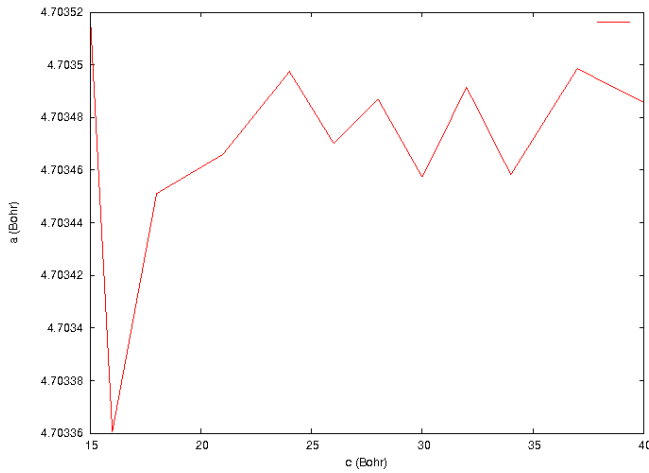
(a) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione di  $E_{cutoff}$  in LDA



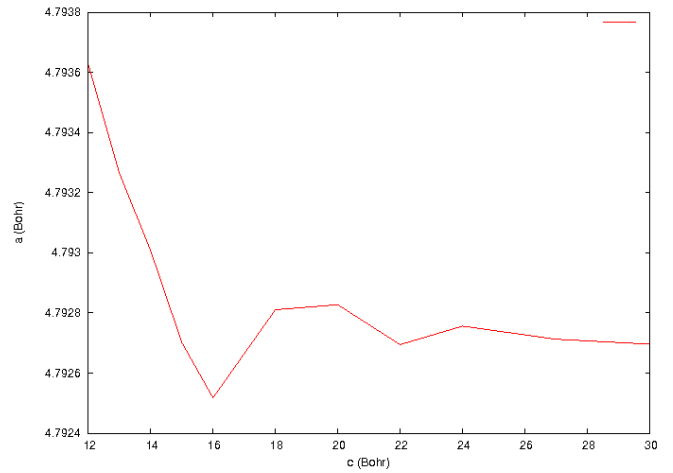
(b) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione di  $E_{cutoff}$  in GGA



(c) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione della distanza tra i piani  $c$  in LDA



(d) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione della distanza tra i piani in LDA

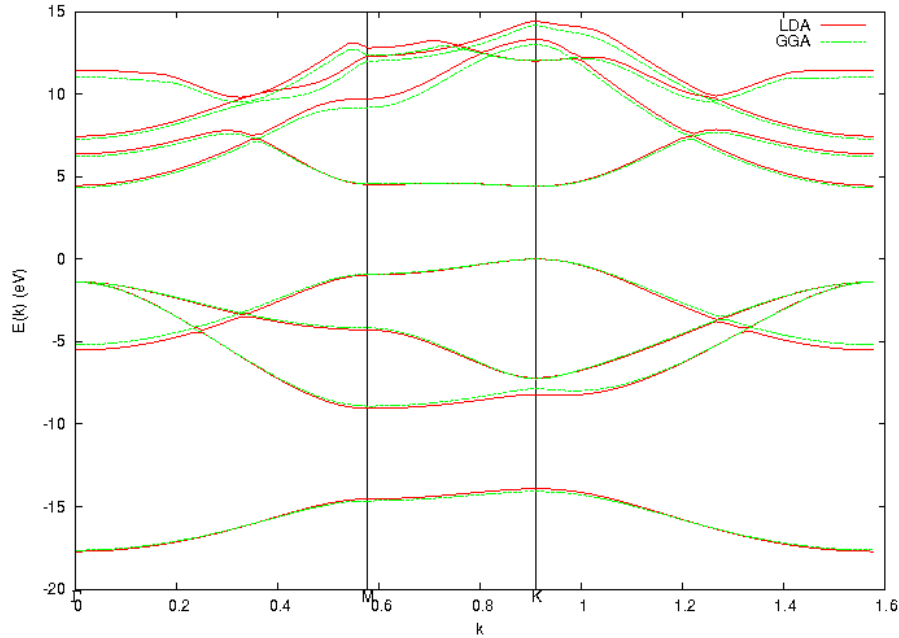


atomi e anche qui il materiale può essere considerato bidimensionale.

