

Universidade Estadual de Maringá

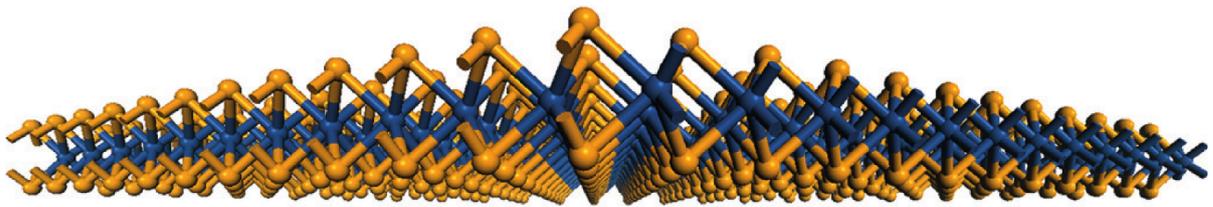


Centro de Ciências Exatas

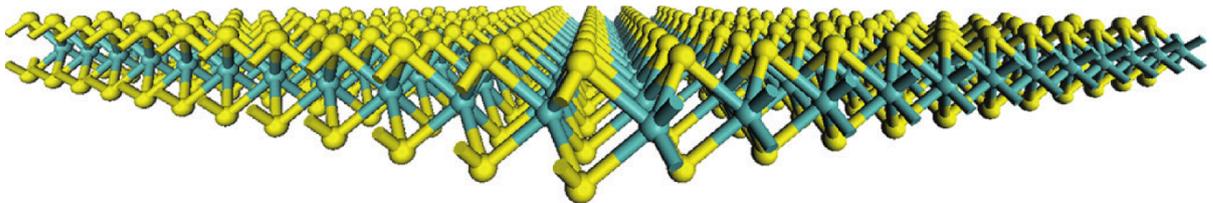
Departamento de Física

Programa de Pós-graduação em Física

Rafael da Silva



Natureza e evolução das propriedades eletrônicas
e ópticas de multicamadas de SnX₂ (X=S, Se, Te)



Maringá
2017

Universidade Estadual de Maringá



Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Programa de Pós-graduação em Física

Rafael da Silva

**Natureza e evolução das propriedades
eletrônicas e ópticas de multicamadas de
 SnX_2 (X=S, Se, Te)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. José Eduardo Padilha de Sousa, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

Maringá
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S586n Silva, Rafael da
Natureza e evolução das propriedades eletrônicas e ópticas de multicamadas de SnX_2 (X=S, Se, Te) / Rafael da Silva. -- Maringá, 2017.
98 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador(a): Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

1. Teoria funcional da densidade. 2. Interações de van der Waals. 3. Dicalcogenetos de estanho. 4. Simulações computacionais. I. Sousa, José Eduardo Padilha de, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 537.6

AHS-CRB-9/1065

RAFAEL DA SILVA

**NATUREZA E EVOLUÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE
MULTICAMADAS DE SnX_2 (X=S, Se, Te)**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 10 de novembro 2017.

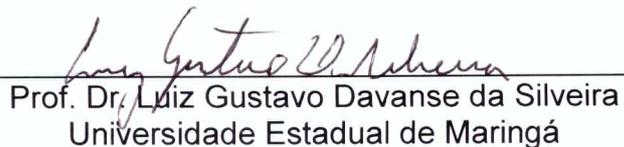
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa
Universidade Federal do Paraná – Jandaia do Sul e
Programa de Pós-Graduação em Física - UEM



Prof. Dr. Renato Borges Pontes
Universidade Federal de Goiás



Prof. Dr. Luiz Gustavo Davanese da Silveira
Universidade Estadual de Maringá

Dedico este trabalho às minhas mães
Tania, Alice e Maria.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por todas as graças alcançadas e por ter me dado forças, principalmente nos momentos difíceis.

À minha família por sempre ter me apoiado e incentivado.

À minha namorada pelo companheirismo e seu amor.

A todos amigos que, direta ou indiretamente, me ajudaram neste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física, dentre eles o Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica por ter me orientado no começo desta jornada.

Gostaria de fazer um agradecimento especial ao meu orientador Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa, por ter aceitado este desafio, por acreditar em mim e principalmente por termos cumprido.

Por fim, queria agradecer as instituições de fomento à pesquisa, CAPES, CNPq e a Fundação Araucária.

Obrigado a todos !!!

– Que tu queres, meu pobre Diabo? As capas de algodão têm agora franjas de seda, como as de veludo tiveram franjas de algodão. Que queres tu? É a eterna contradição humana.

A Igreja do Diabo
Machado de Assis

Resumo

Materiais semicondutores bidimensionais (2D) têm se mostrado como uma das grandes promessas para aplicações tanto na optoeletrônica quanto na nanoeletrônica. Dentro da grande família de materiais semicondutores bidimensionais, podemos destacar os dicalcogenetos de metais, cuja fórmula pode ser escrita como MX_2 sendo que M é um metal, como o estanho (Sn) e $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ou Te . Tais materiais tem sido aplicados com sucesso em dispositivos nanoeletrônicos e óticos. Porém, pouco se sabe sobre as propriedades desses materiais em função do número de camadas, visto que são materiais van der Waals. Nesta dissertação apresentamos um estudo sistemático, por meio do estado da arte em cálculos de primeiros princípios, das propriedades estruturais, eletrônicas e óticas dos dicalcogenetos de estanho SnX_2 , $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ e Te , em função do número de camadas.

Analisamos como evolui a estrutura de bandas para cada sistema em função do número de camadas. Determinamos a composição orbital dos níveis de energia, onde através dessa análise é possível determinar os efeitos do confinamento quântico de mais de uma camada empilhada. Além disso, determinamos a evolução do *gap* de energia e do alinhamento dos níveis de valência e condução em função do nível de vácuo. Tal informação é de suma importância quando tais sistemas são utilizados como elementos ativos em nanodispositivos, pois com essa informação podemos inferir as barreiras de contato e como controlá-las. Finalmente as propriedades óticas das multicamadas de SnX_2 , foram investigadas por meio do cálculo da função dielétrica dependente da frequência. Os dicalcogenetos de estanho se mostram bons absorvedores óticos na região do visível, logo tem grande potencial para aplicações em células solares.

Palavras chave: Teoria do funcional da densidade, interações de van der Waals, dicalcogenetos de estanho, simulações computacionais.

Abstract

Two-dimensional semiconductor materials (2D) has been shown as one of the great promises for applications in both optoelectronics and nanoelectronics. Within the large family of two-dimensional semiconductor materials, we can highlight the metal dichalcogenides, whose formula can be written as MX_2 where M is a metal, as tin (Sn) and $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ or Te . Such materials have been applied successfully in nanoelectronic and optical devices. However, little is known about the properties of these materials as a function of the number of layers, since they are van der Waals materials. In this dissertation we present a systematic study, through the state of the art of first principles calculation, of the structural, electronic and optical properties of tin dichalcogenides, SnX_2 , $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ and Te , as function of the number of layers.

We analyze how the band structure behaves as a function of the number of layers. We also discuss the electronic properties with respect to the orbital composition of the energy levels, where through this analysis it is possible to determine the effects of more than one stacked layer. Moreover, we determine the evolution of the energy gap and alignment of the conduction and valence levels as a function of the vacuum level. Such information is of paramount importance when such systems are used as active elements in nanodevices. With this information we can infer the contact barriers and how to control them. Finally, the optical properties of the multilayer SnX_2 , were investigated by calculating the frequency-dependent dielectric function. Tin dichalcogenide have shown itself as good optical absorbers in the region of the visible light, therefore has great potential for applications in solar cells.

Key words: Density functional theory, van der Waals interactions, tin dichalcogenides, computational simulations.

Lista de Figuras

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | (a) Grafeno visualizado por microscopia de força atômica. A região que exibe um contraste possui uma altura relativa de $\simeq 4 \text{ \AA}$, indicando claramente que é uma camada única. (b) Representação da bicamada de grafeno, no empilhamento Bernal. (c) Espectro de energia para monocamada de grafeno. O <i>zoom</i> nas bandas de energia perto de um dos pontos de Dirac. Figuras adaptada de [3] e [6]. | 3 |
| 1.2 | Os MX_2 ocorrem em mais de 40 tipos diferentes, dependendo da combinação do calcogênio e do metal. Dependendo da coordenação e do estado de oxidação dos átomos metálicos, os MX_2 podem ser metálicos, semimetálicos ou semicondutores [12]. Figura adaptada de [13]. | 3 |
| 1.3 | Representações esquemáticas das geometrias e das estruturas de bandas para: (a) monocamada de grafeno, (b) bicamada de grafeno, (c) nitreto de boro hexagonal e (d) dissulfeto de molibdênio. As linhas tracejadas nos diagramas de rede indicam as células unitárias. Figura adaptada de [16]. | 4 |
| 1.4 | Ilustração da construção de uma heteroestrutura. Se considerarmos que os cristais 2D são análogos aos blocos Lego [®] (painel direito), a construção de uma grande variedade de estruturas em camadas torna-se possível. Figura adaptada de [18]. | 6 |
| 2.1 | (a) Representação da estrutura MX_2 hexagonal. (b) Vista lateral da estrutura MX_2 | 10 |
| 2.2 | Os dois principais tipos de coordenação em que os dicalcogenetos de metais são encontrados (a) octaédrico e (b) trigonal. | 10 |
| 2.3 | Representação da rede para o SnS_2 (SnSe_2). (a) Vista superior da rede hexagonal, onde a área sombreada é a célula unitária primitiva. (b) Célula unitária convencional. | 11 |
| 2.4 | Representação da rede bidimensional do SnX_2 . (a) Vista superior da rede hexagonal, onde a área sombreada é a célula unitária primitiva. (b) Vista lateral. | 13 |
| 2.5 | Primeira zona de Brillouin dos sistemas SnX_2 para o (a) <i>bulk</i> e (b) 2D. Figura adaptada de [6] e [49]. | 14 |

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Ilustração de uma pseudofunção de onda (φ^{PS}) e a sua função de onda original (φ), pseudopotencial (V^{PS}) e o potencial real (V). | 21 |
| 3.2 | Esquema que ilustra o ciclo autoconsistente para se resolver as equações de KS. | 30 |
| 3.3 | (a) Reflexão, propagação e transmissão de um feixe de luz incidente em um meio óptico. (b) Alguns fenômenos que podem ocorrer quando um feixe de luz se propagam em um meio óptico. A refração provoca uma redução na velocidade da onda, enquanto a absorção causa atenuação. | 34 |
| 5.1 | (a) Estrutura de bandas para o <i>bulk</i> de SnS ₂ . O sistema foi alinhado de tal forma que o zero está localizado no topo da banda de valência. As direções de alta simetria utilizadas para os cálculos estão descritas na figura 2.5(a). (b) Projeção da composição orbital (s , p_{xy} e p_z de cada elemento, Sn e S) das bandas. Todas as bandas foram alinhadas com respeito ao nível de vácuo. | 44 |
| 5.2 | (a) Estrutura de bandas para o <i>bulk</i> de SnSe ₂ . O sistema foi alinhado de tal forma que o zero está localizado no topo da banda de valência. As direções de alta simetria utilizadas para os cálculos estão descritas na figura 2.5(a). (b) Projeção da composição orbital (s , p_{xy} e p_z de cada elemento, Sn e Se) das bandas. Todas as bandas foram alinhadas com respeito ao nível de vácuo. | 44 |
| 5.3 | Estrutura de bandas para o <i>bulk</i> de SnTe ₂ . O sistema foi alinhado de tal forma que o zero está localizado no nível de Fermi do sistema. As direções de alta simetria utilizadas para os cálculos estão descritas na figura 2.5(a). | 45 |
| 5.4 | Estrutura de bandas multicamadas de SnS ₂ para: (a) 1 camada; (b) 2 camadas; (c) 3 camadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas em relação ao nível de vácuo. As direções de alta simetria utilizadas para os cálculos estão descritas na figura 2.5(b). | 46 |
| 5.5 | Estrutura de bandas para multicamadas de SnS ₂ , projetada nos orbitais s , p_{xy} e p_z de cada elemento, Sn e S para: (a) 1 camada; (b) 2 camadas; (c) 3 camadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas com respeito ao nível de vácuo. | 47 |
| 5.6 | Comparação da estrutura de bandas com e sem o acoplamento <i>spin-órbita</i> para (a) monocamada de SnS ₂ e (b) SnSe ₂ . As linhas cheias correspondem aos sistemas sem SOC e os pontos, às bandas com SOC. | 48 |
| 5.7 | Estrutura de bandas para as multicamadas de SnSe ₂ : (a) 1 camada; (b) 2 camadas; (c) 3 camadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas em relação ao nível de vácuo. As direções de alta simetria utilizadas para os cálculos estão descritas na figura 2.5(b). | 48 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.8 | Estrutura de bandas para multicamadas de SnSe ₂ , projetada nos orbitais s , p_{xy} e p_z de cada elemento, Sn e Se para: (a) 1 camada; (b) 2 camadas; (c) 3 camadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas com respeito ao nível de vácuo. | 49 |
| 5.9 | Estrutura de bandas para as multicamadas de SnTe ₂ : (a) 1 camada; (b) 2 camadas; (c) 3 camadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas em relação ao nível de vácuo. As direções de alta simetria utilizadas para os cálculos estão descritas na figura 2.5(b). | 50 |
| 5.10 | Estrutura de bandas para multicamadas de SnTe ₂ , projetada nos orbitais s , p_{xy} e p_z de cada elemento, Sn e Te para: (a) 1 camada; (b) 2 camadas; (c) 3 camadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas com respeito ao nível de vácuo. | 50 |
| 5.11 | Evolução do <i>gap</i> de energia em função do inverso do número de camadas. O <i>gap</i> apresentado nesta figura, corresponde ao menor valor possível apresentado na estrutura de bandas, ou seja, $Gap = CBM - VBM$, onde o CBM/VBM estão localizados em pontos k diferentes. Neste caso, todos os <i>gaps</i> são indiretos. | 51 |
| 5.12 | Evolução da posição dos níveis de energia (<i>band edges</i>) em função do número de camadas para: (a) SnS ₂ ; (b) SnSe ₂ ; (c) SnTe ₂ . Os <i>band edges</i> foram obtidos a partir do autovalor de energia no ponto k correspondente. Para o caso da banda de condução tomamos dois valores, um no ponto M (que é o menor) e outro no ponto Γ . Para o caso da banda de valência, tomamos também dois valores, onde um está localizado no ponto Γ e outro em um ponto Δ que corresponde ao topo da banda de valência. Todos os valores foram obtidos com respeito ao nível de vácuo. | 51 |
| 5.13 | Esquema dos possíveis tipos de alinhamentos existentes. | 54 |
| 5.14 | Evolução da estrutura de bandas em função do campo elétrico externo aplicado para o sistema SnS ₂ em: (a) 2 camadas; (b) 3 camadas; (c) 4 camadas. O zero da escala de energia foi determinado como o topo da banda de valência. | 55 |
| 5.15 | Evolução da estrutura de bandas em função do campo elétrico externo aplicado para o sistema SnSe ₂ , em: (a) 2 camadas; (b) 3 camadas; (c) 4 camadas. O zero da escala de energia foi determinado como o topo da banda de valência. | 56 |
| 5.16 | Evolução da estrutura de bandas em função do campo elétrico externo aplicado para o sistema SnSe ₂ , em: (a) 2 camadas; (b) 3 camadas; (c) 4 camadas. O zero da escala de energia foi determinado como o topo da banda de valência. | 57 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.17 | Evolução do <i>gap</i> de energia em função do campo elétrico externo aplicado em 2, 3 e 4 camadas de: (a) SnS ₂ ; (b) SnSe ₂ ; (c) SnTe ₂ | 57 |
| 5.18 | Coefficiente de absorção em função da energia do fóton incidente para: (a) SnS ₂ ; (b) SnSe ₂ ; (c) SnTe ₂ . Os gráficos α_{\parallel} e α_{\perp} representam os coeficientes de absorção óptica paralelo e perpendicular ao plano das camadas. | 58 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Parâmetros de rede para o <i>bulk</i> do SnX ₂ | 12 |
| 2.2 | Parâmetros de rede para os sistemas 2D de SnX ₂ | 13 |
| 3.1 | Regras de seleção dipolo elétrico para elétrons individuais. O eixo z geralmente é definido pela direção de um campo magnético ou elétrico estático aplicado. A regra em Δm para polarização circular aplica-se à absorção. O sinal é invertido para emissão. | 36 |
| 5.1 | Energia de ligação entre as camadas para os sistemas do SnX ₂ | 41 |
| 5.2 | Propriedades estruturais dos sistemas SnX ₂ em função do número de camadas, parâmetro de rede a e a distância entre as camadas d_c | 42 |
| 5.3 | Comparação entre os resultados teóricos calculados neste trabalho com os dados experimentais para o <i>bulk</i> de SnX ₂ | 43 |

