



**Uema**  
CAMPUS CAXIAS



DEPARTAMENTO DE MATEMÁTICA E FÍSICA  
CURSO DE FÍSICA LICENCIATURA

**GUILHERME MELO FIGUEIRÊDO**

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELETRÔNICAS DO NITRETO  
DE TITÂNIO (TiN) ATRAVÉS DO FORMALISMO DA TEORIA FUNCIONAL DA  
DENSIDADE (DFT)**

CAXIAS-MA

2023

**GUILHERME MELO FIGUEIRÊDO**

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELETRÔNICAS DO NITRETO  
DE TITÂNIO (TiN) ATRAVÉS DO FORMALISMO DA TEORIA FUNCIONAL DA  
DENSIDADE (DFT)**

Monografia apresentada ao curso de  
Licenciatura em Física, como pré-requisito  
para obtenção do grau de licenciado em  
Física pela Universidade Estadual do  
Maranhão UEMA – Campus Caxias

Orientador: Prof. Dr. Ediomar Costa Serra

**CAXIAS-MA**

**2023**

F474a Figueirêdo, Guilherme Melo

Análise das propriedades mecânicas e eletrônicas do nitreto de titânio (TIN) através do formalismo da teoria funcional da densidade (DFT) / Guilherme Melo Figueirêdo. \_\_Caxias: Campus Caxias, 2023.

37f.

Monografia (Graduação) – Universidade Estadual do Maranhão – Campus Caxias, Curso de Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ediomar Costa Serra.

1. TIN. 2. DFT. 2. Propriedades Eletrônicas. 3. Propriedades mecânicas. 4. Bandas. I. Título.

CDU 536.7

**GUILHERME MELO FIGUEIRÊDO**

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELETRÔNICAS DO NITRETO  
DE TITÂNIO (TiN) ATRAVÉS DO FORMALISMO DA TEORIA FUNCIONAL DA  
DENSIDADE (DFT).**

Monografia apresentada ao curso de  
Licenciatura em Física como pré-requisito para  
obtenção do grau de licenciado em Física pela  
Universidade Estadual do Maranhão UEMA –  
Campus Caxias

Aprovado em: 04 / 07 / 2023

**BANCA EXAMINADORA**

*Ediomar Costa Serra*

**Prof. Dr. Ediomar Costa Serra (Orientador)**

Universidade Estadual do Maranhão - UEMA

*Mateus Silva Rêgo*

**Prof. Msc. Mateus Silva Rêgo (Avaliador Interno)**

Universidade Estadual do Maranhão - UEMA

*Jure da Silva Carvalho*

**Prof. Dr. Jure da Silva Carvalho (Avaliador Interno)**

Universidade Estadual do Maranhão - UEMA

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, principalmente ao meu pai que mesmo sem tê-lo fisicamente, eu consegui sentir seu carinho e sua força para me apoiar com base nos ensinamentos e memórias vividas durante os anos que estivemos juntos. Às minhas mães Rosilene de Lima Melo e Mariana Ferreira; as minhas irmãs Ingrid Naara, Geane Melo e Gerisa Christina; à minha prima Francisca, as quais sempre me apoiaram nas minhas tomadas de decisões.

À Universidade Estadual do Maranhão, CESC UEMA, pela a oportunidade de me conceder novos ensinamentos e desafios na minha vida pessoal e profissional.

Ao meu orientador Prof. Dr Ediomar Costa Serra, que com muita sabedoria, paciência e bondade conseguiu extrair o máximo da minha dedicação para essa pesquisa.

Aos meus amigos da minha turma do curso de 2018.1, em especial ao meu grupo de estudos: Andressa Kelly, Gisele Ribeiro, Gilserlane Martins e Tiago Alves.

Aos meus amigos que conheci durante essa caminhada de 2018 até 2023, em especial ao Fandson Silva, Ricardo Gomes, Mateus Silva Rêgo, Layne Ellen e Brendon Menezes.

Agradeço também a todos os professores, colegas e servidores da UEMA que contribuíram de forma direta e indiretamente na minha formação acadêmica.

## RESUMO

O nitreto de titânio (TiN) possui diversas propriedades mecânicas, elétricas e termodinâmicas altamente empregadas em diversos setores industriais, para as quais se torna indispensável o conhecimento e a caracterização desse material. Diante da importância de suas aplicações como revestimento na fabricação de materiais, como em ferramenta de corte, é necessário investigar suas propriedades intrínsecas e usá-las de forma mais precisa. Para isso, é imprescindível entender o arranjo de sua estrutura atômica. A partir disso, na presente pesquisa foi elaborado um estudo das propriedades mecânicas e eletrônicas de filmes finos do nitreto de titânio (TiN) a 20° C, partindo da análise dos resultados de Difração de Raios X (DRX) obtida de filme fino de TiN produzido por plasma. Inicialmente foi realizado o refinamento Rietveld da estrutura cristalina do TiN e posteriormente a otimização geométrica, realizado no programa Quantum espresso. Com isso, foi calculado as propriedades mecânicas, estruturas de bandas e a Densidade de Estados Total (DOS) e Parcial (PDOS), através da Teoria Funcional da Densidade (DFT).

Palavras-chave: TiN, DFT, Propriedades Eletrônicas e Mecânicas, Bandas, DOS, PDOS.

## **ABSTRACT**

Titanium nitride (TiN) has several mechanical, electrical and thermodynamic properties that are highly used in several industrial sectors, for which the knowledge and characterization of this material is essential. Given the importance of its applications as a coating in the manufacture of materials, such as in cutting tools, it is necessary to investigate its intrinsic properties and use them more precisely. For this, it is essential to understand the arrangement of its atomic structure. From this, in the present research a study of the mechanical and electronic properties of thin films of titanium nitride (TiN) at 20° C was elaborated, starting from the analysis of the results of X-Ray Diffraction (XRD) obtained from thin film of TiN produced by plasma. Initially, the Rietveld refinement of the TiN crystal structure was carried out and later the geometric optimization, carried out in the Quantum Express program. With that, the mechanical properties, band structures and the Total State Density (DOS) and Partial Density (PDOS) were calculated, through the Functional Density Theory (DFT).

Keywords: TiN, DFT, Electronic and Mechanical Properties, Bands, DOS, PDOS.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	10
2.1 Estrutura Cristalina .....	10
2.2 Nitreto de Titânio .....	12
<b>2.3 Teoria Funcional da Densidade (DFT)</b> .....	13
2.3.1 Equações de Kohm-Sham .....	16
<b>2.4 Propriedades Mecânicas</b> .....	17
2.4.1 Módulo de Young .....	18
2.4.2 Constante de Poisson .....	19
2.4.3 Tensores de Segunda Ordem .....	20
2.4.4 Pressão de Cauchy .....	21
2.4.5 Razão de Pugh e critério de Pettifor .....	21
<b>2.5 Propriedades Eletrônicas</b> .....	21
2.5.1 Teoria de Bandas .....	21
2.5.2 Densidade de Estados .....	24
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	25
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	27
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	33
<b>6 REFERÊNCIAS</b> .....	34
<b>7 APÊNDICE</b> .....	37



## 1 INTRODUÇÃO

O nitreto de titânio (TiN) é um composto cerâmico bastante aplicado nos mais diversos campos da área industrial, substancialmente, em virtude das suas propriedades mecânicas, tribológicas, térmicas, estruturais, eletrônicas e ópticas. As suas aplicações mais comuns estão relacionadas principalmente ao revestimento protetores de elementos constituintes de máquinas, equipamentos e de ferramentas de cortes (SERRA, 2019).

O estudo das propriedades desse nitreto, são em sua grande maioria realizadas de forma experimental. Porém, com o advento da evolução da tecnologia, tais propriedades também podem ser investigadas utilizando técnicas computacionais como, a Teoria Funcional da Densidade (DFT), que permite estudar o problema de sistemas de muitos corpos (MARQUES, 2006). Através dessa teoria é possível, analisar o comportamento físico e químico de estruturas (especialmente em seu estado relaxado/estado fundamental) através do uso da simulação computacional (SILVA, 2010).

Na Mecânica Quântica a equação de Schrödinger estabelece a função de onda de um sistema quântico, nela possui informações suficientes para caracterizar o estado quântico em que ele se encontra. No entanto, a função de onda de um sistema polieletrônico não é trivial, com isso, são poucos os sistemas que contém soluções analíticas e numéricas, devido as grandes interações eletrônicas de determinadas estruturas. Para a resolução de problemas como esses, foi criado por volta de 1964 o formalismo da Teoria Funcional da Densidade (DFT), sendo estabelecido pelos dois teoremas de Hohenberg & Kohn, demonstrando que a densidade eletrônica possui as informações para o problema de muitos corpos.

A DFT está entre os mais populares e versáteis métodos disponíveis para estudos de quântica computacional e da física do estado sólido (SILVA, 2010). No caso do TiN, os estudos de suas propriedades Físicas ainda não são bem estudadas via simulação, como por exemplo, as suas propriedades mecânicas e eletrônicas.

Portanto, esta pesquisa visa estudar através da Teoria Funcional da Densidade (DFT) as propriedades mecânicas e eletrônicas do nitreto de titânio (TiN). Para tanto, foram utilizados os valores dos parâmetros de rede coletados a partir do refinamento Rietveld da Difração de Raios-X (DRX) de filme fino de TiN, produzidos por plasma a temperatura ambiente. Os cálculos das propriedades foram realizados programa

Quantum espresso, além do uso do Vesta para visualização da estrutura e do software REX para refinamento Rietveld.