Le procedure preliminari che hanno portato a settare nella maniera più consona possibile i parametri del Nitruro di Boro sono le stesse descritte nel paragrafo del grafene **3**, pertanto se ne riportano solo i risultati. **6a**, **6b**, **6c** e **6d**.

	$E_{cutoff}$ (Ry)	$a$ (Å)	$c$ (Å)
PZ	60	2.54	9.53
PBE	70	2.49	9.53
PZ <sup>lett</sup>		2.489	
GGA <sup>lett</sup>		2.50	

Figura 7: Comparazione tra le bande del nitruro di boro calcolate in LDA e in GGA



ove gli apici <sup>lett</sup> si riferiscono a vari risultati trovati in letteratura [4], [5]. Dopodiché il calcolo della struttura a bande ha portato a 7. Il bandgap diretto calcolato nei punti  $K$  è riportato in tabella, dove è stato aggiunto il risultato riportato da Furthmüller *et al.* [6], in cui però è necessario far notare che il bandgap è stato calcolato in  $M$ .

$E_{bandgap}(eV)$	
PZ	4.411
PBE	4.400
LDA <sup>lett</sup>	4.5

## 5 Disolfuro di Molibdeno

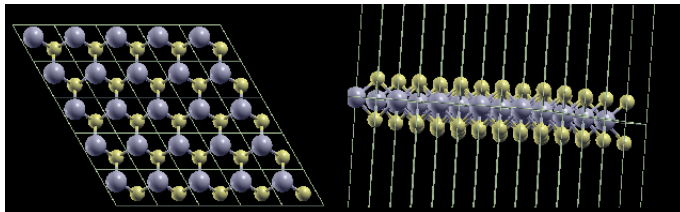


Figura 8: Disolfuro di Molibdeno ( $MoS_2$ ) (Mo in viola e S in giallo)

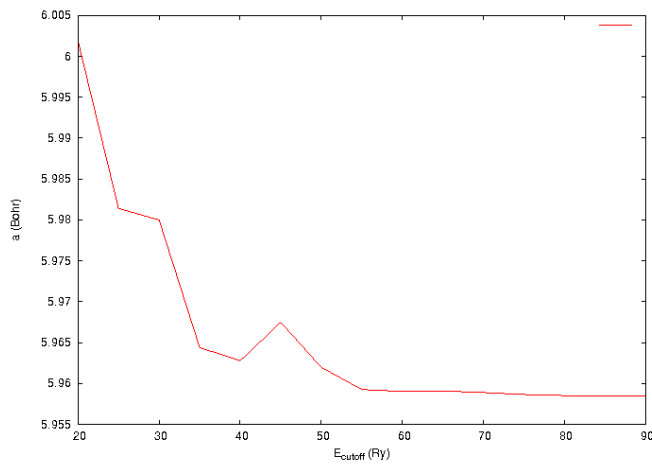
Il Disolfuro di Molibdeno è leggermente diverso rispetto ai due materiali studiati finora. Presenta sempre un reticolo di Bravais esagonale, ma la cella unitaria ha tre atomi, uno di Molibdeno e due di Zolfo che si dislocano dal piano

che contiene il Molibdeno in modo simmetrico, aggiungendo così un grado di libertà in più al sistema, fig. 8.