Lista de Abreviaturas e Siglas

| | |
|-------------------|--|
| 2D | Bidimensional |
| 3D | Tridimensional |
| AE | <i>All electron</i> |
| APW | Onda plana ampliada |
| BZ | Zona de Brillouin |
| CBM | Mínima banda de condução |
| CVD | Deposição de vapor químico |
| DFA | Aproximação do funcional da densidade |
| DFT | Teoria do funcional da densidade |
| GGA | Aproximação do gradiente generalizado |
| h-BN | Nitreto de boro hexagonal |
| HF | Hartree-Fock |
| HK | Hohenberg-Kohn |
| HSE | Heyd-Scuseria-Ernzerhof |
| KS | Kohn-Sham |
| LDA | Aproximação da densidade local |
| LR | longo alcance |
| MoS ₂ | Dissulfeto de molibdênio |
| MBE | Epitaxia por feixe molecular |
| OPW | Onda plana ortogonalizada |
| PAW | Projeter de onda ampliada |
| PBE | Perdew-Burke-Ernzerhof |
| SBH | <i>Schottky Barrier Height</i> |
| SnS ₂ | Dissulfeto de estanho |
| SnSe ₂ | Disseleneto de estanho |
| SnTe ₂ | Ditelureto de estanho |
| SnX ₂ | Dicalcogenetos de estanho |
| SR | Curto alcance |
| SOC | Acoplamento <i>spin</i> -órbita |
| TMD | Dicalcogenetos de metais de transição |
| MX ₂ | Dicalcogenetos de metais (de transição) |
| VBM | Máxima banda de condução |
| vdW | van der Waals |
| VASP | Vienna <i>ab initio simulation package</i> |
| XC | Troca e correlação |

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Resumo | iv |
| Abstract | v |
| Lista de Figuras | v |
| Lista de Tabelas | ix |
| Lista de Abreviaturas e Siglas | xi |
| 1 Introdução | 2 |
| 2 Dicalcogenetos de Estanho | 8 |
| 2.1 Estrutura Cristalina | 10 |
| 2.2 Zona de Brillouin | 13 |
| 2.3 Propriedades Eletrônicas | 14 |
| 3 Fundamentação Teórica | 16 |
| 3.1 Formulação do Problema | 16 |
| 3.2 Pseudopotenciais | 18 |
| 3.2.1 Breve revisão | 18 |
| 3.2.2 O Método PAW | 21 |
| 3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer | 23 |
| 3.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn | 25 |
| 3.5 Equações de Kohn-Sham | 26 |
| 3.6 Interação de van der Waals | 31 |
| 3.7 Propriedades Ópticas | 33 |
| 3.7.1 Regras de Seleção | 36 |
| 4 Metodologia | 38 |
| 4.1 O Código | 38 |
| 4.2 Detalhes Computacionais | 39 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5 | Resultados e Discussões | 41 |
| 5.1 | Propriedades Estruturais | 41 |
| 5.2 | Propriedades Eletrônicas das Multicamadas | 43 |
| 5.3 | Efeito do Campo Elétrico nas Propriedades Eletrônicas de Multicamadas | 54 |
| 5.4 | Propriedades Ópticas das Multicamadas | 56 |
| 6 | Conclusões e Perspectivas | 60 |
| A | Teoremas de Hohenberg-Kohn | 63 |
| A.1 | Definições | 63 |
| A.2 | Prova do Teorema 1 | 64 |
| A.3 | Prova do Teorema 2 | 65 |
| B | Funcionais de Troca e Correlação | 68 |
| B.1 | Aproximação da Densidade Local | 68 |
| B.2 | Aproximação do Gradiente Generalizado | 71 |
| B.3 | Funcional Híbrido | 74 |
| | Referências Bibliográficas | 77 |

Capítulo 1

Introdução

Desde a descoberta do grafeno [1], as estruturas bidimensionais (2D) têm atraído enorme atenção da nanotecnologia e da física da matéria condensada [2]. Esse interesse decorre do grande potencial desses materiais para possíveis aplicações em nanoeletrônica e optoeletrônica, em virtude de suas propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e óticas singulares.

O grafeno é uma monocamada de átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal. Essa estrutura pode ser vista como um plano atômico individual extraído da grafite. Experimentalmente, a monocamada de grafeno foi obtida, em 2004, por K. S. Novoselov e A. K. Geim [1] por meio da técnica de clivagem micromecânica, utilizando a grafite como precursor. Essa descoberta rendeu o prêmio Nobel de Física de 2010 a esses dois pesquisadores.

A monocamada de grafeno é um semicondutor de *gap* zero. Suas bandas de valência e de condução tem a forma de um cone e encontram-se apenas no ponto K da zona de Brillouin, conforme podemos observar na figura 1.1. Este ponto é conhecido como ponto de Dirac. Ao empilhar mais de uma camada de grafeno, formam-se as conhecidas bicamada e multicamadas de grafeno, a estrutura eletrônica desses outros sistemas continua sendo semimetálica [3]. Essa característica do grafeno o torna inadequado para a confecção de dispositivos eletrônicos, como o transistor [4,5], pois os canais feitos de grafeno não podem ser desligados¹.

¹No entanto, a estrutura de banda do grafeno pode ser modificada, e é possível abrir um *gap* [4].

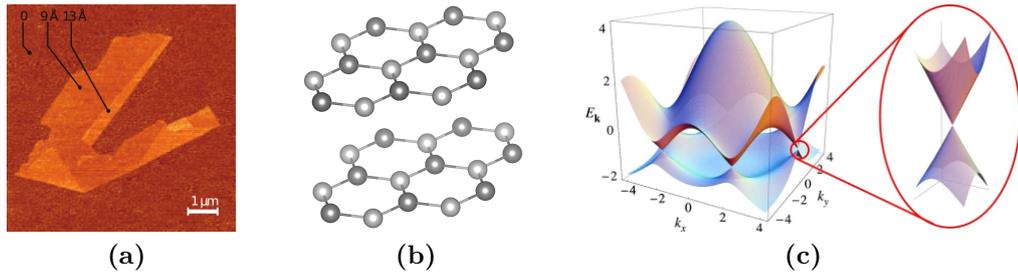


Figura 1.1: (a) Grafeno visualizado por microscopia de força atômica. A região que exibe um contraste possui uma altura relativa de $\simeq 4 \text{ \AA}$, indicando claramente que é uma camada única. (b) Representação da bicamada de grafeno, no empilhamento Bernal. (c) Espectro de energia para monocamada de grafeno. O *zoom* nas bandas de energia perto de um dos pontos de Dirac. Figuras adaptada de [3] e [6].

Todavia, as pesquisas não ficaram restritas ao grafeno, logo surgiram outros materiais 2D, como por exemplo, nitreto de boro hexagonal (h-BN), dissulfeto de molibdênio (MoS_2) [7] e, posteriormente, uma família de dicalcogenetos² de metais de transição (TMD) [10] e os dicalcogenetos de metal [11]. Estes dois últimos possuem estequiometria MX_2 e arranjo estrutural semelhante, onde uma camada hexagonal do átomo do metal (M) é intercalada entre duas outras camadas de átomos de calcogênio (X) – esta configuração de camadas intercaladas X–M–X é frequentemente chamada na literatura de “sanduíche” [2]. Na figura 1.2 alguns exemplos de dicalcogenetos de metais de transição são exibidos. Embora a ligação no plano de uma camada individual dentro deste sanduíche seja covalente, as folhas adjacentes empilham-se, para formar um cristal tridimensional (3D), através de interações van der Waals (vdW) [12].

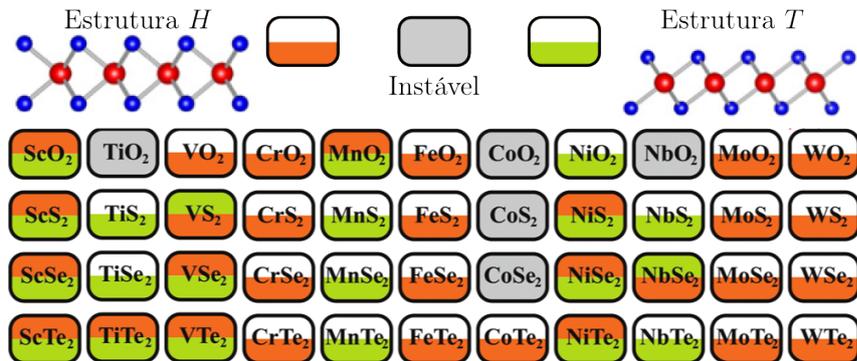


Figura 1.2: Os MX_2 ocorrem em mais de 40 tipos diferentes, dependendo da combinação do calcogênio e do metal. Dependendo da coordenação e do estado de oxidação dos átomos metálicos, os MX_2 podem ser metálicos, semimetálicos ou semicondutores [12]. Figura adaptada de [13].

²Calcogenetos são compostos que contém pelo menos um ânion calcogênio (O, S, Se, Te ou Po). O termo **calcogênio** foi proposto em por volta de 1930 por Werner Fischer, quando trabalhava no grupo de Wilhelm Biltz na Universidade de Hannover, para denotar os elementos do grupo 16 [8]. O nome deriva da palavra grega para bronze e se refere à associação do enxofre e seus congêneres com o cobre [9].

O grande número existente de sistemas 2D veio também com uma diversidade imensa de diferentes propriedades eletrônicas, que podem ser aplicadas das mais diversas maneiras em dispositivos eletrônicos. Para mostrar uma pequena variedade dessas propriedades, ilustramos na figura 1.3 algumas estruturas cristalinas hexagonais, com uma representação esquemática da sua estrutura de bandas ao redor do nível de Fermi no ponto K da zona de Brillouin. Nesta linha de sistemas, destacamos diversas classes de materiais como: (a) grafeno, semicondutor de *gap* zero que apresenta férmions de Dirac sem massa, entre outras propriedades que o tornaram tão importante [6]; (b) bicamada de grafeno, apresentam propriedades mecânica semelhantes às do grafeno, porém com a habilidade de controlar seu *gap* de energia com um campo externo [5]; (c) nitreto de boro hexagonal, conhecido também como grafite branco, é um excelente dielétrico o qual já vem sendo usado em conjunto com o grafeno para a construção de dispositivos eletrônicos [14]; (d) dissulfeto de molibidênio, um semicondutor com um *gap* de energia de aproximadamente 1,8 eV para a monocamada, e apresenta uma propriedade de textura de *spin* em sua estrutura de bandas advinda do intenso acoplamento *spin-órbita* do átomo de molibidênio [15]. Como pudemos observar, somente com esses quatro materiais conseguimos cobrir uma infinidade de aplicações e potencialidades dos materiais 2D.

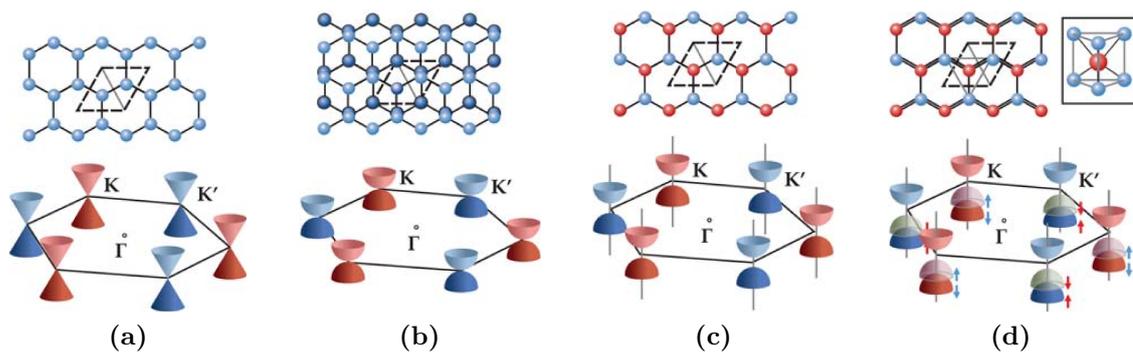


Figura 1.3: Representações esquemáticas das geometrias e das estruturas de bandas para: (a) monocamada de grafeno, (b) bicamada de grafeno, (c) nitreto de boro hexagonal e (d) dissulfeto de molibidênio. As linhas tracejadas nos diagramas de rede indicam as células unitárias. Figura adaptada de [16].

Os materiais 2D podem favorecer não só uma melhoria das tecnologias existentes, como eletrônicas e optoeletrônicas, mas também podem permitir o surgimento de novas tecnologias, atualmente impedidas por limitações intrínsecas dos sistemas atualmente utilizados. É, portanto, de grande interesse pesquisar os semicondutores 2D, não apenas

com um *band gap* apropriado, mas também com extraordinárias propriedades elétricas, mecânicas e ópticas. Neste contexto, os dicalcogenetos de metais surgem como fortes candidatos que satisfazem os requisitos de dimensionalidade e semicondutores [17].

Em paralelo com o estudo das propriedades básicas e únicas que esses materiais 2D apresentam, um novo campo de pesquisa vem ganhando força: *as heteroestruturas de van der Waals* [18]. Devido à espessura atômica, os materiais 2D podem ser modelados horizontalmente através de técnicas químicas e mecânicas. Além disso, a fraca interação vdW entre camadas adjacentes permite o empilhamento vertical de diferentes materiais 2D, formando as heteroestruturas de vdW. As aplicações tornam-se possíveis com a criação de materiais artificiais que combinam várias propriedades físicas individuais de cada material em um único composto. Uma das vantagens desta abordagem é a capacidade de criar novos dispositivos que poderão executar várias funções eletrônicas, mecânicas e ópticas simultaneamente [18]. O resultado é um material artificial montado em uma sequência escolhida (como na construção com Lego[®]) com blocos definidos com precisão de um plano atômico [19]. A figura 1.4 ilustra o que foi dito acima.

Todo o extraordinário avanço desta área nos últimos anos tornou-se possível graças ao desenvolvimento de técnicas refinadas de crescimento de cristais de alta qualidade com relação à pureza e composição, assim como, interfaces perfeitas com precisão na escala atômica. Dentre estas técnicas podemos citar a epitaxia por feixe molecular (MBE³) e a deposição de vapor químico (CVD⁴). Métodos de crescimento direto, como a CVD, são promissores para a fabricação em larga escala das heteroestruturas de vdW [20].

Dentre as heteroestruturas de vdW os dicalcogenetos de metais, em particular os dicalcogenetos de estanho, com fórmula química SnX_2 , $X = \text{S, Se e Te}$ (enxofre, selênio, telúrio) tem ganho destaque, pois são estáveis⁵ na forma de monocamadas [11, 21] e multicamadas. Logo não só fornecem plataformas únicas para o estudo de ciências fundamentais, mas também possuem potencial significativo para um vasto leque de aplicações, como em transistores [22, 23], dispositivos de memória [24, 25], armazenamento de energia [26, 27],

³Sigla referente ao termo em inglês: *molecular beam epitaxy*.

⁴Sigla referente ao termo em inglês: *chemical vapor deposition*.

⁵Somente o SnTe_2 ainda não foi sintetizado.