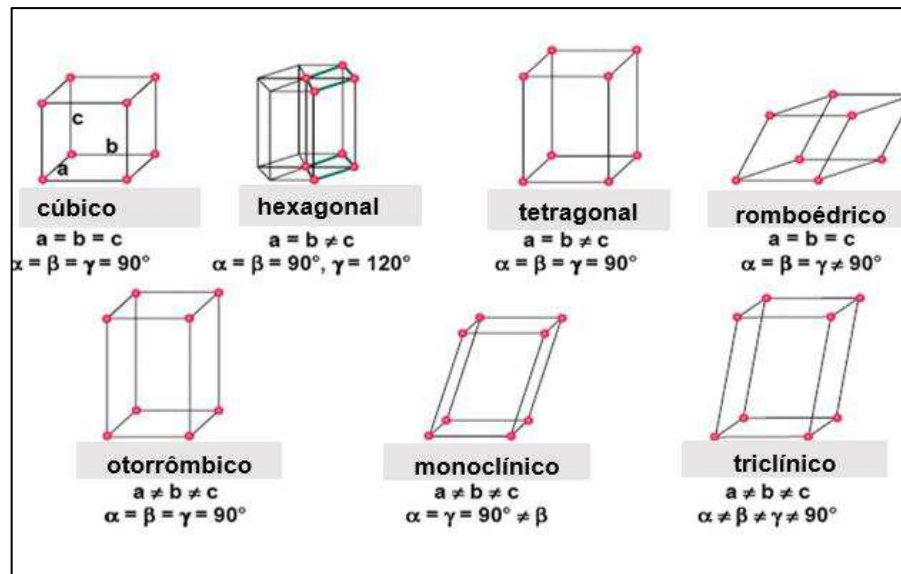
## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Estruturas Cristalinas**

Segundo BARROS (2011), a estrutura física dos materiais sólidos depende fundamentalmente dos átomos, íons ou moléculas que os formam. Com isso, tem-se que uma rede cristalina ou retículo cristalino, pode ser definida como um arranjo infinito e tridimensional (3-D) de pontos, além do arranjo que também são encontrados em duas dimensões (2-D). Assim, cada ponto tem idênticas vizinhanças, ou seja, o arranjo desses pontos em torno de um ponto particular deve ser igual ao arranjo em torno de qualquer outro ponto da rede cristalina. Cada ponto com idênticas vizinhanças é chamado nó da rede ou simplesmente nó.

A maioria dos materiais comumente utilizados em engenharia, especialmente os metálicos, exibem um formato geométrico de seus átomos, constituindo uma estrutura cristalina. BARROS (2011), cita que somente sete arranjos em três dimensões representam as estruturas de todas as substâncias cristalinas já conhecidas, denominados de sistemas cristalinos tridimensionais, sendo eles: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclínico, hexagonal e romboédrico. Na Figura 01, tem-se as características desses sistemas e seus formatos geométricos.

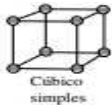
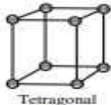

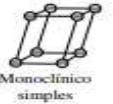


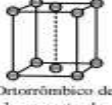





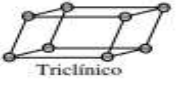
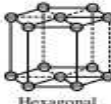
Figura 01-Sistemas cristalinos existentes em 3-D.



Fonte: UFES (2016). Com adaptações.

Dentro desses sete sistemas cristalinos, há um total de quatorze arranjos distintos 3-D nos quais os pontos da rede podem se arrumar, conhecidos como redes de Bravais, conforme a Figura 02.

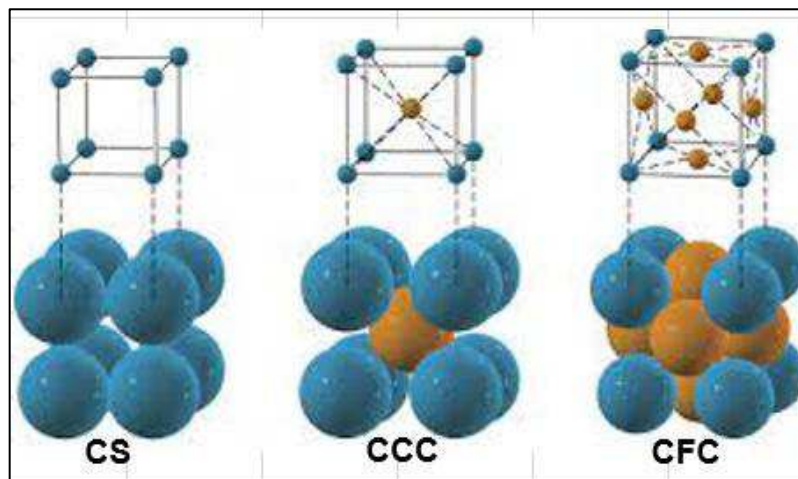
Figura 02-Redes de Bravais dos sistemas cristalinos em 3-D.

SISTEMAS			
CÚBICO	TETRAGONAL	ORTORRÔMBICO	MONOCLÍNICO
 Cúbico simples	 Tetragonal simples	 Ortorrômbico simples	 Monoclinico simples
 Cúbico de corpo centrado	 Tetragonal de corpo centrado	 Ortorrômbico de base centrada	 Monoclinico de base centrada
	<b>ROMBOÉDRICO</b>	 Ortorrômbico de corpo centrado	
	 Romboédrico	 Ortorrômbico de face centrada	<b>TRICLÍNICO</b>
 Cúbico de face centrada	<b>HEXAGONAL</b>		 Triclinico
	 Hexagonal		

Fonte: BARROS (2011)

A estrutura cúbica é a de maior ocorrência nas substâncias cristalinas. Entre os exemplos de materiais que cristalizam segundo essa estrutura, incluem-se a maior parte dos metais comuns. As estruturas cúbicas são classificadas de acordo com a posição que os átomos ocupam na estrutura, podendo ser uma Cúbica Simples (CS), Cúbica de Corpo Centrado (CCC) e Cúbica de Face Centrada (CFC), conforme a Figura 03. A CS possui um átomo disposto em cada vértice do cubo; a CCC possui um átomo posicionado em cada vértice e um no centro do mesmo e a CFC possui um átomo localizado em cada vértice do cubo e um no centro de cada face.

Figura 03-Sistemas cúbicos.

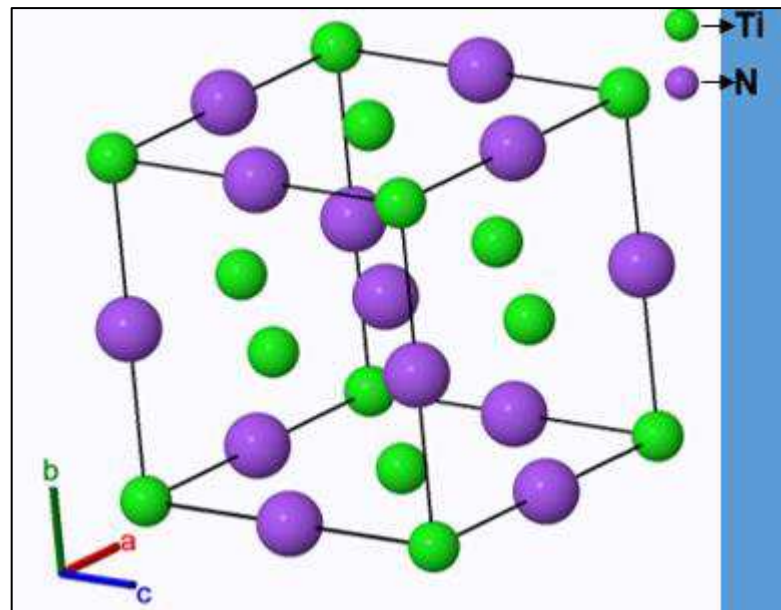


Fonte: UTFPR (2014). Com adaptações.

## 2.2 Nitreto de Titânio

Segundo SERRA (2019) o Nitreto de Titânio é um composto cerâmico bastante utilizado como revestimento nas indústrias graças ao seu pequeno valor do coeficiente de atrito, à sua elevada dureza, boa resistência ao desgaste e ótima performance à alta temperatura e oxidação. O TiN possui a cor dourada e tem sua forma estrutural organizada em uma estrutura cristalina do tipo de cúbica de face centrada (CFC), conforme visto na figura 04.

Figura 04-Estrutura cristalina CFC do TiN



Fonte: Aflow (2023)

Ainda de acordo com SERRA (2019), o composto TiN possui características de ligação química do tipo metálica e covalente. Além disso, por se tratar de um nitreto de metais de transição, os mesmos são utilizados geralmente como revestimentos duros a fim de aperfeiçoar propriedades mecânicas, elétricas e químicas junto a outros materiais.

### 2.3 Teoria Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria Funcional da Densidade (DFT) é tida como uma nova perspectiva da mecânica quântica, pois trata-se de um método aliado para a simplificação e a resolução dos problemas polieletrônicos da equação de Schrodinger. Foi idealizada por Walter Kohn por volta dos anos de 1960 e é empregada juntamente com ferramentas computacionais, em que através disso permite a realização de cálculos importantes para a compreensão e previsão de importantes propriedades de átomos, moléculas e sólidos (MARQUES, 2006).