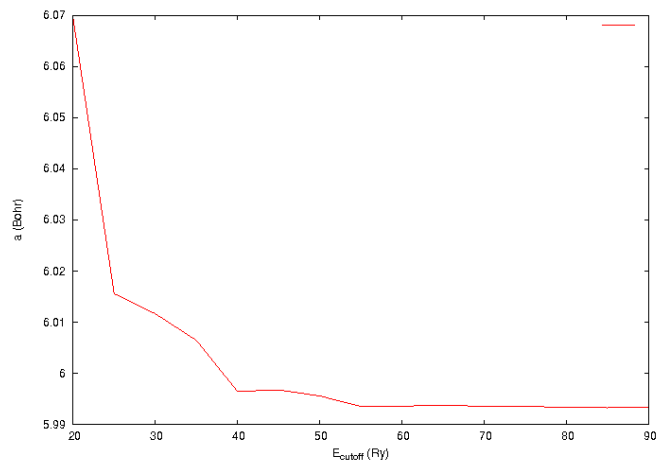
Data la maggiore complessità della struttura rispetto a quelle precedenti, è stato eseguito un calcolo "relax" per ottimizzare la posizione degli atomi di S. Dopodiché si è proceduto con la già descritta ricerca dell'appropriata energia di cutoff, fig. 9a e 9b. I risultati e il confronto con la letteratura [7] sono riportati in tabella:

	$E_{cutoff}(Ry)$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
PZ	60	3.153	15.765
PBE	60	3.153	15.765
PBE <sup>lett</sup>		3.122	

(a) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione di  $E_{cutoff}$  in LDA



(b) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione di  $E_{cutoff}$  in GGA



(c) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione di  $E_{cutoff}$  in GGA con pseudopotenziale Full Relativistic

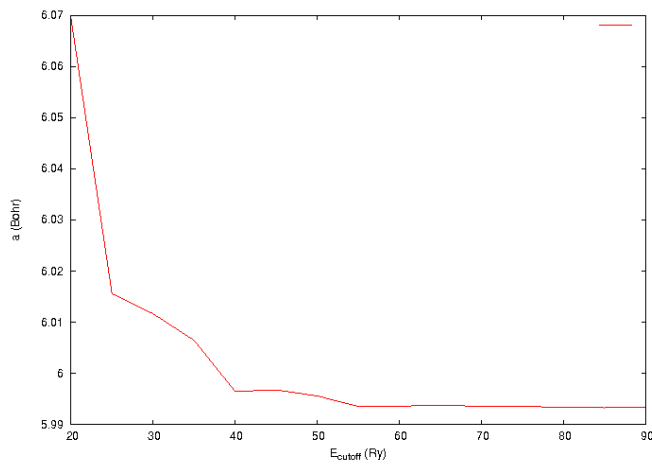
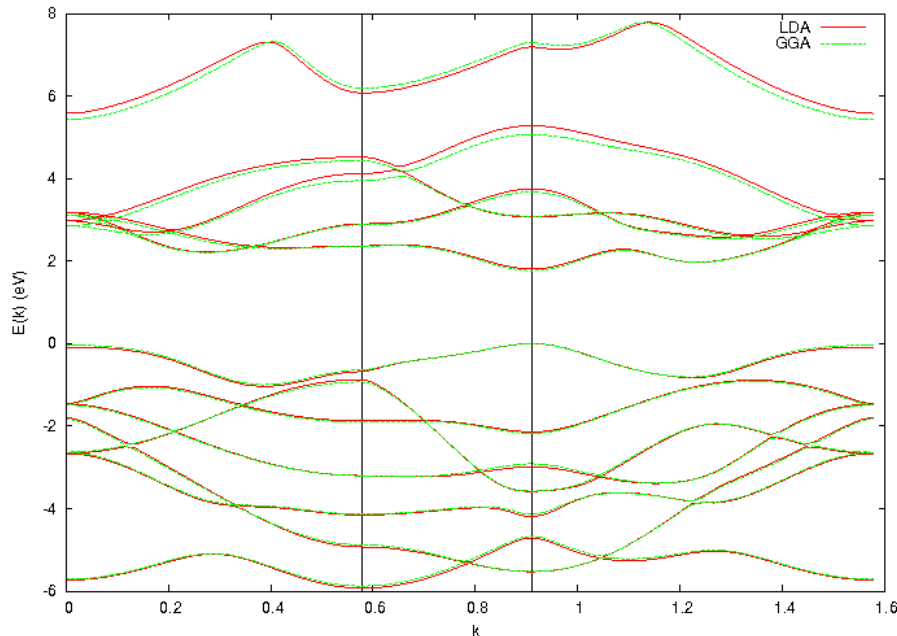