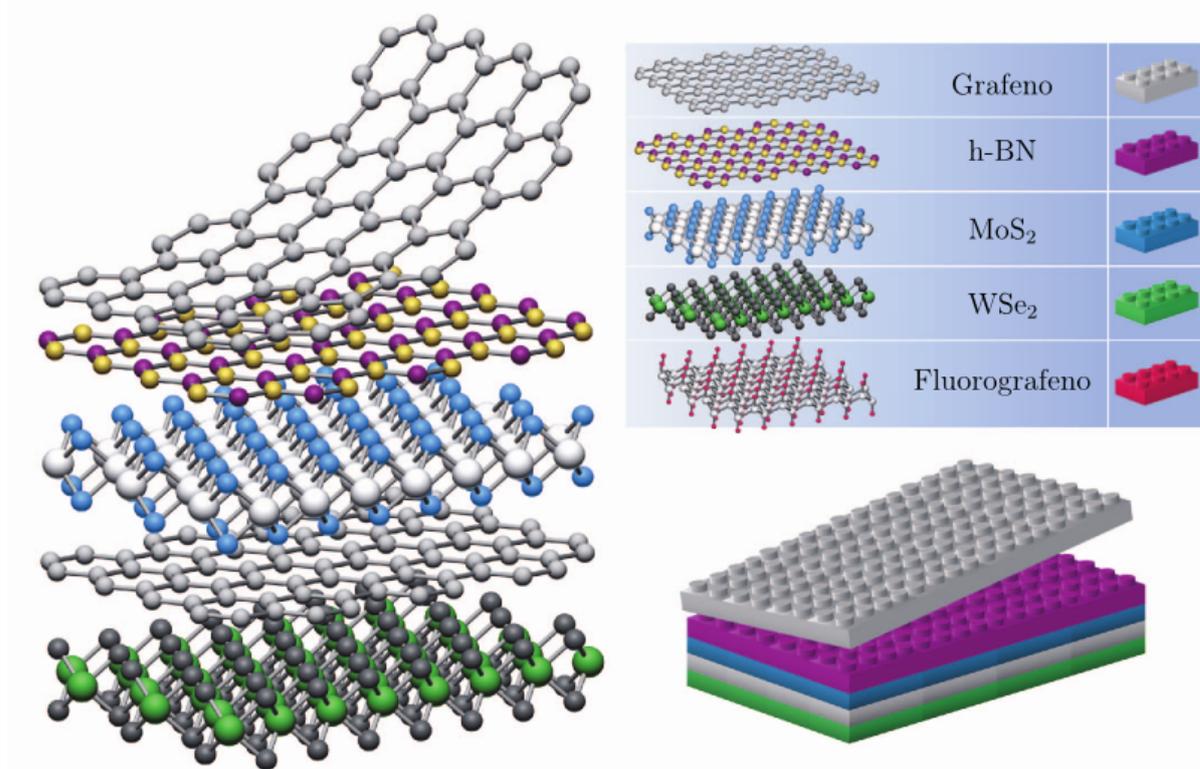


Figura 1.4: Ilustração da construção de uma heteroestrutura. Se considerarmos que os cristais 2D são análogos aos blocos Lego[®] (painel direito), a construção de uma grande variedade de estruturas em camadas torna-se possível. Figura adaptada de [18].

entre outras.

Compreender a estrutura, o comportamento eletrônico e óptico destes dicalcogenetos metálicos é, portanto, de grande importância, não somente do ponto de vista teórico mas também para futuras aplicações, uma vez que suas propriedades podem ser ajustadas para atender às demandas tecnológicas. As informações sobre as interações de vdW entre as camadas também são importantes para entender completamente as propriedades do material, e a obtenção desta informação beneficiará não apenas a pesquisa das heteroestruturas de dicalcogenetos, mas também a pesquisa geral sobre a natureza das interações de vdW.

Neste trabalho, investigaremos as propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas dos dicalcogenetos de estanho em função do número de camadas, a partir da teoria do funcional da densidade. Iremos usar o estado da arte em cálculos de primeiros princípios, com a utilização de funcionais híbridos, para uma descrição correta da estrutura eletrônica dos semicondutores, além da inclusão de uma correção de dispersão vdW para calcular os

parâmetros de rede do estado fundamental tanto dos *bulks* quanto das camadas de SnX_2 , que serão sempre comparados com os dados experimentais encontrados na literatura.

Esta dissertação de mestrado está organizada da seguinte forma. No capítulo 2, apresentamos uma breve introdução aos dicalcogenetos de estanho, descrevendo suas propriedades estruturais e eletrônicas já conhecidas da literatura e também elucidando o estado da arte das tecnologias atuais que utilizam este material e quais os desafios existentes. No capítulo 3, discorreremos sobre a fundamentação teórica utilizada no desenvolvimento da dissertação, exibindo os principais aspectos da teoria do funcional da densidade, que será a base teórica para todo o nosso estudo e desenvolvimento. No capítulo 4, explicamos a metodologia empregada em todas as simulações feitas nessa dissertação, esta parte é fundamental para que qualquer pessoa que consulte este manuscrito possa reproduzir todos os resultados presentes nele. No capítulo 5, expomos os resultados e discussões. E, por fim, no capítulo 6, as conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

Dicalcogenetos de Estanho

Uma tendência geral para o desenvolvimento de futuros dispositivos tem sido a integração de um número imenso de minúsculas unidades, cada uma consistindo de uma grande variedade de materiais, desempenhando as mais diversas funções. Quando materiais com diferentes estruturas atômicas e eletrônicas são integradas em pequenas dimensões, o controle da integridade elétrica desse aglomerado torna-se um problema formidável, e é de suma importância para o desempenho global do dispositivo. O transporte de portadores através da interface de sólidos é basicamente governado por um parâmetro que geralmente é chamado de *band offset* da interface [28], ou seja, como os níveis de energia dos diferentes materiais alinham-se quando colocados em contato. Se o contato for entre um metal e um semicondutor, esse parâmetro é conhecido como barreira Schottky, SBH (do inglês *Schottky Barrier Height*) [29]. A habilidade de entender e controlar a magnitude desta barreira é crucial para o avanço dos dispositivos eletrônicos no futuro, aumentando as suas funcionalidades e possibilitando que eles atinjam menores dimensões.

Um outro ponto muito importante, é que as indústrias de tecnologia tem caminhado no sentido de diminuir cada vez mais as dimensões dos dispositivos. Isso levou a uma mudança completa de paradigma, motivado pela utilização de materiais bidimensionais como o grafeno (semicondutor de *gap zero*), os dicalcogênios de metais de transição (semicondutores), os *graphynes*¹, o siliceno e o germaneno, e ultimamente o fosforeno. Estes

¹Os *graphynes* são alótropos do carbono relacionados à grafite. Estes consistem em hexágonos conectados por cadeias de carbono lineares. Seu nome resulta da sua estrutura, ou seja, as camadas podem ser construídas substituindo um terço das ligações $-C-C-$ na grafite por ligações do tipo $-C=C-$ [30].

materiais podem aparecer nas mais diversas formas, sendo tanto metais, isolantes ou semicondutores.

Nos últimos anos, os calcogenetos à base de estanho tem atraído um grande interesse devido a sua abundância, ao seu baixo custo, a sua alta estabilidade química, sua excelente fotossensibilidade e suas propriedades fotoelétricas [31,32] entre muitas outras. Ajustando a espessura destes materiais pode-se criar plataformas de estudo, tanto para o meio científico quanto para o meio industrial, para que ambos possam explorar o extraordinário potencial destes materiais [33,34].

Por exemplo, o SnS_2 é um semicondutor do tipo n, e pode ser aplicado como um fotodetector de alta qualidade com tempo de resposta da fotocorrente de $\sim 5 \mu\text{s}$ [32]. Ele é uma alternativa muito menos tóxica que a janela convencional de CdS em células solares [35], pois é um semicondutor do mesmo tipo e seu *band gap* óptico está próximo do CdS^2 . O SnS_2 também tem-se mostrado atrativo para aplicações em nanoeletrônica devido à sua alta mobilidade de portadores, que pode chegar até $230 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [34].

Outro exemplo é o SnSe_2 que tem características semelhantes ao SnS_2 , pois esse também é um semicondutor do tipo n, e é um candidato promissor para dispositivos optoeletrônicos [21], tal como Zhou *et al.* demonstraram com a confecção de um fotodetector com uma alta capacidade de resposta $1,1 \times 10^3 \text{ A W}^{-1}$ e com uma rápida taxa de resposta, 14,5 ms e 8,1 ms para tempos de aumento e decaimento, respectivamente, da fotocorrente [36].

Além destes exemplos, os dicalcogenetos de estanho tem sido estudado para fotocondutividade [37], memória de mudança de fase [25] e, recentemente, como componente de heteroestruturas com outros materiais em camadas [38]. No entanto, a maioria dos estudos atualmente são focados nas multicamadas dos dicalcogenetos de estanho, espesso ou na forma *bulk* [21]. As propriedades dos SnX_2 em poucas camadas atômicas ainda são pouco conhecidas.

²O sulfeto de cádmio (CdS) é um semicondutor do tipo n com um *gap* de energia de $\sim 2,43 \text{ eV}$ [35].

2.1 Estrutura Cristalina

Os dicalcogenetos de metais são uma classe de materiais com a fórmula MX_2 , onde M é um elemento metálico e X é um calcogênio (S, Se ou Te). Eles cristalizam basicamente em uma estrutura hexagonal ou romboédrica, onde uma folha de átomos do metal (M) está fortemente ligada e intercalada entre duas camadas de átomos calcogênios (X), como representado na figura 2.1(a). Estes “blocos” X-M-X estão fracamente ligados a outros blocos por uma força de vdW e são empilhados na direção c para dar origem à estrutura hexagonal, conforme observamos na figura 2.1(b).

A coordenação do átomo metálico pode ser octaédrica (2.2(a)) ou trigonal (2.2(b)). Neste trabalho o elemento metálico estudado é o estanho (Sn), portanto, doravante nossa fórmula geral será SnX_2 .

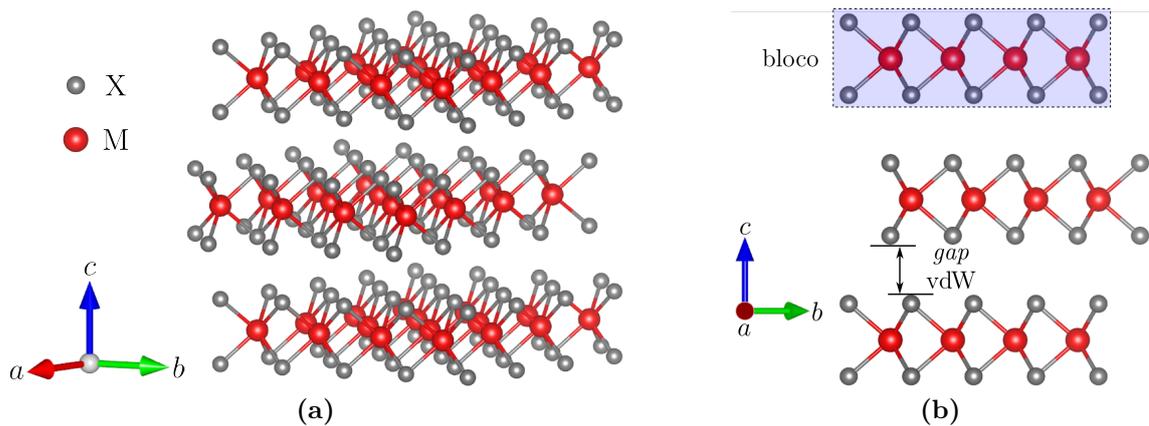


Figura 2.1: (a) Representação da estrutura MX_2 hexagonal. (b) Vista lateral da estrutura MX_2 .

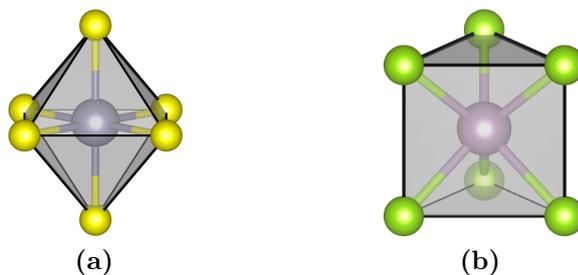


Figura 2.2: Os dois principais tipos de coordenação em que os dicalcogenetos de metais são encontrados (a) octaédrico e (b) trigonal.

Sabemos que o *bulk* do dissulfeto de estanho (SnS_2) e do disseleneto de estanho (SnSe_2) são, geralmente, ambos hexagonais com a estrutura cristalina do tipo CdI_2 (grupo de simetria

tria 164, simetria $P\bar{3}m1$), e também possui polimorfismo³ [40–42] em que o empilhamento perpendicular das camadas é diferente em cada politipo⁴.

Para podermos diferenciar estrutura do SnX_2 que utilizaremos neste trabalho dos diferentes politipos existentes, usaremos a notação de Ramsdell [43]. Nessa notação, o número de camadas na direção do empilhamento (eixo c), antes que a sequência se repita, é combinada com uma letra que representa o tipo de rede de Bravais, *i.e.* cúbica (C), hexagonal (H) ou romboedral (R) [44]. Neste trabalho, o politipo $2H$ é usado como material *bulk* a partir do qual são produzidas estruturas 2D de poucas camadas de SnS_2 , SnSe_2 e SnTe_2 .

Os politipos mais comuns para o SnS_2 são $2H$, $4H$ e $18R$ [41] e para o SnSe_2 são $2H$ e $18R$ [42]. Foi reportado que o politipo $2H$, para ambos materiais, é o mais estável quando a síntese ocorre a baixa temperatura ($\sim 800^\circ\text{C}$) [41, 42].

Os dicalcogenetos de estanho (SnS_2 e SnSe_2) que se cristalizam no politipo $2H$, possuem três átomos na célula unitária, que se estende sobre apenas uma camada como se observa na figura 2.3(a). A célula unitária convencional destes sistemas é mostrada na figura 2.3(b). Para o SnS_2 temos que o parâmetro de rede a e c são $3,65 \text{ \AA}$ e $5,90 \text{ \AA}$ [45], respectivamente, e para o SnSe_2 temos os mesmos parâmetros como sendo $a = 3,81 \text{ \AA}$ e $c = 6,14 \text{ \AA}$ [45].

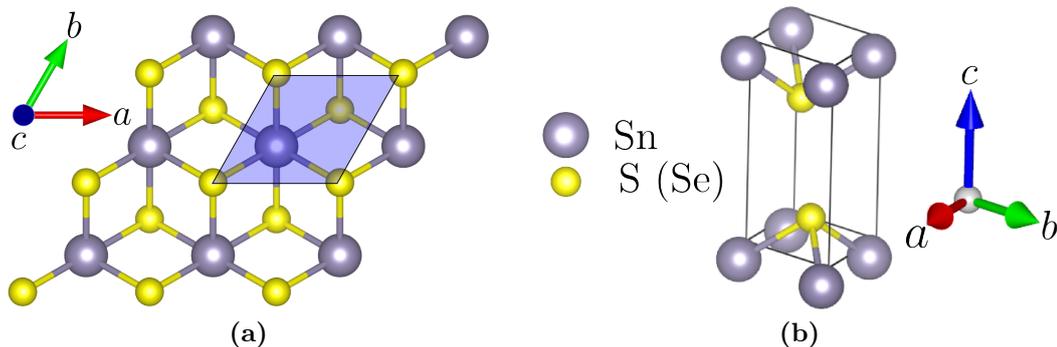


Figura 2.3: Representação da rede para o SnS_2 (SnSe_2). (a) Vista superior da rede hexagonal, onde a área sombreada é a célula unitária primitiva. (b) Célula unitária convencional.

As ligações no plano das camadas entre metal-calcogênio são predominantemente de

³Polimorfismo é a habilidade que tem um material sólido em existir em mais do que uma forma ou estrutura cristalina [39].

⁴Politipismo é um tipo especial de polimorfismo em que as diferentes estruturas de um composto diferem apenas na sequência de empilhamento [39].

natureza covalente, enquanto que as camadas são acopladas por ligações fracas de vdW. Os átomos de Sn fornecem quatro elétrons para preencher os estados de ligação do SnX_2 , de modo que os estados de oxidação dos átomos de Sn e S (ou Se) sejam +4 e -2, respectivamente.

Os parâmetros de redes encontrados na literatura e outras informações pertinentes foram dispostos na tabela 2.1 para facilitar a leitura.