Segundo SILVA (2010) o formalismo do Funcional da Densidade (DFT) foi estabelecido por Hohenberg & Kohn em 1964. Eles conseguiram provar que a densidade eletrônica possui todas as informações sobre os átomos que também são encontrados na função de onda de muitos elétrons, porém, mais fáceis de serem

obtidas devido a simplificação com a utilização dos funcionais em termos da densidade eletrônica.

O estudo de materiais sólidos requer uma descrição acurada de sistemas dinâmicos de muitas partículas (núcleos e elétrons) que sofrem interações entre si. Em sistemas cristalinos, como no caso das fases intermetálicas, torna-se importante conhecer a estrutura eletrônica desses materiais. A estrutura eletrônica, por sua vez confere uma série de propriedades importantes a estes materiais. Para este tipo de estudo, o conhecimento das estruturas cristalinas com menor energia (estado fundamental) é essencial (PINTO, 2009).

Os sólidos são constituídos de um grande número de partículas e o tratamento matemático para calcular a estrutura eletrônica para sistemas deste tipo, a princípio, pode parecer impossível se for levar em consideração a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo para o sistema no estado fundamental (PINTO, 2009), conforme a equação 01:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad 01$$

Em que  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano e  $\psi$  é a função de onda associada e  $E$  é a energia.

O operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  para o sólido deve ser descrito como uma soma de outros operadores, vide equação 02:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nm} \quad 02$$

Cada termo da equação acima significa:  $\hat{T}_n$  operador da energia cinética dos núcleos;  $\hat{T}_e$  operador energia cinética dos elétrons;  $\hat{V}_{ee}$  operador da energia potencial de interação (repulsão) elétron-elétron;  $\hat{V}_{ne}$  a energia potencial de interação (atração) núcleo-elétron;  $\hat{V}_{nm}$  a energia potencial de interação (repulsão) núcleo-núcleo (PINTO, 2009).

A solução para a equação 01 é complexa e impraticável analiticamente e numericamente nos métodos tradicionais dos problemas multieletrônicos. Com isso, torna-se necessário o emprego de determinadas aproximações para a resolução do hamiltoniano da equação 02. A primeira aproximação empregada é a de Born-

Oppenheimer (BO) ou aproximação adiabática, que trata separadamente a dinâmica do núcleo e a dinâmica dos elétrons. Nela considera-se que os núcleos estão estáticos e os elétrons se movem a uma velocidade apreciável no campo destes núcleos fixos, devido a massa do próton ser aproximadamente 1836 vezes maior que a do elétron. Desta forma, o operador Hamiltoniano da equação 02 assume o seguinte formato na equação 03:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad 03$$

Em que  $\hat{H}$  conhecido como operador Hamiltoniano, em que o termo  $\hat{T}_n$  tende a zero e  $\hat{V}_{ne}$  são desprezados devido a aproximação (PINTO, 2009).

Ainda que a equação 03 seja mais simples em relação a equação 02, a resolução da equação de Schrodinger ainda permanece difícil. Para que esses sistemas sólidos possam ser tratados computacionalmente, outras aproximações devem ser levadas em consideração, para viabilizar e melhorar a acurácia da solução do problema. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) se configura como uma importante ferramenta, e aparece como um dos métodos mais utilizados na atualidade (PINTO, 2009).

A DFT consiste em descrever os termos da equação 02 em termos da densidade eletrônica das partículas,  $\rho$ , que passam a ter o seguinte formato na equação 04:

$$E(\rho) = \hat{T}_e(\rho) + \hat{U}_{ee}(\rho) + \hat{V}_{ne}(\rho) \quad 04$$

Em que  $\hat{U}_{ee}$  é a energia de interação elétron-elétron.

A base da DFT é fundamentada em dois teoremas de Hohenberg e Kohn publicados em 1964:

**Teorema 1:** O potencial externo,  $v$ , que é sentido pelos elétrons é uma função exclusiva da densidade eletrônica,  $\rho$ .

**Teorema 2:** A energia no estado fundamental  $E_0(\rho)$ , será mínima para densidade eletrônica,  $\rho$ , exata.

Ambos os teoremas são facilmente encontrados no artigo de Hohenberg e Kohn publicado em 1964. O segundo teorema de Hohenberg e Kohn prova que a energia total de um sistema pode ser obtida como função da densidade eletrônica,  $\rho$ . Porém, ele não é capaz de estabelecer a forma exata com que ocorre essa dependência e como a energia é calculada. Para esta solução, KOHN e SHAM, estabeleceram um método (PINTO, 2009).

### 2.3.1 Equações de Kohn-Sham

O método estabelecido por Kohn e Sham, método KS, propõe uma estratégia para realização de cálculos de estrutura eletrônica de sistemas de muitas partículas pela resolução de  $E(\rho)$  no estado em que os elétrons não sofrem interação entre si, ou seja, não interagentes (PINTO, 2009). As equações do método KS levam em consideração a correlação eletrônica, além da interação de troca entre os elétrons. Nesse sentido, a equação 05 relaciona o funcional da energia da seguinte forma.

$$E(\rho) = \int \rho(r)v(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G(\rho) \quad 05$$

Em que expressão  $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r'$  refere-se interação clássica Coulombiana entre os elétrons. O termo  $G(\rho)$  é também um funcional universal e escrito conforme a equação 06:

$$G(\rho) \equiv T_0(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad 06$$

O termo  $T_0(\rho)$  refere-se à energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem e  $E_{xc}(\rho)$  é o termo definido como o funcional da energia de troca e correlação eletrônica para um sistema de elétrons que interagem, que pode ser escrito conforme a equação 07:

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r))d^3r \quad 07$$

Assim, reescrevendo a equação 05 tem-se:



$$E(\rho) = \int \rho(r)v(r)d^3 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))d^3r \quad 08$$

Ao estabelecer uma análise funcional na condição de minimização da  $E(\rho)$  e estabelecendo um vínculo que é o multiplicador de Lagrange,  $\mu$ , a equação 07 chega-se na seguinte forma:

$$\int \delta\rho(r) \left[ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}(\rho) - \mu \right] d^3r = 0 \quad 09$$

Em que  $v_{xc}(\rho)$  é o potencial de troca e correlação, definido por:

$$v_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \quad 10$$

Assim, a equação 07 pode ser obtida a partir da resolução da equação de Schrödinger para uma partícula, tendo como resultado o Hamiltoniano de KS, isto é, a equação 11:

$$h^{KS}\psi(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad 11$$

## 2.4 Propriedades Mecânicas

A elasticidade de um material pode ser estudada pela teoria da elasticidade que nos permite obter grandezas físicas, tais como os módulos de Young, de torção ou de cisalhamento, tensores de segunda ordem, razão de Pugh, coeficiente de Poisson e Pressão de Cauchy. Tais constantes, estão relacionadas com as forças ou torques bem direcionados que determinados materiais são submetidos durante um ensaio (HESSEL *et al.* 2016). Ainda de acordo com (HESSEL, et al. 2016), esses módulos podem fornecer informações sobre as forças internas moleculares de determinado corpo e são elas que permitem caracterizar propriedades importantes que auxiliam na

viabilização de determinados materiais a serem empregados em diversos projetos na sociedade e no campo da engenharia.

### 2.4.1 Módulo de Young

Respeitado o limite elástico, uma alteração  $\Delta l$  no comprimento  $l$  de um fio sob ação de uma força  $\vec{F}$  será, segundo a lei de Hooke, dada pela equação 12 (HESSEL *et al.* 2016).

$$\Delta l = K\vec{F} \quad 12$$

Em que a constante  $K$  é uma característica do corpo que sofreu a deformação. No entanto, há momentos em que se torna necessário utilizar a constante do material e não a do corpo.

Imaginemos uma carga (peso) suspensa por um fio preso no teto. Por causa da carga suspensa, o fio estica-se, isto é, seu comprimento  $l$  sofre um aumento. Agora se tomarmos um pedaço do mesmo tipo de fio de comprimento  $2l$ , então sob a ação da mesma carga, o aumento no comprimento do segundo fio será duas vezes o comprimento do primeiro, e assim sucessivamente. Com isso, desde que não se exceda o limite elástico do fio, ou seja, desde que não haja deformação permanente, o acréscimo  $\Delta l$  no comprimento  $l$  do fio para uma dada carga é proporcional ao comprimento do fio ( $\Delta l$  a  $l$ ) (HESSEL *et al.* 2016).