Figura 10: Bande di MoS<sub>2</sub> in LDA e GGA



Successivamente si è passati al computo delle bande e le si ha confrontate tra loro, fig. 10. Il bandgap calcolato nel punto  $K$  viene riportato di seguito insieme a dati presenti in letteratura [8]

	$E_{bandgap}(eV)$
PZ	1.8068
PBE	1.7687
LDA <sup>lett</sup>	1.87

Per il MoS<sub>2</sub> è stata effettuata nuovamente la procedura che ha condotto al calcolo delle bande, impostando però uno pseudopotenziale Full Relativistic perché è interessante osservare come si splittino a causa dell'interazione dovuta allo spin. Nel sito di Quantum Espresso non vi era a disposizione uno pseudopotenziale Full Relativistic che fosse anche Normconserving, come quelli utilizzati finora, perciò è stato necessario sceglierne uno Ultrasoft. Ciò ha richiesto una modifica anche del parametro  $ecutrho$  nel codice, che rappresenta l'energia di cutoff utilizzata da Quantum Espresso per calcolare la densità di carica e il potenziale. Nel caso Normconserving l'impostazione di default prevedeva  $ecutrho = 4 * ecutwfc$ , mentre ora  $ecutrho = 8 * ecutwfc$ , dunque basta comunque studiare solo la convergenza dell'energia di cutoff per le funzioni d'onda, dato che quella per la densità di carica dipende da questa.

Si è scelto di utilizzare i valori riportati in tabella

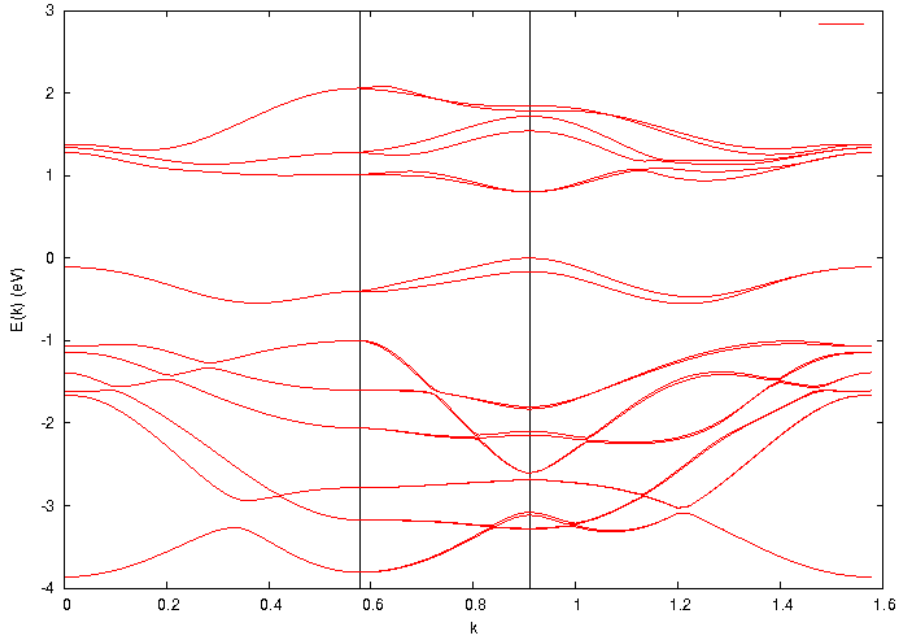
	$E_{cutoff}(Ry)$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
Rel-PBE	75	3.682	18.41
LDA <sup>lett</sup>		3.129	
HSE <sup>lett</sup>		3.179	

Da notare che la costante reticolare  $a$  risulta significativamente più grande del calcolo effettuato senza lo spin-orbit coupling e di quanto si trovi in letteratura (con lo spin-orbit coupling) [9] e [10]. Il calcolo delle bande, mostrato in figura 11, permette di apprezzare lo splitting.