Tabela 2.1: Parâmetros de rede para o *bulk* do SnX_2 .

| Sistema | Simetria | a (Å) | c (Å) | Ref. |
|-----------------|--------------|---------|---------|------|
| SnS_2 | $P\bar{3}m1$ | 3,65 | 5,90 | [45] |
| SnSe_2 | $P\bar{3}m1$ | 3,81 | 6,14 | [45] |
| SnTe_2 | * | * | * | |

* Não observado experimentalmente.

A monocamada do SnS_2 tem simetria hexagonal [11] assim como o SnSe_2 [36]. Ambos refletem a estrutura de seus precursores 3D. A figura 2.4(a) mostra a rede de um sistema SnX_2 genérico. Observe que, visto de cima, a rede 2D é igual a rede 3D. Os vetores de rede podem ser escritos como

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3})$$

onde $a = 3,67$ Å para o SnS_2 [11] e $a = 3,80$ Å para o SnSe_2 [21]. Como pode ser visto na figura 2.4(b) o espaçamento no sistema de multicamadas é dado por $d_c = 5,91$ Å para o SnS_2 [11] e $d_c = 6,20$ Å para o SnSe_2 [21].

Nota-se que a rede “favo de mel” (hexagonal) não é propriamente uma rede de Bravais. No entanto, podemos pensar que esta rede é formada por duas outras redes trigonais com três átomos por célula. Sua célula unitária é representada pela área sombreada na figura 2.4(a)

Sun *et al.* [11] sintetizaram monocamadas SnS_2 pela primeira vez por meio de uma estratégia de esfoliação líquida conveniente e escalável, oferecendo assim uma plataforma excelente para conseguir uma eficiente *visible-light water splitting*⁵. As monocamadas

⁵Dissociação da água nas suas partes constituintes usando luz artificial ou natural na região do visível.

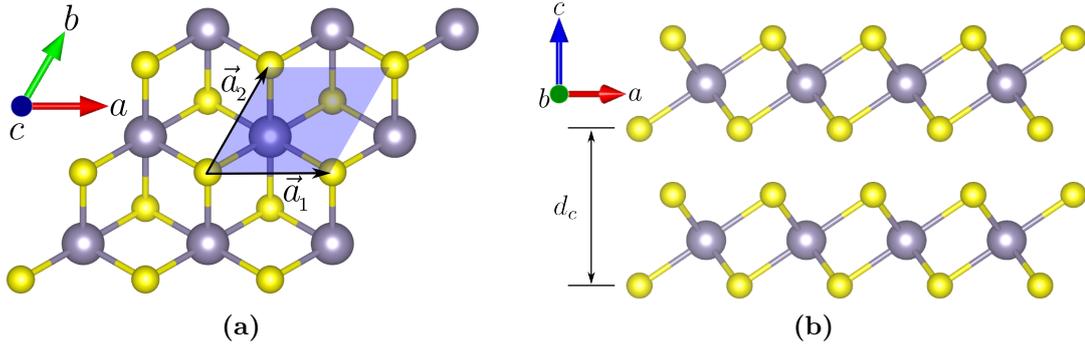


Figura 2.4: Representação da rede bidimensional do SnX₂. (a) Vista superior da rede hexagonal, onde a área sombreada é a célula unitária primitiva. (b) Vista lateral.

de SnS₂ produzem uma densidade de fotocorrente de até 2,75 mA cm⁻² a 1,0 V *versus* Ag/AgCl, que é mais de 70 vezes maior que a do *bulk* do material [46]. Além disso, as monocamadas SnS₂ atingiram uma eficiência de conversão de luz visível de 38,7% que é superior à maioria dos materiais existentes reportados na literatura [46].

Já as monocamadas de SnSe₂ foram reportadas na literatura pela primeira vez por Peng Yuet *al.* [21] por meio da técnica de esfoliação mecânica. Estes pesquisadores observaram, experimentalmente, que a mobilidade eletrônica podia chegar à 4 cm² V⁻¹ s⁻¹ e a razão *on/off* seria de 10³ em temperatura ambiente.

Os parâmetros de redes encontrados na literatura e outras informações pertinentes foram dispostos na tabela 2.2 para facilitar a leitura.

Tabela 2.2: Parâmetros de rede para os sistemas 2D de SnX₂.

| Sistema | Simetria | a (Å) | d_c (Å) | Ref. |
|-------------------|--------------|---------|-----------|------|
| SnS ₂ | $P\bar{3}m1$ | 3,67 | 5,91 | [11] |
| SnSe ₂ | $P\bar{3}m1$ | 3,80 | 6,20 | [21] |
| SnTe ₂ | * | * | * | |

* Não observado experimentalmente.

2.2 Zona de Brillouin

De modo análogo ao que é feito para a rede cristalina, pode-se construir também uma célula unitária na rede recíproca. Esta célula unitária contém todas as propriedades de

simetria da rede recíproca e é denominada *zona de Brillouin* (BZ⁶) [47].

Muitas informações importantes sobre propagação dos elétrons em estruturas periódicas podem ser descritas, como a determinação da energia e das funções de onda em cada ponto do espaço- k dentro da zona. As BZ são independentes dos detalhes da interação dos elétrons, sendo essa determinada pela estrutura do cristal [48]. A primeira BZ para o *bulk* e para a estrutura 2D, respectivamente, do SnX₂ são representadas nas figuras 2.5(a) e 2.5(b).

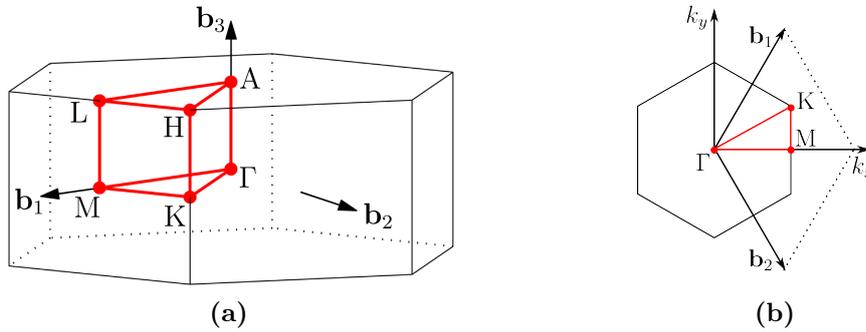


Figura 2.5: Primeira zona de Brillouin dos sistemas SnX₂ para o (a) *bulk* e (b) 2D. Figura adaptada de [6] e [49].

Todos os cálculos de estrutura eletrônica apresentadas neste trabalho, utilizam as direções e pontos de alta simetria mostradas nas figuras anteriores.

2.3 Propriedades Eletrônicas

Nesta seção, apresentamos alguns resultados obtidos da literatura para os dicalcogenetos de estanho, SnS₂ e SnSe₂. Dados experimentais sobre o SnTe₂ não foram encontrados.

É um consenso na literatura que dissulfeto de estanho (SnS₂) possui um *band gap* na região do visível. Este *gap* é indireto e está em uma faixa de 1,82 eV até 2,41 eV [11]. Outros valores foram reportados, como um *gap* indireto proibido de 1,82 eV por Amalraj *et. al.* [50], um *gap* indireto de 2,07 eV por Domingo *et. al.* [51], entre outros diversos valores, como 2,2 eV [52] e 2,41 eV [35]. O mesmo comportamento também é observado para o SnSe₂, onde são reportados valores que vão de 1,07 eV até 1,84 eV [51, 53]. Dessa

⁶A sigla BZ refere-se ao termo em inglês: *Brillouin zone*.

forma, uma descrição sistemática da evolução do *gap* de energia desse sistema é de suma importância, pois pouco se sabe de maneira exata sobre o comportamento do *gap* do SnS₂.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

A teoria do funcional da densidade (DFT¹) é atualmente o método mais empregado para os cálculos de estrutura eletrônica quando falamos em física da matéria condensada ou de química quântica. Este enorme sucesso resulta principalmente do seu vigor em prover resultados razoavelmente precisos para muitas propriedades de sólidos e moléculas [54].

Neste capítulo iremos revisar alguns conceitos básicos fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Formulação do Problema

Se quisermos entender o comportamento quântico dos átomos, precisamos determinar a função de onda $\psi(\mathbf{r})$ na região de interesse pela solução da equação de Schrödinger. Esta é chamada de *função de estado* na representação das coordenadas. A fim de restringir nossa discussão, consideraremos apenas a equação de Schrödinger independente do tempo, que pode ser representada como

$$(\text{Energia cinética} + \text{energia potencial})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

em que E é o autovalor de energia para o estado estacionário descrito pela função de onda $\Psi(\mathbf{r})$. A quantidade positiva definida como $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ é interpretada, segundo Born, como a

¹Sigla referente ao termo em inglês: *Density functional theory*.

densidade de probabilidade para se encontrar a partícula no ponto \mathbf{r} se uma medida da coordenada \mathbf{r} for realizada.

Utilizaremos também no decorrer deste trabalho a notação proposta por Dirac [55], em que um estado é representado por um *vetor de estado* em um espaço vetorial complexo. Um observável é representado por um *operador*. Nesta notação a equação (3.1) torna-se

$$\hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.2)$$

onde $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador hamiltoniano e $|\Psi\rangle$ é o *ket* de estado. Toma-se como postulado que este *ket* contém toda informação a respeito do sistema físico.

Um hamiltoniano genérico pode ser dado por

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

sendo m a massa, $-\hbar\nabla_i^2$ o momento e $V(\mathbf{r})$ é o potencial periódico que representa todas interações internas entre as partículas, ou a ação de um campo externo.

A partir da Eq. (3.2) podemos inferir propriedades do sistema quântico, então, se quisermos estudar, por exemplo uma partícula, basta conhecer o hamiltoniano e resolver a equação de Schrödinger para o caso particular.

A equação de Schrödinger para átomos que contenham mais de um elétron não pode ser resolvida de forma analítica [56]. No intuito de extrair informações, tanto qualitativas quanto quantitativas, do sistema quântico fazemos uso de alguns métodos de aproximação. Esses métodos tem sido desenvolvidos desde 1920, como por exemplo, o método de Thomas-Fermi, Hartree, Hartree-Fock, a aproximação de Born-Oppenheimer e etc. Além dos métodos de funções de onda, temos a teoria do funcional da densidade, que tem como objeto fundamental a densidade eletrônica do sistema, no lugar da função de onda.

3.2 Pseudopotenciais

3.2.1 Breve revisão

O problema de calcular as autofunções e autovalores da equação de Schrödinger para sistemas periódico reside desde os primórdios da mecânica quântica. Na Eq. (3.3) assume-se que a maioria dos efeitos importantes pode ser levada em consideração sob a escolha de um potencial periódico $V(\mathbf{r})$ adequado. Mas para saber o potencial que se encontra em (3.3), deve-se primeiro conhecer todas as soluções da Eq. (3.2). Todavia, para saber todas as soluções é necessário conhecer o potencial [57]. Um procedimento simples é utilizar o método autoconsistente, isto é, começamos supondo um potencial $V_0(\mathbf{r})$ para resolver a Eq. (3.2) e obter as funções de onda para os níveis eletrônicos ocupados e, a partir destes, recalculamos $V(\mathbf{r})$ [57]. Este processo é repetido até que a diferença, por exemplo da energia total, entre duas etapas sucessivas seja menor do que um valor preestabelecido.

Uma forma de tratar este problema foi proposta por J. C. Slater [58], e conhecida como *método de onda plana ampliada* (APW²). Este método é considerado a base de vários outros métodos desenvolvidos para sistemas com simetria translacional [59]. Para isso divide-se o potencial em duas regiões, uma que é esfericamente simétrica em torno de um núcleo, e outra entre os átomos. Perto de um núcleo atômico, o potencial e as funções de ondas são semelhantes aos de um átomo isolado – eles variam fortemente, mas são aproximadamente esféricos. Por outro lado, no espaço intersticial entre os átomos, o potencial e as funções de ondas são mais suaves. Por isso é usado diferentes expansões de base nessas regiões: na região atômica, dentro de esferas centradas nos átomos que não se sobrepõem, as APW satisfazem as soluções radiais da equação de Schrödinger, enquanto região intersticial restante utiliza-se ondas planas.

Um método alternativo foi sugerido por C. Herring [60], conhecido como *método da onda plana ortogonalizada* (OPW³). Nesse método distingue-se os elétrons dos níveis mais internos, chamados de elétrons de caroço, dos elétrons de valência. Sabe-se que as funções de onda dos níveis mais internos, φ_c , são bem localizadas em torno dos sítios da rede. Os

²Sigla referente ao termo em inglês: *Augmented plane waves*.

³Sigla referente ao termo em inglês: *Orthogonalized plane waves*.

elétrons de valência, por outro lado, podem ser encontrados com grande probabilidade nas regiões intersticiais [57]. Herring notou que se utilizasse ondas planas ortogonalizadas nos níveis mais internos, desde o começo, a função de onda de valência poderia ser escrita em termos de poucas ondas planas além de reproduzir o comportamento oscilatório necessário na região interna. Matematicamente, uma OPW é dada por:

$$\phi_{\text{OPW}} = \phi_{\text{PW}} + \sum_c a_c \varphi_c, \quad (3.4)$$

em que ϕ_{PW} é uma onda plana, a soma se dá sobre todos os níveis mais internos e as constantes a_c são determinadas exigindo-se que ϕ_{OPW} seja ortogonal a todo nível mais interno:

$$\langle \varphi_c | \phi_{\text{OPW}} \rangle = 0, \quad (3.5)$$

o que implica em

$$a_c = - \langle \varphi_c | \phi_{\text{PW}} \rangle. \quad (3.6)$$

A teoria do pseudopotencial teve início como uma extensão do método OPW [57]. O pseudopotencial é uma tentativa de substituir os efeitos complicados do movimento dos elétrons de caroço em um átomo por um potencial efetivo ou pseudopotencial, de modo que a equação de Schrödinger contenha um termo de potencial efetivo modificado em vez do termo potencial coulombiano [61].

Um pseudopotencial relacionado a este método pode ser construído da seguinte maneira: seja $\hat{\mathcal{H}}$ hamiltoniano original com funções de onda de caroço e valência, φ_c e φ_v , respectivamente. Considere também o pseudoestado,

$$\varphi_v^{\text{PS}} = \varphi_v + \sum_c b_{vc} \varphi_c \quad (3.7)$$

com

$$b_{vc} = \langle \varphi_c | \varphi_v^{\text{PS}} \rangle. \quad (3.8)$$

Aplicando $\hat{\mathcal{H}}$ na Eq. (3.7), obtemos

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}|\varphi_v^{\text{PS}}\rangle &= \epsilon_v|\varphi_v\rangle + \sum_c b_{vc}\epsilon_c|\varphi_c\rangle \\ &= \epsilon_v|\varphi_v^{\text{PS}}\rangle + \sum_c b_{vc}(\epsilon_c - \epsilon_v)|\varphi_c\rangle\end{aligned}\quad (3.9)$$

sendo que ϵ_c e ϵ_v são, respectivamente, os autoestados do caroço e valência. Assim, usando a definição de b_{vc} (Eq. 3.8), vem

$$\left[\hat{\mathcal{H}} + \sum_c b_{vc}(\epsilon_c - \epsilon_v)|\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|\right]|\varphi_v^{\text{PS}}\rangle = \epsilon_v^{\text{PS}}|\varphi_v^{\text{PS}}\rangle\quad (3.10)$$

Portanto, os pseudoestados satisfazem uma equação de Schrödinger adicionando-se uma contribuição \hat{V}^R no hamiltoniano, a saber:

$$\hat{V}^R = \sum_c b_{vc}(\epsilon_c - \epsilon_v)|\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|,\quad (3.11)$$

onde \hat{V}^R difere de um termo potencial normal na medida em que é dependente da energia a por meio de ϵ_v . Adicionando \hat{V}^R ao potencial original, \hat{V} , contida no hamiltoniano, produz o pseudopotencial Phillips-Kleinman [62], \hat{V}^{PK} ,

$$\hat{V}^{\text{PK}} = \hat{V}^R + \hat{V}.\quad (3.12)$$

Fora da região do caroço, \hat{V}^{PK} torna-se igual a \hat{V} à medida que as funções onda de caroço desaparecem. Assim, há algum raio, r_c , em torno de um átomo além do qual a contribuição desse átomo para \hat{V}^R é insignificante. Além disso, a construção é linear no sentido de que existe uma contribuição aditiva separada e independente de cada átomo. Mais importante ainda, devido à contribuição repulsiva adicional no caroço, o pseudopotencial geralmente é muito mais fraco do que o potencial original, o que resulta em uma convergência razoável das expansões das ondas planas das pseudofunções de onda [63]. A figura 3.1 ilustra o conceito de pseudopotencial.