Se, por outro lado, a carga for suspensa por dois pedaços de fio idênticos, presos no teto um ao lado do outro, o acréscimo no comprimento de cada fio será a metade daquele sofrido por um único desses pedaços sujeito à mesma carga. Assim, em geral, o acréscimo no comprimento para uma dada carga é inversamente proporcional à seção transversal  $A$  do fio ( $\Delta l$  a  $A^{-1}$ ). Mas, pela Lei de Hooke,  $\Delta l$  também é proporcional à força  $F$  exercida pela carga (HESSEL *et al.* 2016). Dessa forma, combinando os resultados obtém-se a equação 13:

$$\frac{\Delta l}{l} = K \frac{F}{A} \quad 13$$

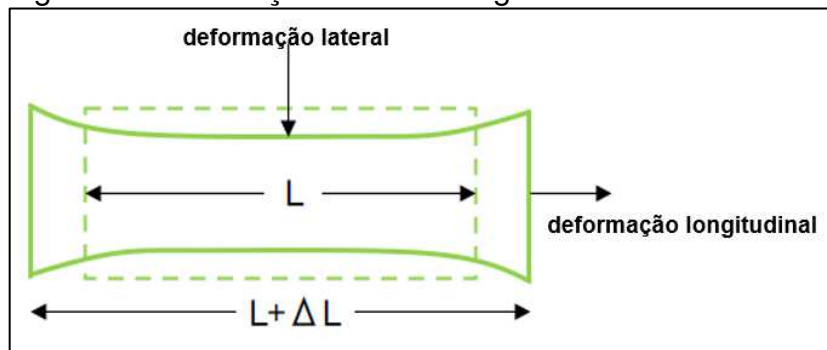
Sendo K o coeficiente de elasticidade do material. Tomando  $E=1/K$  obtém-se a equação da Lei de Hooke em termos de Young, equação 14:

$$E = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta L}{l}} = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\text{tensão}}{\text{alongamento}} \quad 14$$

#### 2.4.2 Constante de Poisson

A constante de Poisson ( $\nu$ ) é um parâmetro mecânico fundamental que descreve a razão entre a deformação lateral e a longitudinal de um material sob carga mecânica, conforme mostra a Figura 05.

Figura 5- Deformação lateral e longitudinal de um material.



Fonte: Acervo Lima (2022)

O valor preciso da razão de Poisson é controlado pela microestrutura do material. Para materiais isotrópicos macroscópicos, a razão de Poisson  $\nu$  é estritamente limitada entre -1 e 0,5. No entanto, para materiais anisotrópicos não existem tais limites, e para sólidos cristalinos  $\nu$  pode variar amplamente dependendo de qual eixo está sendo deformado (MCCARTHY, 2014).

Ainda de acordo com (MCCARTHY, 2014), como os nanomateriais podem exibir uma variedade de estruturas diferentes - de policristalino a cristais únicos com diferentes direções de crescimento - grandes variações em  $\nu$  podem ser esperadas para um determinado nanomaterial. O aumento do papel da tensão superficial em nanomateriais também pode modificar  $\nu$  mesmo no caso de sistemas policristalinos. Geralmente  $\nu$  é derivado de medições separadas do cisalhamento e dos módulos de Young (E).

Quando uma força atua diretamente no eixo central de um objeto, ou seja, quando uma tensão axial ( $\sigma$ ) é aplicada em um corpo gerando uma deformação elástica, surge uma razão negativa entre as tensões lateral e axial, a qual é definida como razão ou coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) na equação 15:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z} \quad 15$$

Em que  $\varepsilon$  é referente a deformação em cada direção tridimensional.

Para os materiais isotrópicos, isto é, aqueles que apresentam as mesmas propriedades físicas independente da direção cristalográfica, os módulos de cisalhamento e elasticidade estão correlacionados entre si e com o coeficiente de Poisson de acordo com a equação 16 (apêndice A), conforme escreve GARCIA (2010).

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad 16$$

Em que G é o módulo de cisalhamento descrita pela equação 17:

$$G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\text{tensão cisalhante}}{\text{def.elástica de cisalhamento}} \quad 17$$

### 2.4.3 Tensores de Segunda ordem

Tensores, segundo ARGENTA (2020), são quantidades que possuem magnitude e duas direções (tensores de segunda ordem), como tensão e deformação ou mais direções (tensores de alta ordem), como o tensor constitutivo elástico linear (quarta ordem). Além disso, um tensor é uma transformação linear, ou seja, deve obedecer a regra de transformação dos eixos.

A definição de tensores de segunda ordem, segundo PALMA (2018) é: sejam  $V$  um espaço vetorial e  $T$  um operador linear de  $V$ . O conjunto de todos os operadores lineares de  $V$  será denotado por  $\mathcal{L}(V)$ , que é um espaço vetorial. Os elementos de  $\mathcal{L}(V)$  são chamados de tensores de segunda ordem.

O tensor  $T$  associa a cada elemento  $v \in V$ , um único elemento  $Tv$  em  $V$ . No caso particular do produto tensorial de dois vetores  $u, v \in V$ , é representado por:  $u \otimes v$ ,

o operador linear que a cada vetor  $w \in V$  associa um vetor de  $V$  dado por:  $(u \otimes v)w = \langle v, w \rangle u, \forall w \in V$ .

#### 2.4.4 Pressão de Cauchy

Segundo IRGENS (2008) Pressão de Cauchy trata-se de um tensor de segunda ordem nomeado em homenagem a Augustin-Louis Cauchy. Possui nove componentes  $\sigma_{ij}$  que são utilizadas para definir o estado da tensão e deformação dentro de um material. Logo, a pressão de Cauchy é definida em termos das constantes elásticas monocristalinas de um material cúbico e geralmente é utilizada para descrever a natureza das ligações de um material.

Segundo IQBAL (2022) a pressão de Cauchy, assim como a razão de Poisson, são utilizados para a caracterização das propriedades mecânicas de um material. Quando se tem um valor de Pressão  $C_{12} - C_{44}$  positivo, então o material é considerado com natureza dúctil, enquanto se os valores forem negativos, o cristal será definido como frágil.

#### 2.4.5 Razão de Pugh e Critério de Pettifor

Diversos modelos buscam desvendar e prever o comportamento das propriedades mecânicas dos materiais. Amplamente o mais utilizado, devido a facilidade com as quais as constantes elásticas conseguem ser calculadas pela teoria do funcional da densidade, o método de Pugh ou a razão de Pugh é mais um dos critérios que permitem abordar a natureza da fragilidade e ductilidade dos materiais.

Pugh analisando o módulo de cisalhamento,  $G$ , com ductilidade e o módulo de volume,  $B$  (parâmetro que descreve a tendência do material se deformar em todas as direções quando uniformemente carregado em todas as direções) de dados experimentais de diversos metais elementares, discutiu o critério, que mais tarde ficaria chamado de razão ou critério de Pugh, onde observou que os metais com um valor pequeno na razão entre o cisalhamento pelo módulo de volume,  $G/B$ , eram geralmente de natureza dúcteis, enquanto os metais com uma alta razão  $G/B$  eram geralmente frágeis (SENKOV, 2021).

Assim, Pugh não propôs um valor crítico de  $G/B$  para a transição do comportamento dúctil para o frágil; no entanto, análises posteriores de vários sistemas

de ligas cristalinas sugeriram que o comportamento frágil seria comum quando  $G/B \geq 0,57$ , enquanto em vidros metálicos uma transição acentuada foi observada em  $G/B \approx 0,41-0,43$  (SENKOV, 2021).

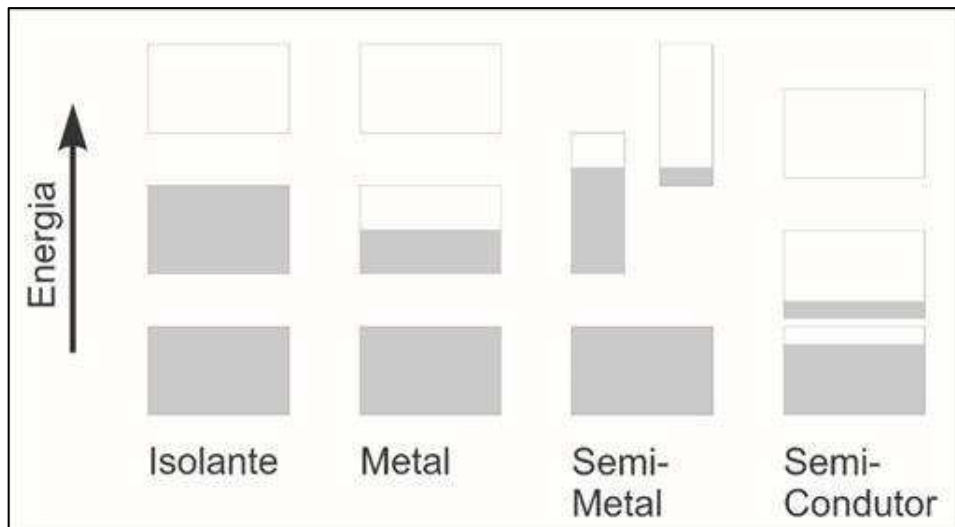
O critério de Pettifor é outro método de análise utilizado na caracterização de materiais em relação à sua ductibilidade e fragilidade. Pettifor em meados de 1980 conduziu uma análise da mecânica quântica da hibridização de ligações em uma série de intermetálicos e derivou um critério de ductilidade separado baseado na diferença entre duas constantes elásticas de cristal único,  $C_{12}$  e  $C_{44}$ . De acordo com o critério de Pettifor, que foi derivado usando um potencial de muitos corpos que inclui explicitamente o caráter angular dos orbitais de ligação, o material com ligações metálicas não direcionais é intrinsecamente dúctil e tem uma pressão de Cauchy positiva,  $C'' = C_{12} - C_{44} > 0$ ; enquanto o material com pressão de Cauchy negativa ( $C'' < 0$ ) possui ligação covalente direcional e é intrinsecamente frágil (SENKOV, 2021).