Il gap in corrispondenza al VBM dovuto all'interazione di spin-orbita è presentato in tabella insieme a quanto si trova in letteratura [9], [10]

	$\Delta E_{SO}$
PBE Full Rel	0.1622
LDA <sup>lett</sup> Full Rel	0.146
HSE <sup>lett</sup>	0.188

Figura 11: Bande di MoS<sub>2</sub> in GGA con pseudopotenziale Full Relativistic



## 6 Diseleniuro di Tungsteno

Il  $\text{WSe}_2$  è molto simile al  $\text{MoS}_2$ . Anch'esso presenta un reticolo di Bravais esagonale con una base formata da un atomo di Tungsteno e due di Selenio che si staccano dal piano che contiene i W in modo simmetrico. Come enegia di cutoff per il calcolo in LDA e GGA sono stati scelti i valori riportati in tabella assieme alle corrispondenti costanti reticolari e alcuni valori trovati in letteratura [11], [12]

	$E_{cutoff}(Ry)$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
PZ	60	3.296	16.48
PBE	60	3.334	16.67
PBE <sup>lett</sup>		3.310	
PBE <sup>lett</sup>		3.32	

Per quanto riguarda le bande, sono state riportate in figura , e si ricorda che si è scelto come valore 0 dell'energia il VBM.

Infine, come per il  $\text{MoS}_2$ , anche qui c'era l'intento di introdurre lo spin-orbit coupling per mezzo di uno pseudopotenziale Full Relativistic, ma il sito di Quantum Espresso non ne offre per il W. Perciò è stata compiuta la scelta di impostare uno pseudopotenziale PBE Scalar Relativistic, come quelli utilizzati in precedenza, per il W e uno Full Relativistic (Ultrasoft) per il Se. Il risultato è quello presentato in fig. 15 e, nonostante sia presente lo splitting atteso, la forma complessiva delle bande non è del tutto soddisfacente. .

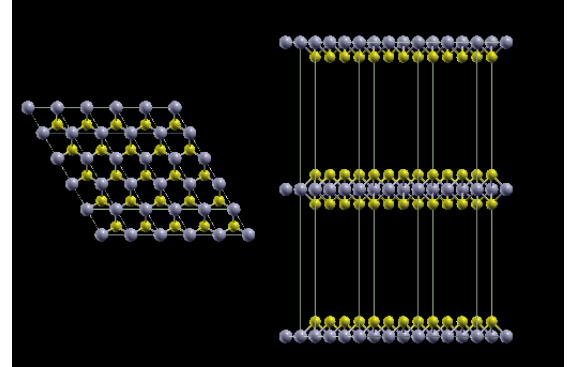
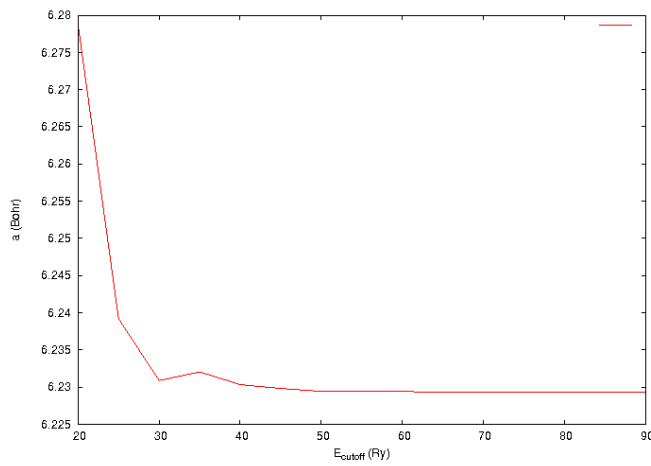
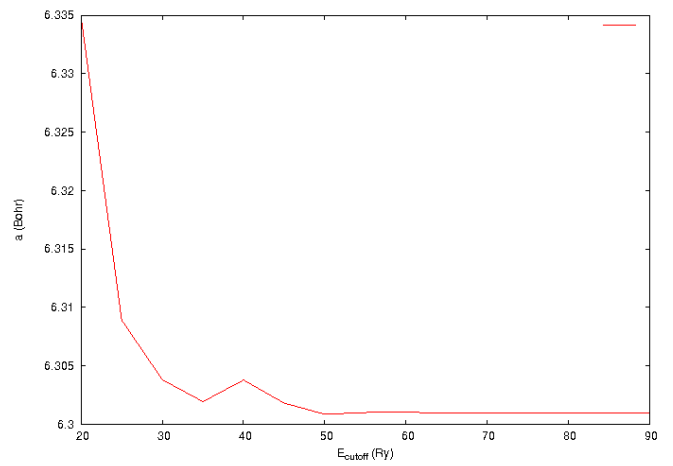