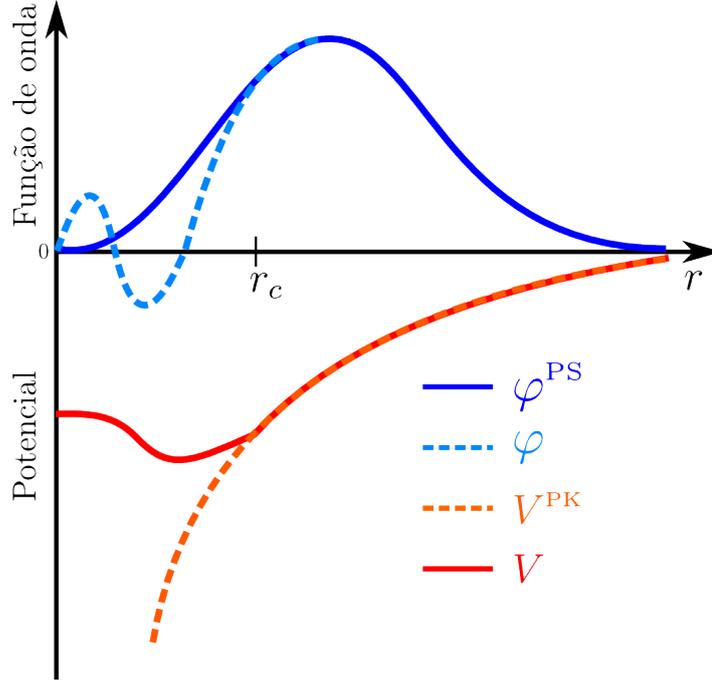


Figura 3.1: Ilustração de uma pseudofunção de onda (φ^{PS}) e a sua função de onda original (φ), pseudo-potencial (V^{PK}) e o potencial real (V).

3.2.2 O Método PAW

O projetor de onda ampliada (PAW⁴) [64] será o método de construção do pseudopotencial usado nesta dissertação. Todavia, há na literatura outros métodos para construir o pseudopotencial, como os de norma conservada [65], os *ultrasoft* [66] e etc. O método PAW combina diferentes funções de onda para cada região do átomo. A região de valência é resolvida usando uma função de onda suavizada, chamada de pseudofunção de onda, expandida em todo o espaço e que não possui nós. A região do caroço é resolvida subtraindo ondas parciais da pseudofunção, eliminando a região sem nós a partir dela. É necessário que a função de onda de ambas as regiões coincida em valor e derivada no ponto de transição entre as regiões. Finalmente, a parte nodal da função de onda completa, é obtida por meio de um método *ab initio*.

Optamos por utilizar o método PAW, proposto por G. Kresse e D. Joubert [67], pois este inclui uma descrição dos elétrons de caroço que se assemelha a um cálculo *all electron* (AE⁵) além de seu baixo custo computacional.

No método PAW, a função de onda AE $\Psi_{n,\mathbf{k}}$ é derivada a partir da pseudofunção de

⁴Sigla referente ao termo em inglês: *Projector augmented wave*.

⁵Um cálculo *all electron* significa que todos os elétrons são considerados.

onda $\Psi_{n,\mathbf{k}}^{\text{PS}}$ por meio de uma transformação linear [64]:

$$|\Psi_{n,\mathbf{k}}\rangle = |\Psi_{n,\mathbf{k}}^{\text{PS}}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\phi_i^{\text{PS}}\rangle) \langle \varphi_i^{\text{PS}} | \Psi_{n,\mathbf{k}}^{\text{PS}} \rangle. \quad (3.13)$$

As pseudofunções de onda $\Psi_{n,\mathbf{k}}^{\text{PS}}$, em que n é o índice de banda e \mathbf{k} é o vetor de onda de Bloch, são as quantidades variacionais que são expandidas no espaço recíproco usando PW. O índice i é uma abreviação para o sítio atômico \mathbf{R}_i , os números quânticos de momento angular $L = l_i, m_i$ e um índice adicional ϵ_i relacionado à energia de referência.

As funções ondas parciais AE ϕ_i são obtidas integrando radialmente a equação de Schrödinger para um átomo de referência e ortogonalizadas para os estados de caroço, as pseudofunções ondas parciais ϕ_i^{PS} são equivalentes as funções de onda AE fora do raio do caroço, r_c^l , e ajusta-se continuamente ϕ_i dentro do raio do caroço. O raio do caroço r_c^l geralmente é escolhido como aproximadamente a metade da distância entre o vizinho mais próximo [67]. As funções do projetor φ_i^{PS} são duais às ondas parciais:

$$\langle \varphi_i^{\text{PS}} | \phi_j^{\text{PS}} \rangle = \delta_{ij}. \quad (3.14)$$

Além disso, as funções do projetor φ_i^{PS} dependem da distância do centro da esfera PAW na qual eles estão localizados,

$$\langle \mathbf{r} | \varphi_i^{\text{PS}} \rangle = \varphi_i^{\text{PS}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (3.15)$$

em que \mathbf{R}_i é a posição do átomo i . Introduzindo a parte periódica da célula $|u_{\mathbf{k}}^{\text{PS}}\rangle$ da pseudofunção onda, pode-se escrever

$$|\Psi_{n,\mathbf{k}}^{\text{PS}}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |u_{\mathbf{k}}^{\text{PS}}\rangle. \quad (3.16)$$

É conveniente definir a dependência em \mathbf{k} para as funções do projetor $|\varphi_{i,k}^{\text{PS}}\rangle$ como:

$$|\varphi_{i,k}^{\text{PS}}\rangle = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)} |\varphi_i^{\text{PS}}\rangle. \quad (3.17)$$

Com esta definição podemos reescrever $\langle \phi_i^{\text{PS}} | \Psi_{n,\mathbf{k}}^{\text{PS}} \rangle$ como

$$\langle \phi_i^{\text{PS}} | \Psi_{n,\mathbf{k}}^{\text{PS}} \rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \langle \phi_{i,k}^{\text{PS}} | u_{\mathbf{k}}^{\text{PS}} \rangle \quad (3.18)$$

No caso presente, os elétrons do caroço são mantidos congelados na configuração para a qual o conjunto de dados PAW foram gerados [68].

3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é um dos conceitos básicos subjacentes à descrição dos estados quânticos dos sólidos. Esta nos permite separar o movimento dos núcleos e o movimento dos elétrons.

O hamiltoniano total, não relativístico, para um sistema poliatômico de N elétrons com coordenadas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ e M núcleos com coordenadas $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$, utilizando o sistema de unidades atômicas de Hartree⁶, é dado por

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{T}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I=1 \\ I \neq J}}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \end{aligned} \quad (3.19)$$

em que M_I e Z_I são a massa e a carga do I -ésimo núcleo, respectivamente, \hat{T}_e é o operador de energia cinética eletrônica, \hat{T}_N o operador de energia cinética nuclear, \hat{V}_{ee} o operador de energia potencial repulsiva elétron-elétron, \hat{V}_{NN} o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo e \hat{V}_{Ne} o operador referente à atração elétron-núcleo.

Sabemos que os elétrons se movem muito mais rápidos do que os núcleos, pelo menos mil vezes mais rápidos, considerando que ambos se movem em relação a um referencial fixo, logo, a separação dos movimentos nuclear e eletrônico é quase invariavelmente o primeiro passo em qualquer aplicação da mecânica à moléculas e cristais [59].

Essa separação segue do fato da grande diferença entre as massas eletrônica e nuclear,

⁶Neste sistema de unidades temos que $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$ [69].

o que implica que os elétrons são capazes de se adaptar quase instantaneamente à configuração dos núcleos [70, 71]. Então, podemos negligenciar a energia cinética dos núcleos, \hat{T}_N , na equação (3.19), pois $M_I \rightarrow \infty$ e, com isso, escrevemos um novo hamiltoniano total

$$\hat{\mathcal{H}}_T = \hat{\mathcal{H}}_e + \hat{V}_{NN} \quad (3.20)$$

em que

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (3.21)$$

é denominado *hamiltoniano eletrônico*.

Uma das propriedades do $\hat{\mathcal{H}}_e$ é que [59]

$$[\hat{\mathcal{H}}_e, \mathbf{R}] = 0,$$

o que significa que $\hat{\mathcal{H}}_e$ e \mathbf{R} podem ser diagonalizados simultaneamente e, assim, os autovalores do hamiltoniano eletrônico podem ser determinados para posições nucleares específicas. Para uma dada configuração nuclear a quantidade \hat{V}_{NN} é uma constante. Sabemos que a omissão de um termo constante, por exemplo A , no hamiltoniano não afeta as funções de onda, e simplesmente faz com que cada autovalor de energia diminua em A . Portanto, se omitirmos \hat{V}_{NN} de (3.20), obteremos

$$\hat{\mathcal{H}}_e |\varphi\rangle = E_e |\varphi\rangle \quad (3.22)$$

sendo que $|\varphi\rangle$ é o estado eletrônico e E_e a respectiva energia eletrônica. A energia total E_T , ou seja, o autovalor de $\hat{\mathcal{H}}_T$, é obtido via

$$E_T = E_e + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I=1 \\ I \neq J}}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (3.23)$$

Desta forma, os elétrons permanecem sempre no mesmo estado estacionário do hamiltoniano eletrônico.

Esta aproximação introduz pouco erro para o estado eletrônico fundamental. As cor-

reções são maiores para estados eletrônicos excitados, do que para o estado fundamental [72], porém usualmente são pequenas se comparadas com os erros introduzidos por outras aproximações empregadas para resolver a equação de Schrödinger eletrônica de sólidos cristalinos.

Assim, a aproximação de Born-Oppenheimer nos permite trabalhar com um hamiltoniano simplificado dado pela Eq. (3.21) [59, 72, 73].

3.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A energia total, E_T , de um sistema de muitos elétrons pode ser obtida via

$$E_T = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi \rangle \quad (3.24)$$

O hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_e$ que aparece nessa equação é dado por (3.21),

A estrutura do hamiltoniano nesta equação não depende do material particular em questão. Portanto, qualquer mudança em E_T deve estar associada a mudanças na função de onda de muitos corpos, Ψ . Podemos então dizer, que E_T é um funcional de Ψ , e denotamos esta propriedade como:

$$E_T = F[\Psi].$$

No entanto a energia do estado quântico dependerá de $3N$ variáveis. O grande triunfo da DFT foi demonstrar que a energia do estado fundamental depende apenas da densidade eletrônica, ou seja,

$$E_T = F[\rho(\mathbf{r})],$$

reduzindo o problema para três variáveis. A prova formal desta observação foi feita em 1964 por Hohenberg e Kohn (HK) [74], mas desde muito antes a ideia de funcional da densidade tem sido usada [59]. A DFT tem como alicerce dois teoremas⁷ propostos por HK:

⁷A prova desses teoremas encontra-se no apêndice A.

Teorema de Hohenberg-Kohn 1. *O potencial externo $v(\mathbf{r})$ é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$; desde que, por sua vez, $v(\mathbf{r})$ fixa $\hat{\mathcal{H}}$ temos que o estado fundamental de muitas partículas é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$.*

Teorema de Hohenberg-Kohn 2. *A densidade de elétrons que minimiza a energia do funcional global é a densidade de elétrons real correspondente à solução completa da equação de Schrödinger.*

O que o primeiro teorema diz é que a densidade de elétrons, $\rho(\mathbf{r})$, na verdade determina exclusivamente o operador hamiltoniano e, portanto, todas as propriedades do sistema. Este teorema indica que existe um mapeamento um-para-um entre a função de onda do estado fundamental e a densidade de elétrons do estado fundamental. Então podemos dizer que a energia do estado fundamental E_T pode ser expressa como $E_T[\rho(\mathbf{r})]$.

O segundo teorema de HK, infelizmente, não nos diz a **forma** da dependência funcional de energia na densidade: ele só prova que tal funcional existe.

A ideia básica por trás da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade de elétrons, ρ . Para um sistema de N elétrons, $\rho(\mathbf{r})$ denota a densidade total de elétrons em um ponto específico \mathbf{r} no espaço.

Um importante passo no desenvolvimento da DFT veio com a derivação de um conjunto de equações autoconsistentes que apresentam uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistema envolvendo muitas partículas com o uso de $E[\rho]$ [75]. Mostraremos isso na próxima seção.

3.5 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn não fornecem uma receita prática para o cálculo do funcional energia da densidade eletrônica, eles apenas declaram que este funcional existe. Uma maneira prática para o cálculo do funcional energia é dada pelas equações de Kohn-Sham (KS) [75], que mapeia o sistema de elétrons interagentes com alguma densidade $\rho(\mathbf{r})$ em um sistema auxiliar não interagente com a mesma densidade eletrônica do sistema interagente. Portanto, as equações de KS, são o ponto de partida para qualquer aplicação

prática da DFT.

Sabemos, do teorema 2, que a energia do estado fundamental para um gás inhomogêneo de elétrons interagentes, em um potencial estático $v(\mathbf{r})$ pode ser escrito como [74]

$$E_v[\rho] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F[\rho], \quad (3.25)$$

em que $F[\rho]$ é um funcional universal, o índice v é colocado para explicitar a dependência com o potencial externo $v(\mathbf{r})$. Devido a natureza de longo alcance da interação de Coulomb é conveniente separá-la do funcional $F[\rho]$ e escrever

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[\rho], \quad (3.26)$$

da mesma forma que F , G também é um funcional universal. O trabalho de W. Kohn e L. J. Sham [75], mostrou que $G[\rho]$ pode ser escrito como

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.27)$$

em que $T_s[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes mas com a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ dos elétrons interagentes e $E_{xc}[\rho]$ contém a energia de troca e correlação (XC⁸) e também a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons interagentes [76].

Na construção das equações de KS, dois sistemas são considerados, um que é o sistema original e outro sistema fictício com o mesmo número de elétrons mas que não há interação entre os elétrons e eles sofrem a ação de um potencial efetivo $v_{\text{ef}}(\mathbf{r})$. Para este sistema podemos escrever o seguinte hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}}^{\text{KS}} = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ef}}(\mathbf{r}) \right), \quad (3.28)$$

com este hamiltoniano resolve-se a equação de autovalores-autovetores para obter-se a

⁸Sigla referente ao termo em inglês: *exchange-correlation*.

função de onda do estado fundamental do sistema de referência

$$\hat{\mathcal{H}}^{\text{KS}} |\Psi_i^{\text{KS}}\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i^{\text{KS}}\rangle \quad (3.29)$$

sendo que

$$\Psi_i^{\text{KS}} = \Psi^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) & \psi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) & \psi_2^{\text{KS}}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_2^{\text{KS}}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) & \psi_n^{\text{KS}}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_n^{\text{KS}}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix},$$

é a função de onda total (aproximada), denominada *determinante de Slater*, em que os ψ_i^{KS} são conhecidos como os orbitais de Kohn-Shan. A conexão entre este sistema hipotético e o sistema real pode ser estabelecida escolhendo-se o potencial efetivo, de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual à densidade eletrônica fundamental [76]

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}). \quad (3.30)$$

Com isso, o valor de $T_s[\rho]$ pode ser avaliado, precisamente, mediante a um procedimento autoconsistente [76]

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{\text{KS}} | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i^{\text{KS}} \rangle \quad (3.31)$$

O potencial v_{ef} será obtido minimizando-se a Eq. (3.25), sujeita ao vínculo

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}), \quad (3.32)$$

e com a restrição de que os estados sejam ortonormais, *i.e.*, $\langle \psi_i^{\text{KS}} | \psi_j^{\text{KS}} \rangle = \delta_{ij}$. Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange, chegamos a seguinte equação:

$$\delta \left(E_v[\rho] - \mu \left[\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right] \right) = 0, \quad (3.33)$$

que resulta em

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + v_{\text{xc}}[\rho] - \mu \right] = 0, \quad (3.34)$$

e identificamos o multiplicador de Lagrange como sendo

$$\begin{aligned} \mu &= v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + v_{\text{xc}}[\rho] \\ &= v_{\text{ef}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \end{aligned} \quad (3.35)$$

onde o potencial de KS é definido por [77]

$$v_{\text{ef}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}[\rho] \quad (3.36)$$

tal que

$$v_{\text{xc}}[\rho] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.37)$$

é o potencial de troca e correlação.