## **2.5 Propriedades Eletrônicas**

### **2.5.1 Teoria de Bandas**

A diferença entre um bom condutor e um bom isolante é abissal. Um metal puro pode ter uma condutividade elétrica de menos de  $10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$  a 1 K, se o metal não se tornar supercondutor. À mesma temperatura, um bom isolante pode apresentar uma condutividade elétrica de mais de  $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ . Talvez não exista nenhuma propriedade comum dos sólidos como uma faixa tão grande de variação. Todo sólido contém elétrons; a questão importante para a condutividade elétrica é como os elétrons respondem a um campo elétrico aplicado (KITTEL, 2013). Observa-se na Figura 06 que os elétrons nos cristais são agrupados em bandas de energia ou lacunas de bandas, resultantes da interação das ondas dos elétrons de condução com os íons do cristal.

Figura 06-Esquemática da estrutura de bandas e caracterização elétrica.



Fonte: KITTEL (2013).

Ainda conforme KITTEL (2013), o cristal comporta-se como um material isolante quando as bandas de energia estão vazias ou preenchidas, visto que não há movimento de elétrons de um nível para outro, sob a ação de um campo elétrico aplicado, tendo uma energia de banda maior que 3 eV. Já um cristal, comporta-se como metal (condutor) quando uma ou mais bandas de energia estiverem parcialmente preenchidas, cerca de 10 a 90 de percentual preenchidas, possuindo energia de banda praticamente nula, próxima à 0 eV.

E a última classificação como semicondutor, o cristal possui bandas completamente preenchidas, exceto uma ou duas bandas ligeiramente preenchidas ou ligeiramente vazias, tendo um valor intermediário de energia na ordem de 3 eV.

A estrutura de bandas de um cristal muitas vezes pode ser descrita adequadamente pelo modelo do elétron quase livre, no qual se supõe que os elétrons de uma banda são perturbados apenas ligeiramente pelo potencial periódico dos íons da rede cristalina. Ainda segundo KITTEL (2013) este modelo responde qualitativamente a quase todas as perguntas a respeito do comportamento dos elétrons em metais. As bandas proibidas são causadas por reflexões de Bragg das ondas eletrônicas nos cristais. Quando ocorre uma reflexão de Bragg, não existem soluções progressivas da equação de Schrödinger. São estas bandas proibidas que determinam se um sólido é um isolante ou um condutor.

### 2.5.2 Densidade de Estados

A Densidade de Estados (DOS) e Densidade Parcial de Estados (PDOS) é talvez o conceito mais importante para entender as propriedades físicas do material, pois fornece uma maneira simples de caracterizar estruturas eletrônicas complexas. Os principais aspectos que fundamentam as propriedades elétricas e ópticas dos materiais são visualmente aparentes na DOS (TORIYAMA, 2022).

Segundo DAVIES (1998), a densidade de estados total (DOS) dá o número de estado de elétrons (ou lacunas) permitidos por volume em uma determinada energia. Enquanto a densidade de estados parciais (PDOS) dá a projeção de orbital particular de um átomo particular na densidade de estados. Assim, ao somar todas as projeções da PDOS, terá a densidade total do estado (DOS). A função densidade de estados quando multiplicada por um intervalo de energia, fornece a concentração total de estados disponíveis naquela faixa de energia, dada pela equação 18.

$$N_{\text{intervalo}} = \rho_{\text{energia}}(E)dE \quad 18$$

Em que  $N_{\text{intervalo}}$  é a densidade de portadores presentes na faixa de energia  $dE$  e  $\rho_{\text{energia}}$  é a densidade desejada da função de estados. Também, essa equação acima pode ser reescrita da seguinte forma (equação 19), para representar a concentração total de estados disponíveis no sistema entre as energias  $E_1$  e  $E_2$ .

$$N_{\text{total}} = \int_{E_1}^{E_2} \rho_{\text{energia}}(E)dE \quad 19$$

Assim, níveis atômicos discretos assumem no sólido níveis contínuos. Diz-se então que formou-se uma estrutura de bandas. Um elétron em um semicondutor pode frequentemente ser descrito por uma energia cinética  $E = \frac{\vec{p}^2}{2m^*}$ , análoga à imagem clássica, onde  $\vec{p}$  é o momento linear e  $m^*$  é a massa efetiva do elétron. Já na mecânica quântica, o momento de um elétron é dado por  $\vec{p} = \hbar\mathbf{k}$ , sendo  $\hbar$ , a constante reduzida de Planck e  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda.  $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*}$ , para um elétron acelerando em uma banda.



### 3 METODOLOGIA

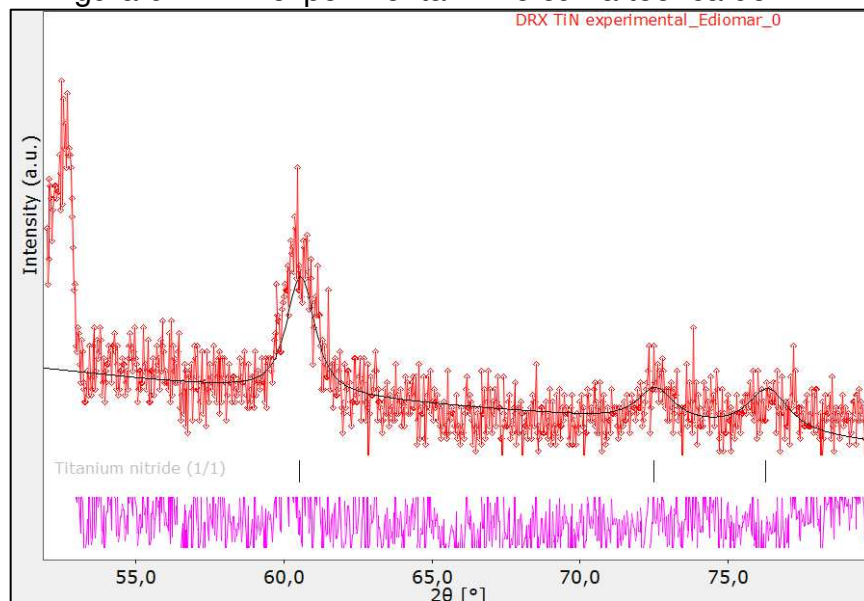
A presente pesquisa busca, via simulação computacional, calcular e estudar as propriedades mecânicas e eletrônicas do cristal nitreto de titânio (TiN), obtido de filme fino produzido por plasma a temperatura ambiente (20°C). Esse material foi adquirido, do laboratório de plasma do programa de pós-graduação em Ciências e em Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Sergipe - UFS.

A simulação computacional foi realizada no Laboratório de Física de Materiais e divulgação científica (FISMAT) da UEMA Campus de Caxias, em parceria com os bolsistas do programa de iniciação científica (PIBIC) do curso de Física licenciatura. Para a investigação das propriedades e realização dos cálculos, foi utilizada a técnica do Funcional da Densidade (DFT). Para isso, foi utilizado o programa Quantum expresso. Além disso, foram utilizados os softwares, REX e VESTA.

O programa REX foi utilizado para fazer o refinamento Rietveld. Este método é amplamente usado para caracterização estrutural de compostos cristalinos. O método Rietveld consiste basicamente em ajustar uma curva teórica ao difratograma experimental de DRX, por meio do método dos mínimos quadrados (MOURÃO 2021). A curva teórica contém parâmetros estruturais, tais como dimensões de célula unitária e posições atômicas, de modo que o procedimento de ajuste resulta no refinamento dos parâmetros.

Para esse refinamento ser realizado, precisa seguir algumas etapas até a sua conclusão, sendo elas descritas a seguir. Primeiramente deve-se carregar o arquivo XY (difratograma) experimental do TiN (Figura 07), a curva em vermelho representa esse arquivo. Posteriormente realiza-se o download no software do CIF obtido no repositório Aflow, para ajustar uma curva teórica para o cristal, conforme mostra a Figura 07, na curva em preto.

Figura 07-DRX experimental XY e curva teórica do TiN.



Fonte: O próprio autor, 2023.

Em seguida no REX, abriu-se a seção *Instruments*, e na aba *parameters*, foi selecionada a *Scale factor*, *2-thetaoffset* e fez-se um clique em *update*. Em seguida, em *Background*, *properties*, adicionou-se um coeficiente P3 seguido da seleção dos coeficientes pré-existentes (p1, p2, p3). Em seguida clicou-se em *run* para rodar os comandos selecionados. Na parte *Sample*, na aba *Parameters* foram selecionados os parâmetros *Pseudo-Voigt* e o parâmetro de Isotropia e Ocupação, e novamente clicou-se em *run* para finalizarmos o processo de refinamento.

Caso os parâmetros RWP e GOF, estiverem abaixo de 2,0, o processo de refinamento é aceitável, mostrando a boa qualidade do refinamento, resultado da baixa discordância entre os valores estatísticos esperados por trás da teoria estatística do refinamento Rietveld.

Ainda no ReX, encontramos os parâmetros de rede, ou seja, vetores unitários a, b e c (*\_cel\_length\_a*, *\_cel\_length\_b*, *cel\_length\_c*), e os valores de Isotropia e ocupação da célula do TiN.