Figura 12: Diseleniuro di Tungsteno ( $\text{WSe}_2$ ) (W in viola e Se in giallo)

(a) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione di  $E_{cutoff}$  in LDA



(b) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione di  $E_{cutoff}$  in GGA



(c) Convergenza della costante reticolare  $a$  in funzione di  $E_{cutoff}$  in GGA con pseudopotenziale Full Relativistic

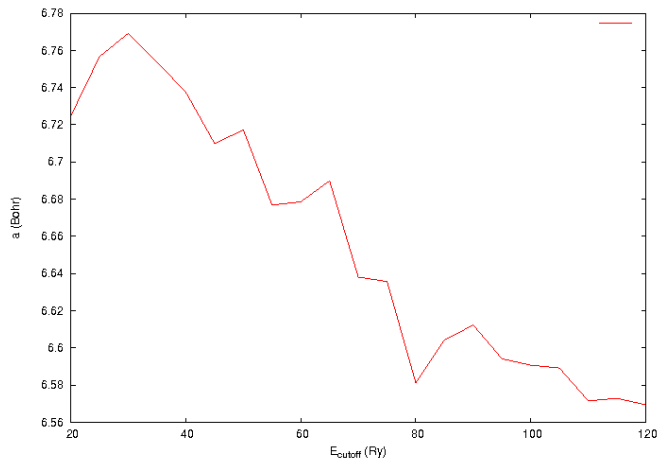




Figura 14: Bande di WSe<sub>2</sub> in LDA e GGA

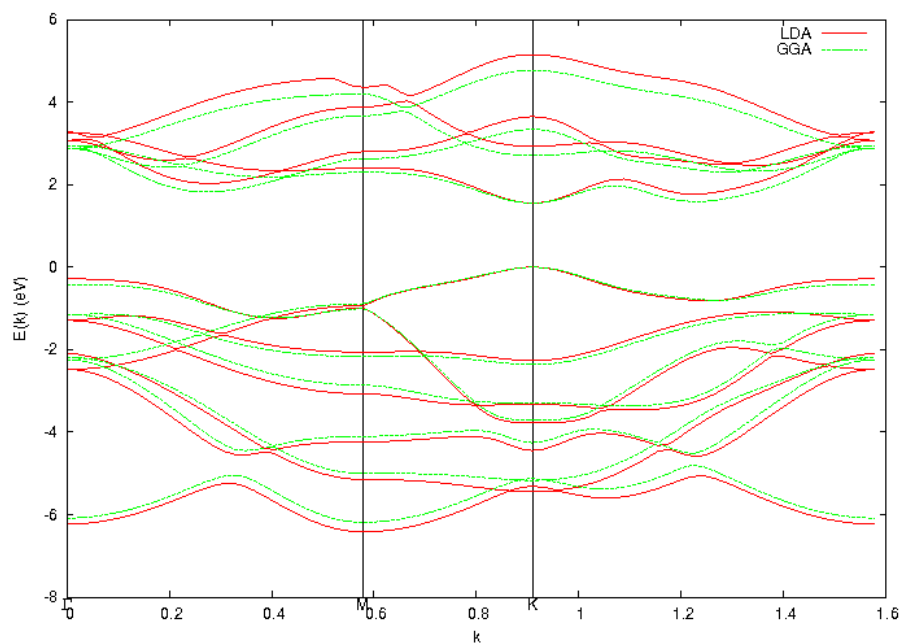
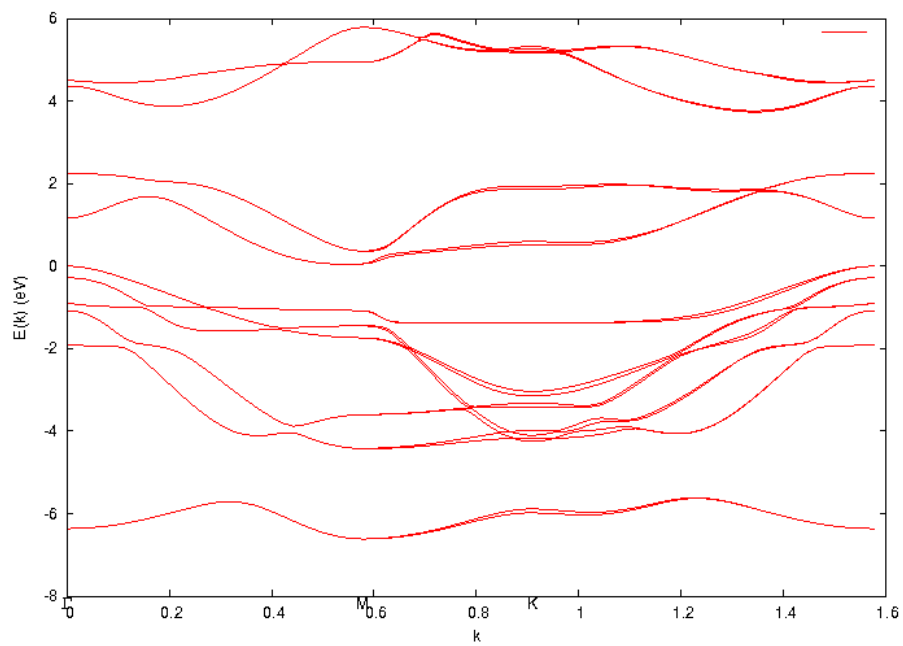


Figura 15: Bande di WSe<sub>2</sub> in GGA con pseudopotenziale Full Relativistic



## 7 Bibliografia

### Riferimenti bibliografici

- [1] Martin, Richard M. (2004), *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge
- [2] Trevisanutto P. *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 226405 (2008).
- [3] Yang Li *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 186802 (2009).