As equações (3.35), com o vínculo Eq. (3.32), são precisamente as mesmas que obteríamos se tivéssemos aplicado a DFT convencional à um sistema de elétrons não interagentes movendo-se sob a influência de um potencial externo $v_{\text{ef}}(\mathbf{r})$. Assim, dados $v_{\text{ef}}(\mathbf{r})$, obtém-se $\rho(\mathbf{r})$ que satisfaz Eq. (3.35) simplesmente resolvendo a equação de Schrödinger de partícula única

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ef}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.38)$$

e definindo

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.39)$$

em que N é o número de elétrons.

Aqui, $v_{\text{ef}}(\mathbf{r})$ depende de $\rho(\mathbf{r})$ via Eq. (3.36). Portanto, as equações (3.36), (3.38) e (3.39) devem ser resolvidas autoconsistentemente. Começamos com uma dada densi-

dade $\rho(\mathbf{r})$, construímos $v_{\text{ef}}(\mathbf{r})$ a partir de (3.36) e encontramos um novo e melhor $\rho(\mathbf{r})$, utilizando (3.38) e (3.39). As equações (3.36)–(3.39) são as famosas **equações de Kohn-Sham**. O procedimento autoconsistente é ilustrado na figura 3.2.

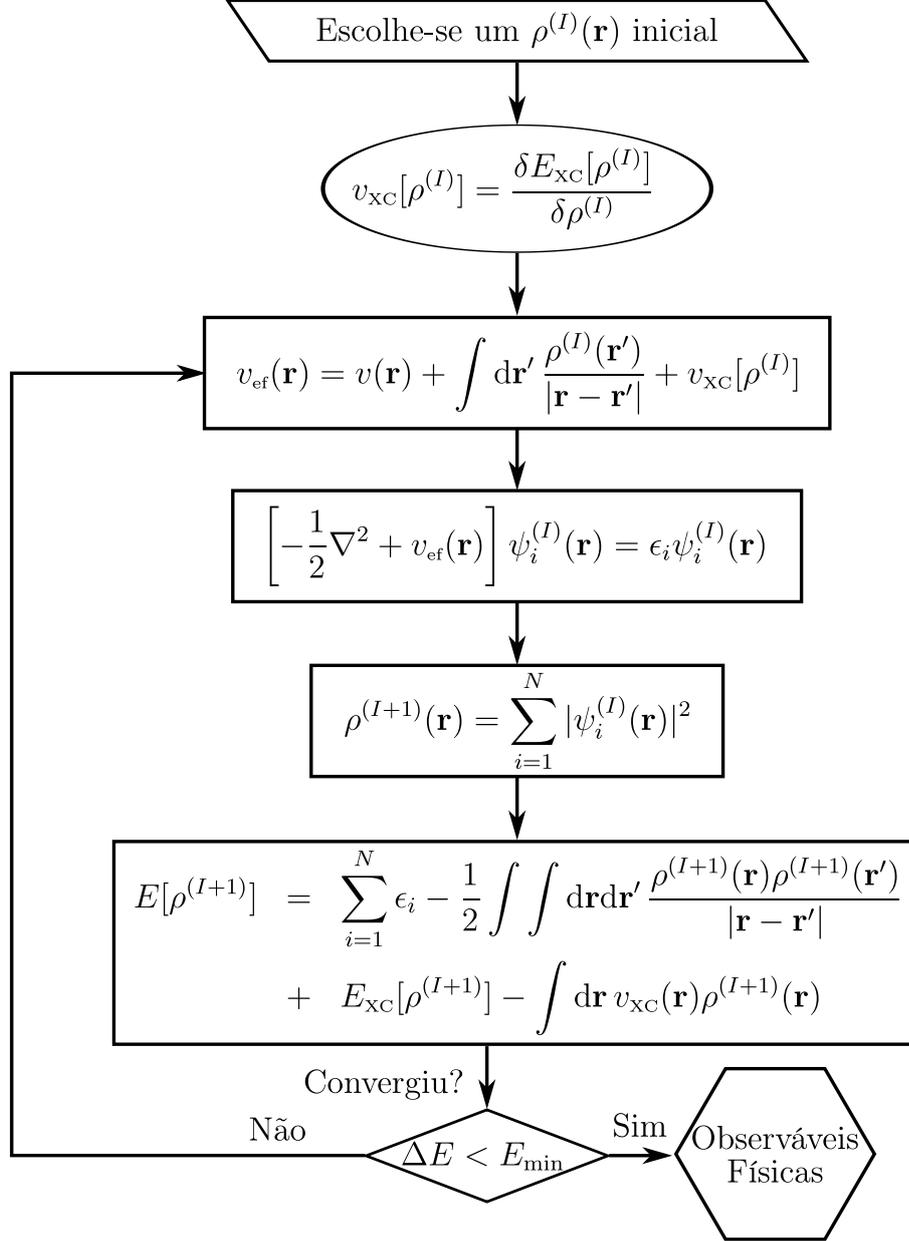


Figura 3.2: Esquema que ilustra o ciclo autoconsistente para se resolver as equações de KS.

A energia total do sistema é dada por [77]

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[\rho] - \int d\mathbf{r} v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad (3.40)$$

Essas equações foram obtidas originalmente por Kohn-Sham [75], elas produzem resultados exatos dentro de dois limites: (i) para uma densidade que varia lentamente e (ii)

para altas densidades.

Este formalismo constitui uma enorme simplificação conceitual e técnica visto que o problema de encontrar uma função de onda com $3N$ -dimensões é eliminado. Com ele pode-se calcular a densidade eletrônica do estado fundamental e, assim, todas as outras propriedades do sistema podem ser obtidas. Entretanto, a precisão de nossos cálculos dependerá da escolha de um $E_{xc}[\rho]$. Na sessão seguinte apresentaremos um funcional de troca e correlação que nos proporciona bons resultados sem um grande consumo de tempo de processamento.

3.6 Interação de van der Waals

Os átomos de um gás inerte e moléculas saturadas são ligados na fase sólida por forças eletrostáticas fracas conhecidas como forças de van der Waals [48]. Elas também desempenham um papel importante em muitos sistemas químicos, como por exemplo, no empacotamento dos cristais, na formação de agregados, na orientação de moléculas em superfícies ou em estruturas de DNA [78].

Essas forças surgem da seguinte forma: uma flutuação espontânea de uma distribuição de carga produzirá um momento de dipolo instantâneo, p_1 . Isto dá origem a um campo elétrico a uma distância R do átomo perturbado da forma $E \sim p_1 R^{-3}$, que irá polarizar um segundo átomo localizado em R , com uma polarização eletrônica α , dando origem a um momento de dipolo induzido $p_2 \sim \alpha p_1 R^{-3}$ [79]. O potencial de um dipolo \mathbf{p} em um campo \mathbf{E} é proporcional a $\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$, e, portanto, a parte atrativa da interação van der Waals varia de acordo com [79]:

$$V_{\text{vdW}} = -\frac{C_6}{R^6}. \quad (3.41)$$

com

$$C_6 = p_1^2 \alpha_2 + p_2^2 \alpha_1 + \frac{p_1^2 p_2^2}{3k_B T} + A \alpha_1 \alpha_2. \quad (3.42)$$

As forças dessa origem também são chamadas de forças de dispersão. Estas ocorrem por três principais motivos [59]. O primeiro é a interação de Debye onde dipolos

permanentes interagem com dipolos induzidos e é dado por

$$-\left(\frac{p_1^2\alpha_2 + p_2^2\alpha_1}{R^6}\right). \quad (3.43)$$

O segundo é chamado de termo orientacional de Keeson que descreve a interação dipolar após uma média orientacional devido a desordem. Este é dado por

$$-\frac{p_1^2 p_2^2}{3k_B T R^6}, \quad (3.44)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. O terceiro, e o único sobrevivente para a interação entre sistemas apolares, é o conhecido como termo de dispersão de London. Neste caso a interação ocorre através dos dipolos induzidos do dois sistemas e é dado, fenomenologicamente, por

$$-\frac{\alpha_1\alpha_2}{R^6}. \quad (3.45)$$

Toda essa discussão se resume na Eq. (3.42).

Na realidade, o termo de dispersão é bastante complexo e não separa-se exatamente nas polarizabilidades dos sistemas 1 e 2. Para que isso ocorra introduz-se o termo A que é uma média da energia de excitação (Unsöld) [59].

Do ponto de vista prático, onde o foco está na velocidade e na precisão computacional do método, as correções empíricas de longo alcance (mostrado na Eq. (3.41)) para os funcionais padrões parecem promissoras, entanto, apresentam problemas como, por exemplo, quando adiciona-se a energia de dispersão à energia usual de Kohn-Sham calculada para um determinado funcional ($E_{\text{KS-DFT}}$) conduz à inconsistências termoquímicas [78].

Sabemos que em grandes moléculas há muitos elétrons correlacionados a uma distância eletrônica intermediária que são contadas duas vezes quando a Eq. (3.41) é usada junto com uma aproximação do funcional da densidade (DFA⁹) padrão. Uma maneira de solucionar este problema foi proposta por Grimme [78], esta também é conhecida como

⁹Sigla referente ao termo em inglês: Density functional approximation.

DFT-D2 [80]. Neste método, a energia total é escrita como:

$$E_{\text{DFT-D2}} = E_{\text{KS-DFT}} + E_{\text{disp}}, \quad (3.46)$$

sendo $E_{\text{KS-DFT}}$ a energia usual do método autoconsistente de KS como obtido para uma escolha de uma DFA e E_{disp} é a correção de Grimme, que é semi-empírica, e escrita como:

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{at}}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(R_{ij}). \quad (3.47)$$

Aqui, N_{at} é o número de átomos no sistema, C_6^{ij} denota o coeficiente de dispersão para o par de átomos ij , s_6 é um fator de escala global que depende somente da DFA utilizada e R_{ij} é uma distância interatômica. Para evitar “quase singularidades” para R pequeno, deve ser utilizada uma função de amortecimento f_{dmp} , que é dada por:

$$f_{\text{dmp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}} \quad (3.48)$$

em que R_r é a soma dos raios atômicos de vdW. Os parâmetros C_6^{ij} e R_r são insensíveis à situação química particular e calculados usando as seguintes regras de combinação [80]

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (3.49)$$

e

$$R_r = R_i + R_j \quad (3.50)$$

sendo que C_6^i e R_i são tabulados para cada elemento.

3.7 Propriedades Ópticas

A luz interage com a matéria de muitas maneiras diferentes. As várias propriedades ópticas observadas em materiais de estado sólido podem ser classificadas em um pequeno número de fenômenos gerais. O grupo mais simples, a saber, *reflexão*, *propagação* e *transmissão*, está ilustrado na figura 3.3(a). Os fenômenos que podem ocorrer enquanto

a luz se propaga em um meio óptico são ilustrados esquematicamente na figura 3.3(b).



Figura 3.3: (a) Reflexão, propagação e transmissão de um feixe de luz incidente em um meio óptico. (b) Alguns fenômenos que podem ocorrer quando um feixe de luz se propagam em um meio óptico. A refração provoca uma redução na velocidade da onda, enquanto a absorção causa atenuação.

A *refração* faz com que as ondas de luz se propagem com uma velocidade menor do que no espaço livre. Essa redução da velocidade leva à deflexão de raios de luz em interfaces descritas pela lei de refração de Snell. A refração, por si só, não afeta a intensidade da onda de luz à medida que se propaga. A *absorção* ocorre durante a propagação se a frequência da luz ressoa com as frequências de transição dos átomos no meio. Neste caso, o feixe será atenuado à medida que ele progride. A transmissão do meio está claramente relacionada à absorção, pois apenas a luz não absorvida será transmitida. A absorção seletiva é responsável pela coloração de muitos materiais ópticos [81].

Neste trabalho, as propriedades ópticas foram investigadas via o cálculo da função dielétrica dependente da frequência $\varepsilon(\omega)$, que pode ser convenientemente dividida em duas partes [82]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3.51)$$

onde a parte imaginária é dada por [83]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|^{-2}} \sum_{c,\nu,\mathbf{k}} 2W_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon_{c\mathbf{k}} - \varepsilon_{\nu\mathbf{k}} - \omega) \langle u_{c\mathbf{k}+\mathbf{e}_{\alpha q}} | u_{\nu\mathbf{k}} \rangle \langle u_{c\mathbf{k}+\mathbf{e}_{\beta q}} | u_{\nu\mathbf{k}} \rangle \quad (3.52)$$

sendo Ω o volume da célula primitiva, \mathbf{q} representa o vetor Bloch da onda incidente, $W_{\mathbf{k}}$

são os pesos dos pontos k , definidos de forma que a soma é 1 e o fator 2 antes dos pesos explica o fato de que consideramos um sistema de *spins* degenerado. Ainda temos os subíndice c e ν que estão associados as bandas de condução e valência, respectivamente, e $u_{c\mathbf{k}}$ é a parte periódica dos orbitais no ponto \mathbf{k} . Os vetores \mathbf{e}_α são vetores unitários para as três direções cartesianas. No cálculo de $\varepsilon_2(\omega)$, é possível restringir os vetores \mathbf{k} à fatia irredutível da zona de Brillouin do grupo de simetria de cristal, se a matriz final for simetrizada aplicando o grupo de simetria do cristal. A parte real do tensor dielétrico ε_1 é finalmente obtida pela transformação usual de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\varepsilon_2(\omega')\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (3.53)$$

onde P indica que tomamos parte principal da integral.

Com esses valores, o coeficiente de absorção óptica em função da energia do fóton incidente é dado por

$$\alpha(E) = \frac{4\pi e}{hc} \left[\frac{(\varepsilon_2^2 + \varepsilon_2')^{1/2} - \varepsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (3.54)$$

Os átomos em um sólido são “fixos” em uma rede cristalina com eixos bem definidos. Em geral, não podemos assumir que as propriedades ópticas ao longo dos diferentes eixos cristalinos são equivalentes. Por exemplo, a separação dos átomos pode não ser a mesma em todas as direções. Isso levaria a diferentes frequências de vibração e, portanto, uma mudança no índice de refração entre as direções relevantes. Alternativamente, as partículas “fixas” na rede podem preferencialmente absorver certas polarizações de luz.

Então, devido à anisotropia estrutural de um sistema 2D, é esperado que a absorção óptica seja diferente dependendo a direção de polarização do vetor de onda dos fótons incidentes ($\alpha^{xx} = \alpha^{yy} \neq \alpha^{zz}$). Aqui nós consideramos um vetor de polarização que é paralelo ao plano do sistema, $\alpha_{\parallel} = (\alpha^{xx} + \alpha^{yy})/2$, e outro que é perpendicular, $\alpha_{\perp} = \alpha^{zz}$.

3.7.1 Regras de Seleção

O elemento de matriz dipolo elétrico pode ser facilmente avaliado para átomos simples com funções de onda conhecidas. Isso leva à noção de regras de seleção dipolo elétrico [84]. Estas são regras sobre os números quânticos dos estados inicial e final. Se os estados não satisfizerem as regras de seleção, então a taxa de transição dipolo elétrico será zero.