Após a etapa anterior, no programa VESTA, os parâmetros de rede foram alterados, (*cel\_length*), *b* (*cel\_length*), *c* (*cel\_length*) e (*cell\_volume*) que correspondem aos vetores unitários (a, b e c), e também o volume da célula e os fatores de isotropia e ocupação. Em seguida, um novo arquivo CIF foi exportado para a prosseguir com a realização dos cálculos das propriedades desejadas.

O novo CIF do TiN foi inserido no programa Quantum expresso, para realização dos cálculos. Inicialmente realizou-se a otimização geométrica do cristal TiN para a obtenção da 1ª Zona de Brillouin e em seguida procedeu os cálculos das propriedades mecânicas e eletrônicas via DFT. Para as energias de troca e correlação foi utilizado o funcional Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

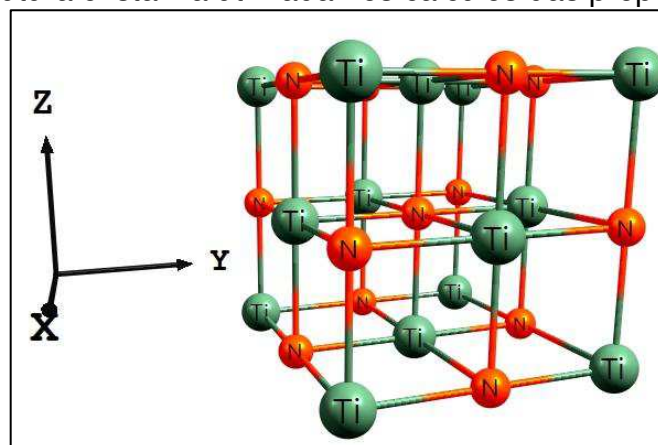
Os resultados das propriedades mecânicas foram calculados utilizando as equações e a matriz tensorial referentes na literatura (Apêndice A), presentes em trabalhos como de SEIFITOKALDANI (2016) e CHEN (2009).

Por fim, foram transportados os dados obtidos para o programa Origin, onde foram plotados os gráficos das estruturas de bandas, da densidade total de estados e densidade de estados parciais. Já as propriedades mecânicas foram encontradas no arquivo de formato .txt, e construída uma tabela com os resultados.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho, teve como base uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), do grupo espacial FM-3M de número 225, observada na Figura 08. Utilizou-se uma Difração de Raio X (DRX) experimental obtida de um filme fino de TiN, produzido por plasma a 20°C, para realizar o refinamento Rietveld e executar os cálculos computacionais via técnica de DFT.

Figura 08-Estrutura cristalina utilizada nos cálculos das propriedades do TiN



Fonte: Chemcraftprog.com (2023)

Após o refinamento Rietveld, foi utilizada a célula unitária para a realização dos cálculos das propriedades do material, possuindo o arranjo descrito na tabela 1. Para os cálculos das propriedades, dispôs dos parâmetros de rede do nitreto de titânio no Quantum espresso, sendo usado a aproximação de gradientes generalizados (GGA), com uma energia de corte igual à 350 eV, energia atômica de  $2,0 \times 10^{-5}$  eV e um conjunto de K-points de 6x6x6.

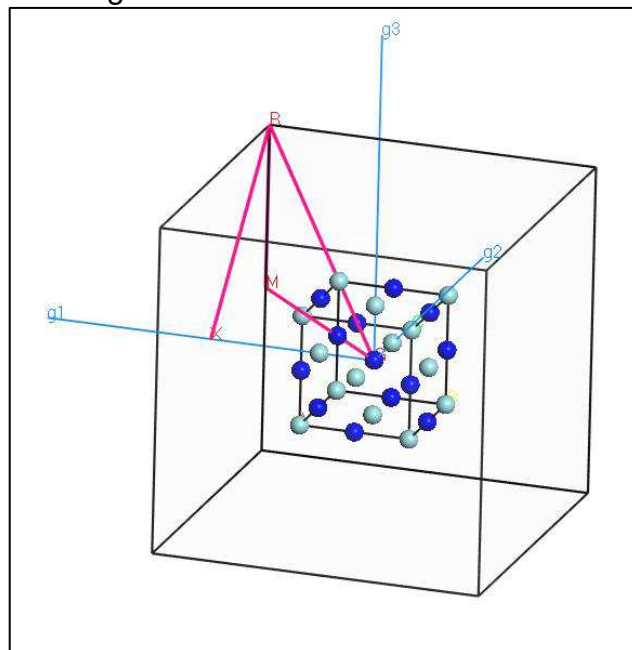
Tabela 1- Dados da célula primitiva

Comprimento da célula	Ângulo da célula	Volume da célula	Coordenada atômica do Nitrogênio	Coordenada atômica do Titânio	Valência do Titânio	Valência do Nitrogênio
$a=b=c$ 4.293492 Å	$\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	79.146539 Å <sup>3</sup>	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	12	5

Fonte: <http://www.aflowlib.org/material/?id=105128>.

Além disso, a célula primitiva contém uma configuração de 14 átomos de titânio e 13 átomos de nitrogênio, tendo a sua configuração otimizada no programa Quantum espresso pelo processo de otimização da geometria, tendo a representação da sua 1ª Zona de Brillouin na Figura 09.

Figura 09-Zona de Brillouin do TiN



Fonte: O próprio autor, 2023

#### 4.1 Propriedades Mecânicas

Na investigação das propriedades mecânicas do Nitreto de Titânio (TiN) foram calculadas as constantes elásticas, levando em conta a simetria cúbica de face centrada do cristal. Para essa simetria, segundo YALAMEHA (2021), apenas três constantes são capazes de caracterizar tais propriedades, descritas pelos tensores de segunda ordem ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ). Além disso, conforme a tabela 2, e com base na folha de dados analisados no Quantum expresso, obteve-se os valores para a pressão de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ), módulo de Massa (B), módulo de cisalhamento (G), módulo de Young (E), coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) e da razão de Pugh (G/B).

Tabela 2- Constantes elásticas obtidas na simulação.

CFC	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{12}-C_{44}$	B	G	E	$\nu$	G/B
TiN (20° C)	628,30	96,66	189,77	-93,10	273,87	220,19	520,95	0,1829	0,8039

Fonte: O próprio autor, 2023

Os resultados acima das constantes elásticas estão próximos aos encontrados por SEIFITOKALDANI (2016), CHEN (2009) e MOHAMMADPOUR (2017) onde permitem realizar a caracterização do material quanto as suas propriedades e características mecânicas, principalmente a elasticidade, fragilidade e ductibilidade. O coeficiente de Poisson para materiais frágeis deve possuir valor menor do que 0,26, caso contrário o material é classificado como dúctil (GREAVES, 2011). De acordo com a tabela 2, o valor encontrado para o coeficiente de Poisson  $\nu$  foi de 0,1829, medida bem abaixo do que 0,26, o que permite a classificação do Nitreto de Titânio (TiN) como um material de natureza frágil.

Além dos resultados acima, os valores encontrados para a Pressão de Cauchy e Razão de Pugh reforçam a característica do TiN como um material frágil. Segundo SENKOV (2021), o valor crítico para a Razão de Pugh que separa os materiais dúcteis dos frágeis é de 1,75, logo, quanto maior for a razão G/B a partir desse valor, o cristal possuirá a propriedade de ductilidade. No caso do cristal do TiN o valor obtido foi de 0,8039, o que novamente reafirma a fragilidade do material.

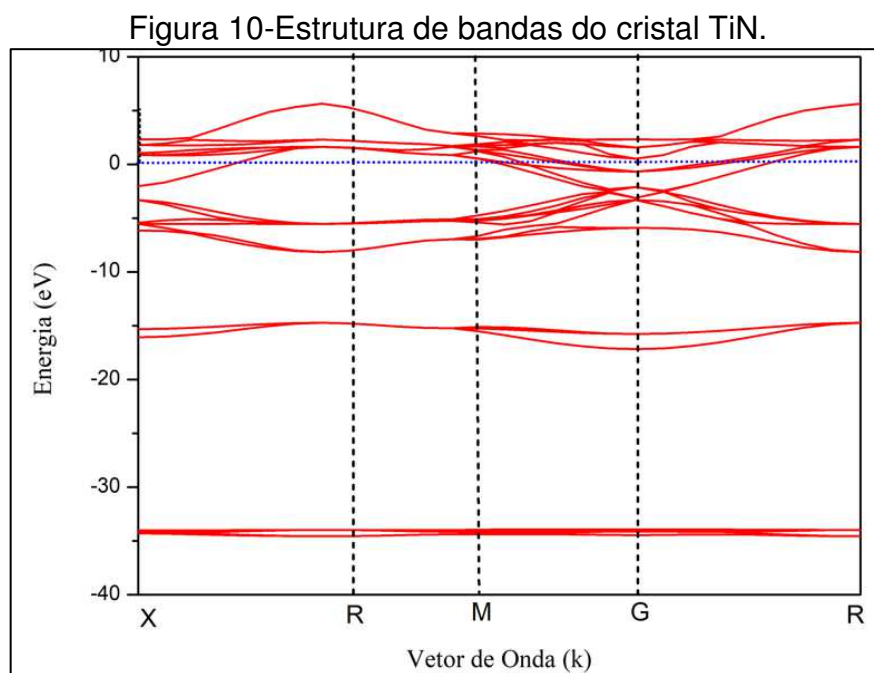
Já os valores encontrados para os tensores de segunda ordem, segundo o critério de PETTIFOR, mostram uma caracterização do tipo de ligação e mobilidade

da estrutura atômica do cristal do nitrato de titânio, indicando assim baixa mobilidade na ligação, tendo com contribuição do tipo covalente (SENKOV, 2021).