- [4] Kern G. *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 8551 (1999).
- [5] Huda M. N., Kleinman L., Phys. Rev. B **74**, 075418 (2006).
- [6] Furthmüller J., Hafner J. e Kresse G., Phys. Rev. B **50**, 15606 (1994).
- [7] Cooper R. C. *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 035423 (2013)
- [8] He Z., Que W., Applied Materials Today **3** (2016) 23-55
- [9] Kormanyos A. *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 045416 (2013)
- [10] Zahid F. *et al.*, AIP Advances **3**, 052111 (2013)
- [11] Zhu Z. Y., Cheng Y. C. e Schwingenschlögl U., Phys. Rev. B **84**, 153402 (2011)
- [12] Ramasubramaniam A., Phys. Rev. B **86**, 115409 (2012)

## 8 Appendice

[Graphene-PWBands-PZ.in](#)  
[Graphene-PWBands-PBE.in](#)  
[BN-PWBands-PZ.in](#)  
[BN-PWBands-PBE.in](#)  
[MoS2-PWBands-PZ.in](#)  
[MoS2-PWBands-PBE.in](#)  
[MoS2-PWBands-RelPBE.in](#)  
[WSe2-PWBands-PZ.in](#)  
[WSe2-PWBands-PBE.in](#)  
[WSe2-PWBands-RelPBE.in](#)