As transições que obedecem às regras de seleção dipolo elétrico são chamadas *transições permitidas*, enquanto as que não obedecem são chamadas *transições proibidas* [81]. As regras de seleção dipolo elétrico para um único elétron em um sistema hidrogenoide com os números quânticos l (orbital), m (magnético), s (*spin*) e m_s estão resumidos na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Regras de seleção dipolo elétrico para elétrons individuais. O eixo z geralmente é definido pela direção de um campo magnético ou elétrico estático aplicado. A regra em Δm para polarização circular aplica-se à absorção. O sinal é invertido para emissão.

| Número Quântico | Regra de Seleção | Polarização |
|-----------------|--------------------|----------------------------|
| Paridade | Mudanças | |
| l | $\Delta l = \pm 1$ | |
| m | $\Delta m = +1$ | circular: σ^+ |
| | $\Delta m = -1$ | circular: σ^- |
| | $\Delta m = 0$ | linear: $\parallel z$ |
| | $\Delta m = \pm 1$ | linear: $\parallel (x, y)$ |
| s | $\Delta s = 0$ | |
| m_s | $\Delta m_s = 0$ | |

As origens dessas regras são as seguintes [81]: (i) A regra de mudança de paridade decorre do fato de que o operador dipolo-elétrico é proporcional a \mathbf{r} , o que é uma função ímpar. (ii) A regra para Δl surge das propriedades dos harmônicos esféricos e é consistente com a regra de paridade porque as funções da onda têm paridade $(-1)^l$. (iii) As regras em Δm podem ser compreendidas percebendo que σ^+ e σ^- são fótons polarizados circularmente que carregam um momento angular de $+\hbar$ e $-\hbar$, respectivamente, ao longo do eixo z , e, portanto, m deve mudar por uma unidade para conservar o momento angular. Para a luz polarizada linearmente ao longo do eixo z , os fótons não possuem nenhuma componente z do momento, implicando em $\Delta m = 0$, enquanto que a luz polarizada x ou y pode ser considerada como uma combinação igual de fótons σ^+ e σ^- , resultando em $\Delta m = \pm 1$. (iv) As regras de seleção de *spin* seguem do fato de que o fóton não interage

com o *spin* elétron e, portanto, os números quânticos de *spin* nunca mudam na transição.

Essas regras de seleção podem ser generalizadas para átomos com muitos elétrons com números quânticos (L, S, J) da seguinte maneira: (i) A paridade da função de onda deve mudar. (ii) Para a troca de elétrons $\Delta l = \pm 1$. (iii) $\Delta L = 0, \pm 1$, mas $L = 0 \rightarrow 0$ é proibido. (iv) $\Delta J = 0, \pm 1$, mas $J = 0 \rightarrow 0$ é proibido. (v) $\Delta S = 0$.

A regra de paridade decorre da paridade ímpar do operador de dipolo. A regra sobre l aplica a regra de um único elétron para o elétron que faz o salto na transição. As regras sobre L e J vem do fato de que o fóton carrega uma unidade de momento angular. A regra final é uma consequência do fato de que o fóton não interage com o *spin*.

Capítulo 4

Metodologia

Neste capítulo discutiremos como procedemos com todos os nossos cálculos. O objetivo principal deste capítulo é fornecer ao leitor os parâmetros utilizados em todos os cálculos, para que a reprodutibilidade das simulações seja possível a qualquer leitor.

4.1 O Código

O *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) é um programa de computador para modelagem de materiais de escala atômica, *e.g.* cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular, a partir de cálculos de primeiros princípios [68]. A abordagem implementada no VASP baseia-se na aproximação de densidade local (temperatura finita) com a energia livre como quantidade variacional e uma avaliação exata do estado fundamental eletrônico instantâneo em cada etapa de dinâmica molecular [68].

O VASP utiliza para seus cálculos o método de pseudopotenciais ou o método de projetor de onda aumentada e um conjunto de ondas planas para tratar as interações elétron-elétron [80]. Ele resolve a equação de Schrödinger, tanto dentro do formalismo da DFT, via resolução das equações de KS, quanto na aproximação de HF, resolvendo as equações de Roothaan. Os funcionais híbridos que misturam a abordagem HF com a DFT também estão implementados, bem como diversas correções de van der Waals com diferentes níveis de aproximação. Além disso, os métodos de funções de Green e a teoria de perturbação de muitos corpos estão disponíveis no VASP [68].

Para determinar o estado eletrônico fundamental, o VASP faz uso de técnicas eficientes de diagonalização de matriz iterativas (RMM-DIIS, Davidson, etc). Estes são acoplados a esquemas de mistura de densidade Broeden e Pulay altamente eficientes para acelerar o ciclo de autoconsistência [80].

Dentre as várias propriedades que o VASP calcula, podemos destacar as seguintes:

- relaxamento das posições atômicas usando gradiente conjugado;
- propriedades dielétricas estáticas;
- estrutura de bandas;
- tensores dielétricos dependentes da frequência na aproximação de partículas independente;
- abordagem de momentos magnéticos restritos.

Na sessão seguinte apresentaremos os parâmetros de entrada para o programa VASP que foram utilizados neste trabalho.

4.2 Detalhes Computacionais

Os resultados que serão apresentados neste trabalho foram obtidos usando a DFT, conforme implementada no código VASP. Para reproduzir o efeito da interação dos elétrons de valência com os elétrons de caroço utilizamos o método de pseudopotenciais PAW implementado por Kresse e Joubert [67]. A aproximação do gradiente generalizado foi empregada para o potencial de troca e correlação, como proposto por Perdew-Burk-Ernzerhof (PAW-PBE) [85] para tratar as interações elétrons-íons e a energia de corte de ondas planas foi fixada em 300 eV. Optamos por utilizar o funcional híbrido HSE06 [86], pois este fornece parâmetros de rede precisos, propriedades eletrônicas excelente, como a correção do *gap* de energia, além de ser computacionalmente eficiente [87, 88]. No intuito de descrever corretamente o efeito da interação de vdW a correção de dispersão semiempírica de Grimme [78] foi inclusa nos cálculos de relaxamento tanto das constantes de rede como das posições atômicas.

Otimizamos todos os parâmetros estruturais (posições atômicas e constantes de rede) usando um algoritmo de gradiente conjugado até que as forças Hellmann-Feynman fossem inferiores a 5×10^{-4} eV/Å para os *bulks* e as monocamadas e 5×10^{-3} para as multicamadas. O critério de convergência dos graus de liberdade eletrônicos foi definido quando a diferença de energia total e a diferença de energia da estrutura da banda entre duas etapas sucessivas fossem menores do que 1×10^{-7} eV. Todas as integrações na zona de Brillouin foram realizadas em malhas Monkhorst-Pack [89], com simetria centrada em Γ , usando o método do tetraedro com as correções de Blöchl *et al.* [90]. A amostragem de pontos k utilizada para o *bulk* e os sistemas de multicamadas¹ foram, respectivamente, $4 \times 4 \times 4$ e $4 \times 4 \times 1$.

A contribuição da interação *spin*-órbita foi avaliada para os sistemas de apenas uma camada e seu efeito mostrou-se insignificativo. Por isso, o acoplamento *spin*-órbita não foi considerado em nossos cálculos.

Utilizamos um vácuo de 25 Å ao longo do eixo c para as estruturas, para evitar qualquer tipo de interação espúria entre imagens nos cálculos. As configurações geométricas utilizadas, foram obtidas da literatura e estão descritas na seção 2.2.

¹Aqui em multicamadas está incluso a monocamada.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Propriedades Estruturais

Nesta seção iniciamos com a análise das propriedades estruturais das multicamadas de SnX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Na literatura, quatro tipos de energias diferentes são usadas de forma semelhante quando se discute a força de ligação entre camadas em cristais de van der Waals. Estas são as energias de ligação entre as camadas, E_b , a energia de esfoliação, E_{esf} , a energia de superfície, E_{sup} e a energia de clivagem, E_c [91]. Para isso, definimos a energia de ligação entre as camadas, E_b como sendo [92]:

$$E_b = nE_1 - E_n, \quad (5.1)$$

onde E_1 é a energia total de uma monocamada, n representa o número de camadas do sistema. A variação da energia de ligação em função do número de camadas é mostrada na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Energia de ligação entre as camadas para os sistemas do SnX_2 .

| Número de camadas | SnS2 (eV) | SnSe2 (eV) | SnTe2 (eV) |
|-------------------|-----------|------------|------------|
| 2 | 0,081 | 0,117 | 0,039 |
| 3 | 0,111 | 0,159 | 0,011 |
| 4 | 0,126 | 0,180 | 0,031 |

Neste ponto, podemos concluir que todos os sistemas comportam-se como cristais de

van der Waals [91].

Na tabela 5.2 mostramos um resumo das propriedades estruturais das multicamadas de SnX_2 . Apresentamos o parâmetro de rede a e a distância entre as camadas d_c . Primeiramente, podemos observar que as mudanças no parâmetro de rede em função do número de camadas para cada sistema é desprezível, onde todos apresentam um parâmetro de rede constante. O mesmo comportamento é observado para a distância entre as camadas, que permanecem constante para todos os sistemas. Quando analisamos a evolução dos parâmetros de rede (a) e da distância entre camadas (d_c) variando-se o calcogênio, observamos um aumento, indo do S até o Te, como já era esperado, com o aumento do raio atômico do calcogênio [9].

Algo importante de se destacar é que para o caso do SnTe_2 , notamos uma constância no parâmetro de rede, porém uma diminuição significativa na distância entre as camadas, de 1 a 4 camadas. Isso fica mais evidente para o caso do *bulk* do material, que possui uma distância entre camadas de $5,44 \text{ \AA}$, que é $\approx 1 \text{ \AA}$ menor que para a bicamada e tricamada. Isso é devido à mudança do caráter eletrônico do material, quando vamos para sistemas com mais de 4 camadas, onde o sistema deixa de ser semicondutor e torna-se metálico, para sistemas com mais de 4 camadas, como veremos adiante.

Tabela 5.2: Propriedades estruturais dos sistemas SnX_2 em função do número de camadas, parâmetro de rede a e a distância entre as camadas d_c .

| Sistema | Número de camadas | a (\AA) | Distância d_c (\AA) |
|-----------------|-------------------|----------------------|----------------------------------|
| SnS_2 | 1 | 3,65 | |
| | 2 | 3,65 | 5,86 |
| | 3 | 3,65 | 5,86 |
| | 4 | 3,65 | 5,86 |
| SnSe_2 | 1 | 3,78 | |
| | 2 | 3,80 | 6,12 |
| | 3 | 3,80 | 6,12 |
| | 4 | 3,80 | 6,11 |
| SnTe_2 | 1 | 4,06 | |
| | 2 | 4,18 | 6,51 |
| | 3 | 4,08 | 6,51 |
| | 4 | 4,18 | 6,32 |

Finalmente, apresentamos na tabela 5.3 uma comparação entre os resultados obtidos teoricamente para o *bulks* dos materiais com os dados experimentais encontrados na literatura. Observa-se que os nossos resultados estão em consonância com os resultados experimentais. Isto é muito importante do ponto de vista da descrição correta das propriedades eletrônicas do sistema, pois os parâmetros de rede em sistemas 2D exercem uma influência muito grande nas propriedades eletrônicas devido à mudança do confinamento quântico nesses materiais.

Tabela 5.3: Comparação entre os resultados teóricos calculados neste trabalho com os dados experimentais para o *bulk* de SnX₂.

| <i>bulk</i> | Teórico | | Experimental [†] | |
|-------------------|--------------|--------------|---------------------------|--------------|
| | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) |
| SnS ₂ | 3,65 | 5,81 | 3,65 | 5,90 |
| SnSe ₂ | 3,80 | 6,10 | 3,81 | 6,14 |
| SnTe ₂ | 4,34 | 5,45 | * | * |

* Não observado experimentalmente.

[†] Referência [45].

5.2 Propriedades Eletrônicas das Multicamadas

Tendo determinado as estruturas de mais estáveis energeticamente, seguimos com o estudo das propriedades eletrônicas das multicamadas de SnX₂. Começamos analisando o comportamento da estrutura eletrônica do *bulk* dos materiais juntamente com a estrutura de bandas projetada nos orbitais que compõem cada material.

Na figura 5.1(a) apresentamos a estrutura de bandas do *bulk* de SnS₂. Para este sistema, pudemos observar que ele apresenta um *gap* de energia indireto, $\approx 2,25$ eV, com o topo da banda de valência (VBM¹) localizado no ponto Γ e o fundo da banda de condução (CBM²) em um vale entre o ponto M e L. Apresentamos na figura 5.1(b) estrutura de bandas projetadas nos orbitais que compõem o material, ou seja, nos orbitais *s*, *p_{xy}* e *p_z* do estanho (Sn) e do enxofre (S). Observamos que a banda de condução é composta principalmente pelo orbital *s* do Sn e a banda de valência pelos orbitais *p_{xy}* e *p_z* do S.

¹Sigla referente ao termo em inglês: *valence band maximum*.

²Sigla referente ao termo em inglês: *conduction band minimum*.

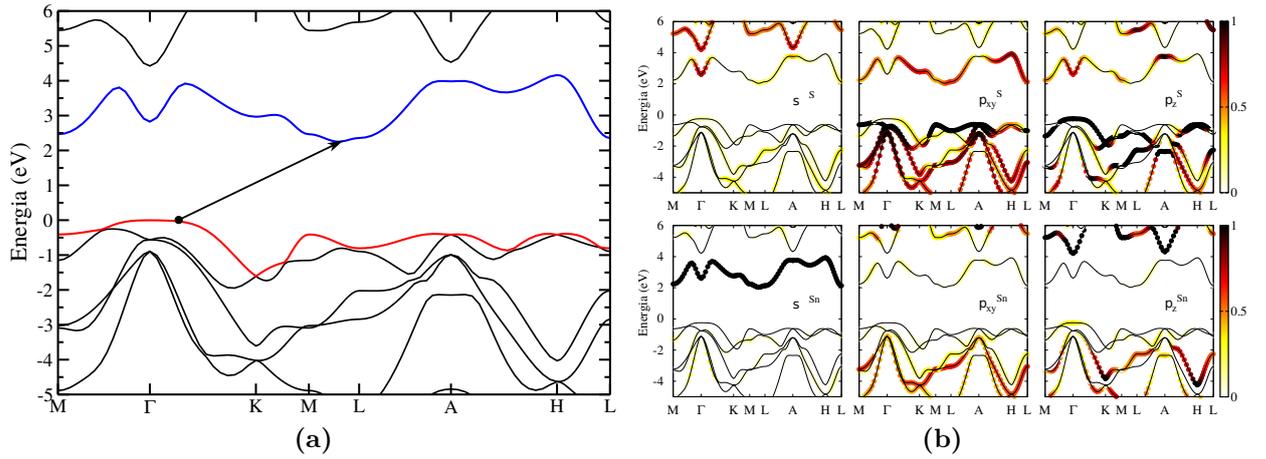


Figura 5.1: (a) Estrutura de bandas para o *bulk* de SnS_2 . O sistema foi alinhado de tal forma que o zero está localizado no topo da banda de valência. As direções de alta simetria utilizadas para os cálculos estão descritas na figura 2.5(a). (b) Projeção da composição orbital (s , p_{xy} e p_z de cada elemento, Sn e S) das bandas. Todas as bandas foram alinhadas com respeito ao nível de vácuo.

Na figura 5.2(a) apresentamos a estrutura de bandas para o *bulk* de SnSe_2 . Este sistema também possui um *gap* de energia indireto, $\approx 1,31$ eV, porém o topo da banda de valência está localizado em um ponto próximo ao ponto Γ , entre os pontos Γ -K, e o fundo da banda de condução está localizado em um vale, entre os pontos M e L. A projeção nos orbitais desta estrutura de bandas é exibida na figura 5.2(b). Observamos o mesmo comportamento do sistema SnS_2 .