Além disso, a tabela acima permite visualizar o valor do módulo de Young do TiN, onde segundo MEZZOMO (2020), quanto maior o módulo de Young, maior será a sua resistência a deformação elástica, logo, sendo caracterizado como um material rígido, tendo uma deformação menor, dado uma aplicação de uma certa tensão.

## 4.2 Propriedades Eletrônicas

Utilizando os mesmos parâmetros de célula da tabela 1, calculou-se as propriedades eletrônicas para o nitrato de titânio. A Figura 10 mostra o gráfico gerado para a estrutura de bandas do TiN, onde no eixo vertical está representado pela a energia em eV e o eixo horizontal pelos vetores de onda (X, R, M, G, R). Observa-se que a energia está variando de -40 a 10 eV, com o nível de Fermi em 0 eV destacado pela linha horizontal tracejada.



Fonte: O próprio autor, 2023

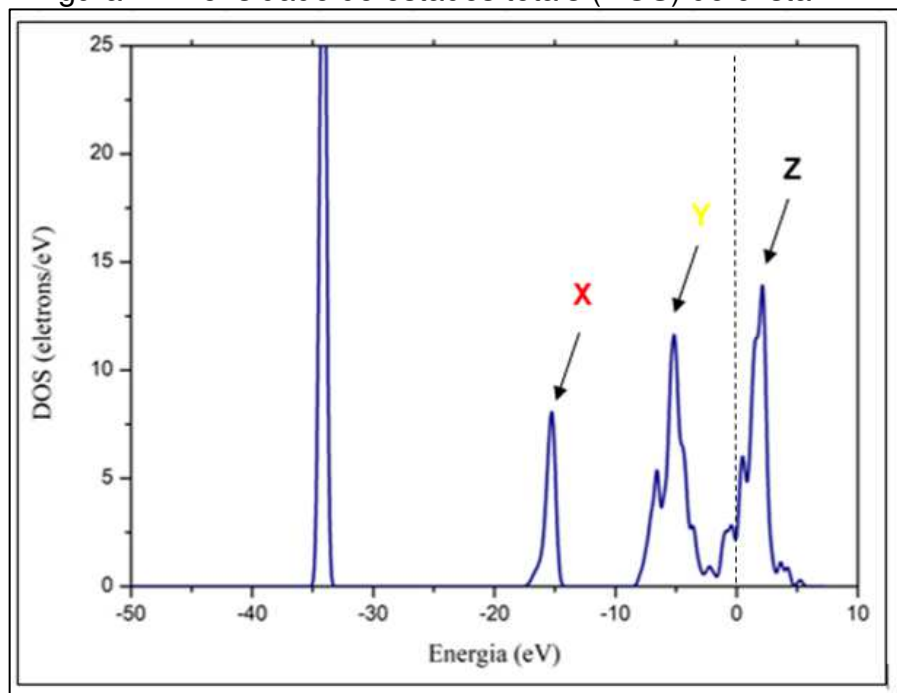
O gráfico acima é composto por múltiplos níveis de energia, onde constituem a banda de valência (abaixo do nível da Energia de Fermi) e de condução (acima do nível de Energia de Fermi) do nitrato de titânio. Constata-se que no ponto de vetor de

onda G ocorre a localização simultânea do fundo da banda de condução e o topo da banda de valência do cristal TiN. Além disso, o gráfico permite observar a sobreposição das ondas (linhas da banda de condução e valência se tocando) nas vizinhanças no nível de Fermi (nível de menor energia que determina a condutividade elétrica de um material), resultando assim em um gap nulo.

A observação do gap nulo do material permite a classificação do TiN como um bom condutor de energia elétrica, corroborado pela análise do gráfico, onde mostra níveis de energia acima do nível de Fermi suficientes para serem ocupados por elétrons livres em movimento, indicando que sua banda de condução está parcialmente preenchida.

A Figura 11, apresenta a Densidade de Estados Totais (DOS), e a 12, a Densidade de Estados Parciais (PDOS) do nitreto de titânio. O eixo horizontal é representado pela a energia em eV e o eixo vertical pela densidade de estados em unidades elétrons/eV. Nota-se a energia variando entre -50 a 10 eV, porém, o foco de discussão desse presente trabalho limita-se na região próxima ao nível de Fermi, que neste caso, fica entre -20 a 10 eV, isto é, entre os picos X, Y e Z.

Figura 11-Densidade de estados totais (DOS) do cristal TiN.

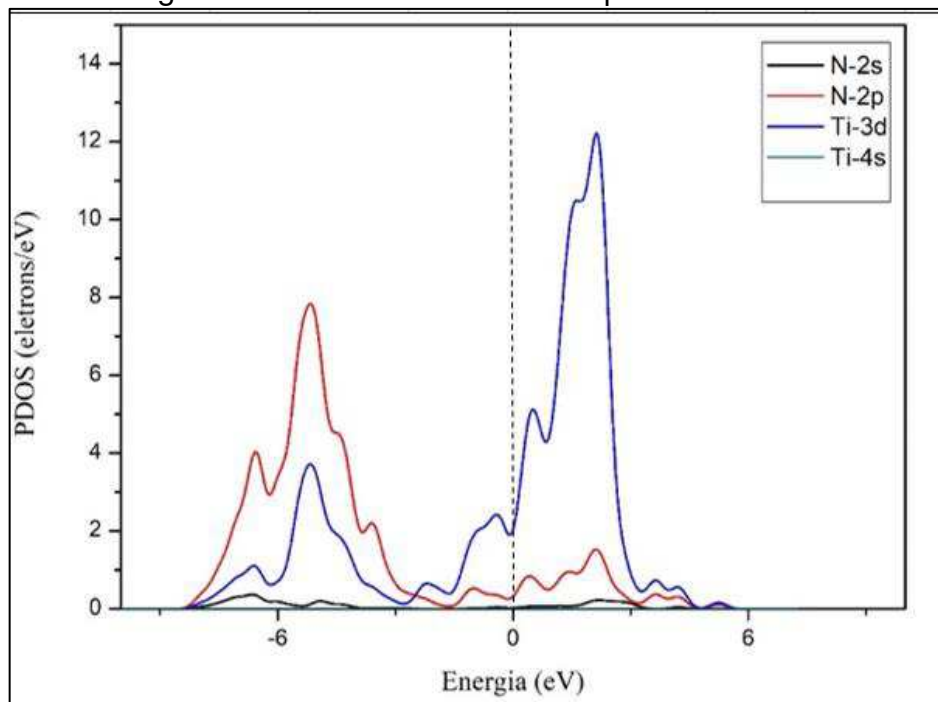


Fonte: O próprio autor, 2023

É notório na Figura 11, que a DOS cruza o nível de Fermi ( $E_f=0$ ), onde permite que o TiN seja classificado como condutor, assim como pode ser visto na Figura 10 de banda de estruturas. Além disso, próximo a  $E_f$  há dois picos em torno desse ponto onde a DOS não é zero (pico X e pico Y). SONG (2018) sugere que existe uma forte ligação covalente formada entre os átomos de titânio e nitrogênio. O resultado da DOS caracterizando uma ligação covalente na formação do cristal de TiN é corroborada pelos resultados das propriedades mecânicas obtidas nessa pesquisa, vide tabela 2, onde os tensores de segunda ordem apontam a ligação existente do tipo covalente.

A Figura 12 da PDOS, permite analisar os principais subníveis que contribuem para a característica da propriedade de condutividade elétrica do cristal de TiN.

Figura 12-Densidade de estados parciais do TiN.



Fonte: O próprio autor, 2023

Analisando os picos da PDOS na Figura 12, merecem destaques o azul (Ti-3d) em vermelho (N-2p). Percebe-se que eles são os principais subníveis responsáveis para a formação das propriedades elétricas do nitreto de titânio. Assim, os níveis de energia Ti-3d sobrepõe a energia de Fermi (Energia=0), atestando a característica condutora do material, o que está em conformidade com os gráficos da banda de estruturas e da densidade total de estados (DOS). Vale destacar também uma pequena contribuição dos subníveis de energia N-2s e Ti-4s para as propriedades



eletrônicas do material, por possuírem densidades eletrônicas próximas de zero nas regiões vizinhas ao nível de energia de Fermi.

## 5 CONCLUSÃO

Nesta pesquisa foi possível investigar as propriedades mecânicas e eletrônicas da estrutura cristalina de corpo centrado (CFC) do nitreto de titânio (TiN), utilizando a teoria funcional da densidade (DFT). Para isso, foi usado o código CASTEP programa Quantum expresso.

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas do TiN permitiram caracterizar o material como um elemento de natureza frágil, ou seja, possui baixa ductibilidade, porém, ao mesmo tempo apresenta-se como uma estrutura de boa resistência e rigidez ao regime elástico. Assim, torna o material interessante para diversas aplicações em diferentes setores da indústria, principalmente na de fabricação e revestimentos de materiais, que buscam nos seus processos mesclar suas características com as de outros materiais para fins específicos.

Já para as propriedades elétricas, a pesquisa, mostrou o potencial do cristal de TiN para uma boa condutividade elétrica, podendo assim ser utilizado para aplicações que necessitem de baixa resistividade e boa condução de eletricidade. Sendo assim, o nitreto de titânio torna-se um material, onde combinando suas propriedades ou mudando sua estrutura e estequiometria, e também até possíveis dopagens com outros compostos, possibilitam a sua utilização de acordo com a propriedade requerida.

Com base nos resultados obtidos, eles mostram a importância e relevância do estudo da física computacional para os estudos teóricos e experimentais sobre os filmes finos de TiN.

## 6 REFERÊNCIAS

- AFLOW:** Automatic – FLOW for Materials Discovery, c2018. Material Disponível em: <http://www.aflowlib.org/material/?id=105128>.
- ARGENTA, MARCO ANDRÉ. **Mecânica do Contínuo**. 2020.
- BAE, Y. W.; LEE, W. Y.; BESMANN, T. M. et al. “**Preparation and friction characteristics of self-lubricating TiN-MoS<sub>2</sub> composite coatings**”, **Materials Science and Engineering Av.** 209, pp.372-376, 1996.
- BARROS, JORGE TEOFILO. **Estrutura e Propriedades dos Materiais**. 2011.
- BOTTONI, C.L.R. **Desenvolvimento da técnica de deposição de filmes finos por plasma com uso de gaiola catódica e caracterização de filmes finos de nitreto de titânio**. Dissertação. Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, Brasil. 2014.
- CANTOR, C. R.; SCHIMMEL, P. R. **Biophysical Chemistry: Part I**. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1980.
- CHEMCRAFT:** Material disponível em: <https://www.chemcraftprog.com/>
- CHEN, DONG. et al. **Theoretical study of the elastic properties of titanium nitride**. 2009.
- DAVIES, JH. **A Física de Baixa Dimensão Semicondutores: Uma Introdução**. Cambridge University Press, 1998.
- GARCIA, Gisele C. Ribeiro. **Estudo do comportamento ao dano por choque térmico de um concreto refratário, contendo agregados de andaluzita, sinterizado em diferentes temperaturas**. Lorena, 2010.
- GREAVES, G.N. et al. **Poisson's ratio and modern materials**. 2011.
- HESSEL, Roberto; FRESCHI, Agnaldo A. ROSADO, Everton C. et. al. **Determining the Young's modulus on solids from the measurement of the speed of sound by the time-offlight method**. São Paulo. 2016.
- IQBAL, M.A., MALIK, M., SHAHID, W. et al. **Ab-initio study of pressure influenced elastic, mechanical and optoelectronic properties of Cd<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Se alloy for space photovoltaics**. Sci Rep 12, 12978 (2022).
- IRGENS, FRIDJTOV. **Continum Mechanics**. 1<sup>a</sup> ed. Bergen. Norway library, 2008. 649 p.
- JACOBS, LORAINÉ. **Geometria Molecular e Interações Químicas Moleculares**. 2014.
- KANOUN, MOHAMMED BENALI; GOUMRI-SAID, SOURAYA. **Effect of alloying on elastic properties of ZrN based transition metal nitride alloys**. Surface and Coatings Technology, v. 255, p. 140-145, 2014.
- KITTEL, CHARLES. **Introdução à física do estado sólido** - Rio de Janeiro: LTC, 2013. Ed.8.

MARQUES, A. M. BOTTI. F. **O Que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade?**. Gazeta de Física, v.29, n. 4, 2006.

MCCARTHY, E., BELLEW, A., SADER, J. et al. **Poisson's ratio of individual metal nanowires**. Nat Commun 5, (2014).

MEZZOMO, MATEUS. **Determinação do módulo de elasticidade em aços e alumínio através da frequência natural comparado ao ensaio de tração**. 2020.

MIT AEROASTRO. **Module 3 - Constitutive Equations**. Disponível em: <https://web.mit.edu/16.20/homepage>.

MOHAMMADPOUR, Ehsan. et al. **Thermo-mechanical properties of cubic titanium nitride**. 2017.

MOURÃO, MATHEUS TEIXEIRA. **Estudo teórico computacional das propriedades elétricas e ópticas do nitreto de titânio (TiN) via formalismo DFT**. 2021.

PALMA, TIAGO DOMINGUES. **Um estudo sobre tensores de segunda ordem**. Dissertação de mestrado – Programa da Pós Graduação da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2018.

PATSALAS, P.; KALFAGIANNIS, N.; KASSAVETIS, S. et al. **Conductive nitrides: Growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics**. Materials Science and Engineering R, v.123, p. 1–55, November, 2017.

PEREIRA, TIAGO ALVES. **Análise das propriedades mecânicas e eletrônicas do nitreto de zircônio (ZrN) através do formalismo da teoria funcional da densidade (DFT)**. 2021.

PETTIFOR, D. G. **Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics**. Materials science and technology, v. 8, n. 4, p. 345-349, 1992.

PIEROSN, H. O. **Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps**. 5. ed. New Jersey, Noyes Publications, 1996.

PINTO, LEANDRO MOREIRA DE CAMPOS. **A Teoria do Funcional da Densidade na Caracterização de Fases Intermetálicas Ordenadas**. Bauru, 2009.

**QUANTUM ESPRESSO**. Disponível em: <https://www.quantum-espresso.org/>

REIS, JOÃO ALFÍERES ANDRADE DE SIMÕES DOS. **Introdução à Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo**. Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2015.

ROCHA, JOÃO AUGUSTO. **O tensor tensão de cauchy**. Bahia. 2002.

SEIFITOKALDANI, Ali. et al. **Thermophysical properties of titanium and vanadium nitrides: Thermodynamically self-consistent approach coupled with density functional theory**. 2016

SENKOV, On, MIRACLE, DB. **Generalization of intrinsic ductile-to-brittle criteria by Pugh and Pettifor for materials with a cubic crystal structure**. Sci Rep 11, 4531. 2021.

SERRA, EDIOMAR COSTA. **Influência da temperatura e do teor de  $WS_x$  no comportamento tribológico e de oxidação em filmes finos de  $TiN + WS_x$  depositados por magnetron sputtering reativo.** 2019. Tese de Doutorado – Programa de Pós Graduação em Ciências e em Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2019.

SILVA, CLEOMAR PEREIRA DA. **Computação de alto desempenho com placas gráficas para acelerar o processamento da teoria do funcional da densidade.** 2010.

SILVA, S.S; BOTTONI, C.L.R; GONTIJO, L.C; FERREIRA, S.O. **Deposição de filmes finos de nitreto de titânio em plasma com efeito de comprimento de catodo oco em gaiola catódica.** Matéria (Rio de Janeiro), [S.L.], v. 22, n. 3, 2017.

SONG, H.; GU, PENG. et al. **Study on the electronic structure and optical properties of  $TiN$  films based on the first-principle.** 2018.

TORIYAMA, MICHAEL Y. **How to analyse a density of states.** Materials Today Electronics, v. 1, 2022.

YALAMEHA, SHAHRAM. **EIATools: A tool for analyzing anisotropic elastic properties of the 2D and 3D materials.** 2021.

ZHECHEVA, A.; SHA, W.; MALINOV, S. et al. **Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods,** Surface and Coatings Technology v. 200, pp 2192-2217, 2005.

## 7 APÊNDICES

### APÊNDICE A - Demonstração de Uma Equação Elástica

Experimentalmente para os materiais isotrópicos, ou seja, aqueles que suas propriedades são iguais em todas as direções, obtém-se as seguintes relações na equação 20 abaixo:

$$\begin{aligned}\epsilon_{11} &= \frac{1}{E} [\sigma_{11} - \nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})] \\ \epsilon_{22} &= \frac{1}{E} [\sigma_{22} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{33})] \\ \epsilon_{33} &= \frac{1}{E} [\sigma_{33} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22})] \\ 2\epsilon_{23} &= \frac{\sigma_{23}}{G}, \quad 2\epsilon_{13} = \frac{\sigma_{13}}{G}, \quad 2\epsilon_{12} = \frac{\sigma_{12}}{G}\end{aligned}\tag{20}$$

Nessas expressões,  $E$  é o módulo de elasticidade ou módulo de Young,  $\nu$  a constante de Poisson e  $G$  o módulo de cisalhamento. São obtidos experimentalmente em testes e ensaios de engenharia. Assim, o módulo de Young, a constante de Poisson e o módulo de Cisalhamento estão relacionados pela a equação 21:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

As relações da equação 20 podem ser escritas na forma matricial, conforme a figura 13:

Figura 13- Forma matricial das constantes elásticas de engenharia.

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} = \frac{1}{E} \begin{bmatrix} 1 & -\nu & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ & 1 & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ & & 1 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 2(1 + \nu) & 0 & 0 \\ & \text{symm} & & & 2(1 + \nu) & 0 \\ & & & & & 2(1 + \nu) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix}$$

Fonte:web.mit.edu

Assim, ao inverter e comparar a forma matricial representada na figura acima, obtém-se as relações contidas na figura 14:

Figura 14-Forma Matricial invertida das constantes elásticas

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ & & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ & & & \mu & 0 & 0 \\ & \text{symm} & & & \mu & 0 \\ & & & & & \mu \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix}$$

Fonte: web.mit.edu

Assim, conclui-se obtendo as seguintes relações da equação 22 abaixo:

$$\lambda = \frac{Ev}{(1+\nu)(1-2\nu)}, \mu = G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$