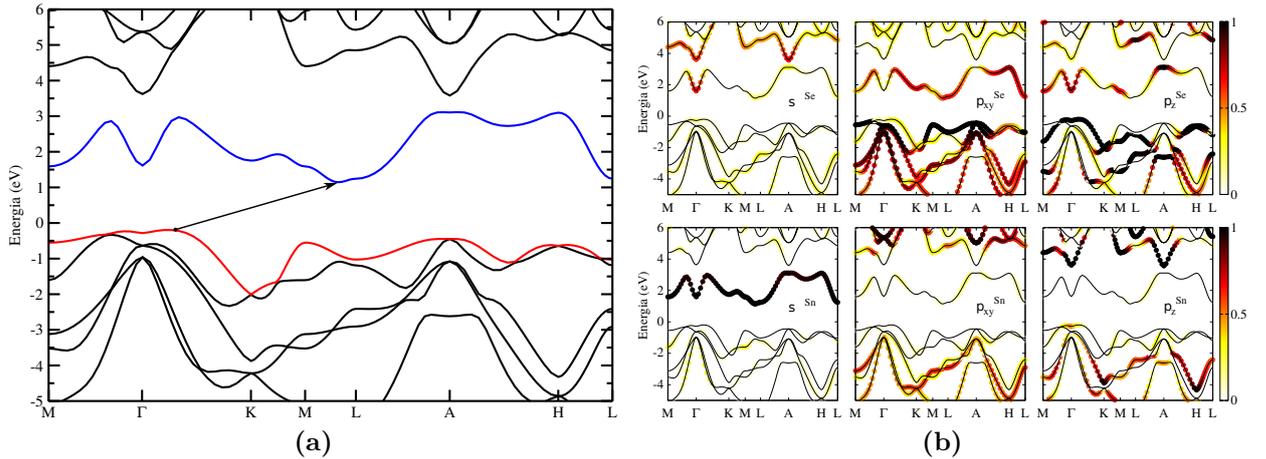


Figura 5.2: (a) Estrutura de bandas para o *bulk* de SnSe_2 . O sistema foi alinhado de tal forma que o zero está localizado no topo da banda de valência. As direções de alta simetria utilizadas para os cálculos estão descritas na figura 2.5(a). (b) Projeção da composição orbital (s , p_{xy} e p_z de cada elemento, Sn e Se) das bandas. Todas as bandas foram alinhadas com respeito ao nível de vácuo.

Finalmente, para o caso do SnTe_2 , a estrutura de bandas do *bulk* está mostrada na figura 5.3. Diferente dos sistemas SnS_2 e SnSe_2 , o *bulk* do sistema SnTe_2 exibe um caráter

metálico. Tal comportamento assemelha-se às fases 1T dos dicalcogenetos de metais de transição, como 1T-MoS₂, 1T-MoSe₂ e 1T-MoTe₂.

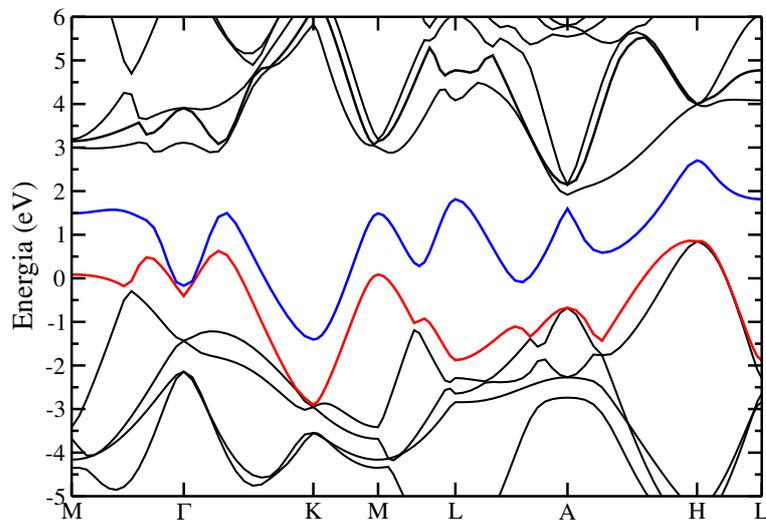


Figura 5.3: Estrutura de bandas para o *bulk* de SnTe₂. O sistema foi alinhado de tal forma que o zero está localizado no nível de Fermi do sistema. As direções de alta simetria utilizadas para os cálculos estão descritas na figura 2.5(a).

Um ponto importante quando trabalhamos com materiais van der Waals, é o efeito do confinamento quântico na estrutura eletrônica, quando reduzimos a dimensionalidade do *bulk* para apenas algumas camadas. Para isso, estudamos de maneira sistemática a evolução das bandas de energia dos sistemas SnX₂, em função do número de camadas. Consideramos em nossas simulações o número de camadas variando de 1 a 4. Na figura 5.4(a-d), apresentamos a estrutura de bandas de 1 a 4 camadas do sistema SnS₂. Primeiramente, podemos observar que todos os sistemas apresentam um *gap* de energia indireto, onde para todas as camadas a CBM está localizada no ponto M, e para as camadas 1 e 2 a VBM está localizada em um ponto entre M e Γ , e para as camadas 3 e 4 entre Γ e K. Além disso, a partir de 4 camadas, ocorre uma quebra de degenerescência no ponto Γ , o que irá acarretar quando o número de camadas tender ao *bulk*, a banda de valência irá localizar-se no ponto Γ , como observamos na figura 5.1. Para entender esta inversão na localização da VBM, podemos analisar a figura 5.5, onde apresentamos a estrutura de bandas projetada nos orbitais que compõem o material.

Na figura 5.5(a-d) exibimos a estrutura de bandas para 1, 2, 3 e 4 camadas, respectivamente, projetada nos orbitais s , p_{xy} e p_z do estanho (Sn) e do enxofre (S) do sistema

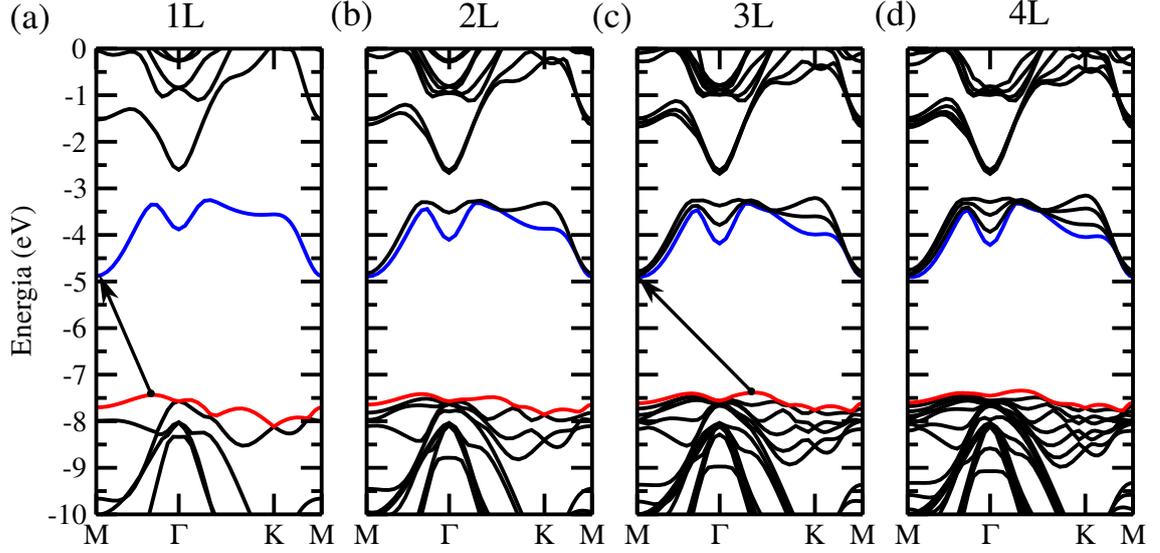


Figura 5.4: Estrutura de bandas multicamadas de SnS₂ para: (a) 1 camada; (b) 2 camadas; (c) 3 camadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas em relação ao nível de vácuo. As direções de alta simetria utilizadas para os cálculos estão descritas na figura 2.5(b).

SnS₂. Como podemos observar, a banda de condução do sistema, é composta majoritariamente de orbitais s do estanho, que estão hibridizados com os orbitais s , p_{xy} e p_z do enxofre. Agora se olharmos para a evolução da banda de valência do material, temos para 1 e 2 camadas, os estados localizados entre o ponto M e o ponto Γ , são formados a partir de orbitais p_{xy} do enxofre, que são paralelos ao plano do material, e os estados entre Γ e K, formados por orbitais p_z do enxofre, que são orbitais perpendiculares ao plano do material.

Conforme empilhamos mais de uma camada, os orbitais p_z^S , interagem entre si, gerando as sucessivas divisões (*splits*) na estrutura eletrônica, de tal forma que a partir de 3 camadas, a contribuição dos orbitais p_z^S começam a apresentar uma contribuição significativa em toda a estrutura de bandas. Isto faz, então, com que ocorra uma quebra de degenerescência no ponto Γ , evoluindo para uma banda de valência localizada no ponto Γ para o *bulk* do material. Além disso, baseado nesta composição orbital da estrutura eletrônica, nós podemos entender porque o efeito do acoplamento *spin-órbita* (SOC³) pode ser negligenciado em nossos cálculos, pois a banda de condução do enxofre composta preponderantemente por orbitais do tipo s pouca influência no SOC e no caso da banda de valência, devido à simetria dos orbitais p_{xy} que a compõe, o *splits* devido ao SOC é muito

³Sigla referente ao termo em inglês: *spin-orbit coupling*.

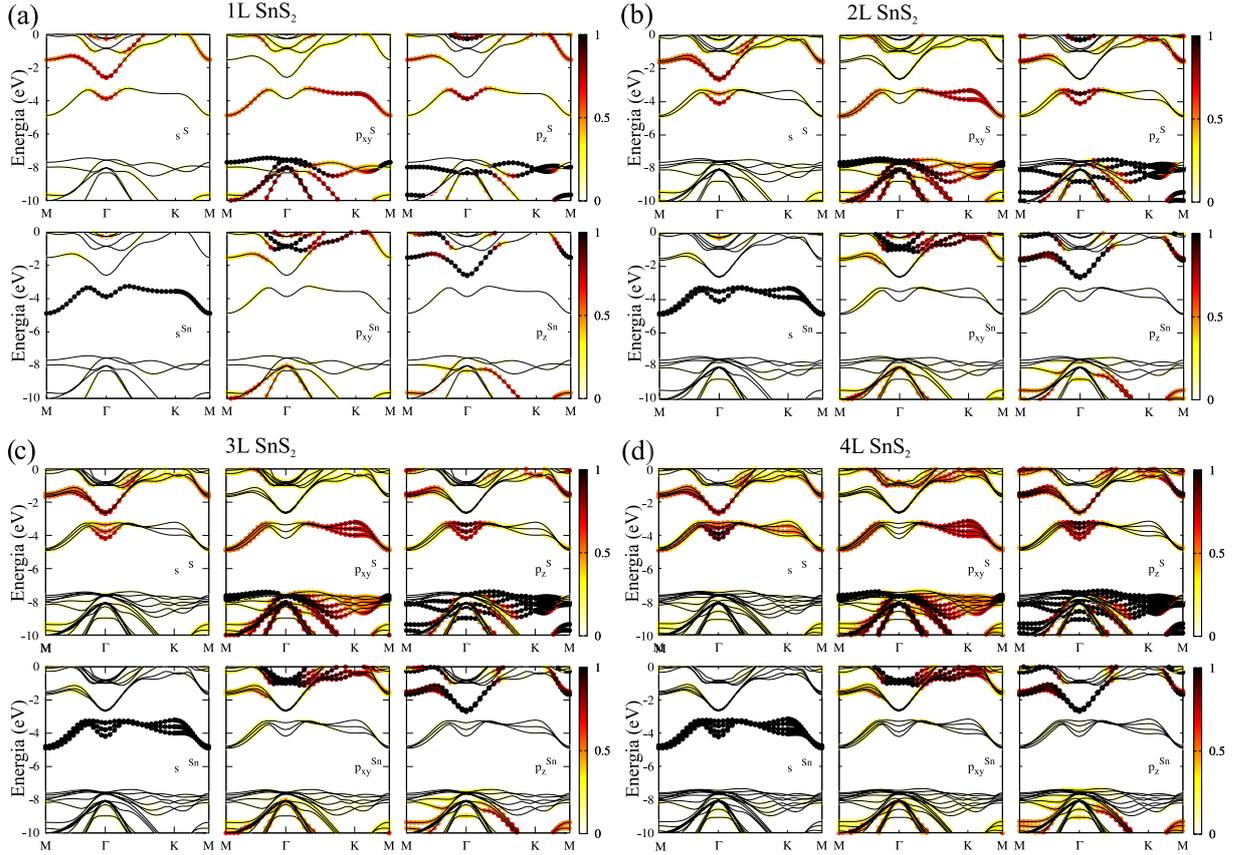


Figura 5.5: Estrutura de bandas para multicamadas de SnS_2 , projetada nos orbitais s , p_{xy} e p_z de cada elemento, Sn e S para: (a) 1 camada; (b) 2 camadas; (c) 3 camadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas com respeito ao nível de vácuo.

pequeno.

Na figura 5.6 apresentamos a estrutura de bandas para a monocamada de SnS_2 (a) e SnSe_2 (b), comparando a influência da interação de SOC nos resultados. Como podemos observar, o efeito pode ser desprezado. Assim, para diminuir o custo computacional das simulações, desconsideramos o SOC nos cálculos.

De maneira semelhante, para o caso do SnSe_2 apresentamos na figura 5.7(a-d), a estrutura de bandas de 1 a 4 camadas. O comportamento da estrutura eletrônica em função do número de camadas, segue o mesmo comportamento apresentado pelo sistema SnS_2 , no qual todos os sistemas apresentam um *gap* de energia indireto. Para todas as camadas a CBM está localizada no ponto M. Além disso, para 1, 2 e 3 camadas a VBM está localizada em um ponto entre M e Γ , e a partir de 4 camadas entre Γ e K, mantendo este mesmo comportamento até o *bulk*.

Olhando para a composição orbital da estrutura eletrônica em função do número de

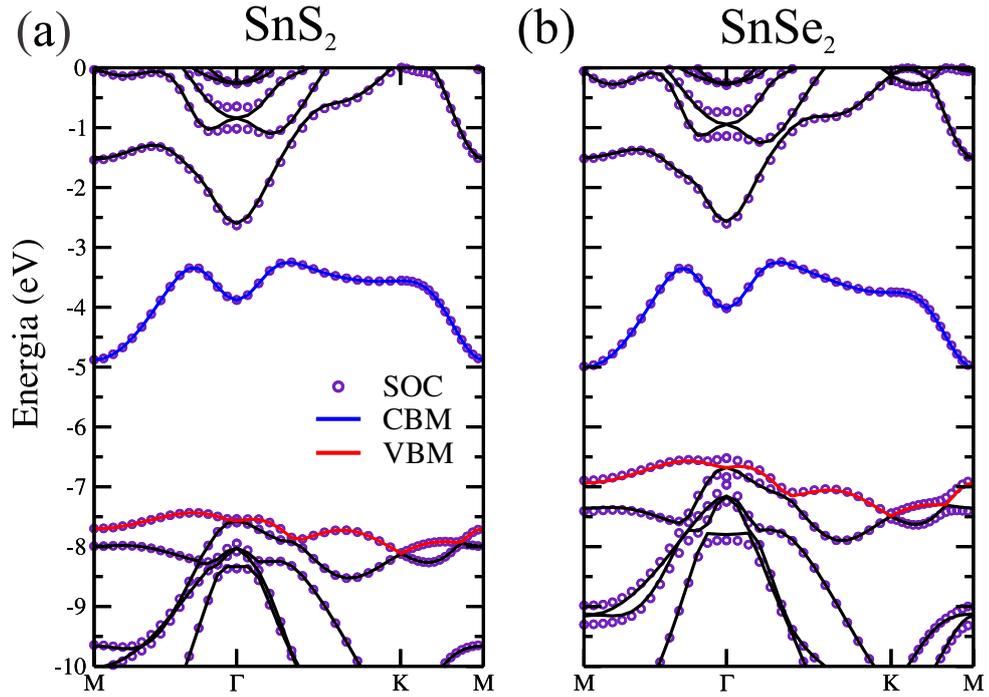


Figura 5.6: Comparação da estrutura de bandas com e sem o acoplamento *spin-órbita* para (a) monocamada de SnS₂ e (b) SnSe₂. As linhas cheias correspondem aos sistemas sem SOC e os pontos, às bandas com SOC.

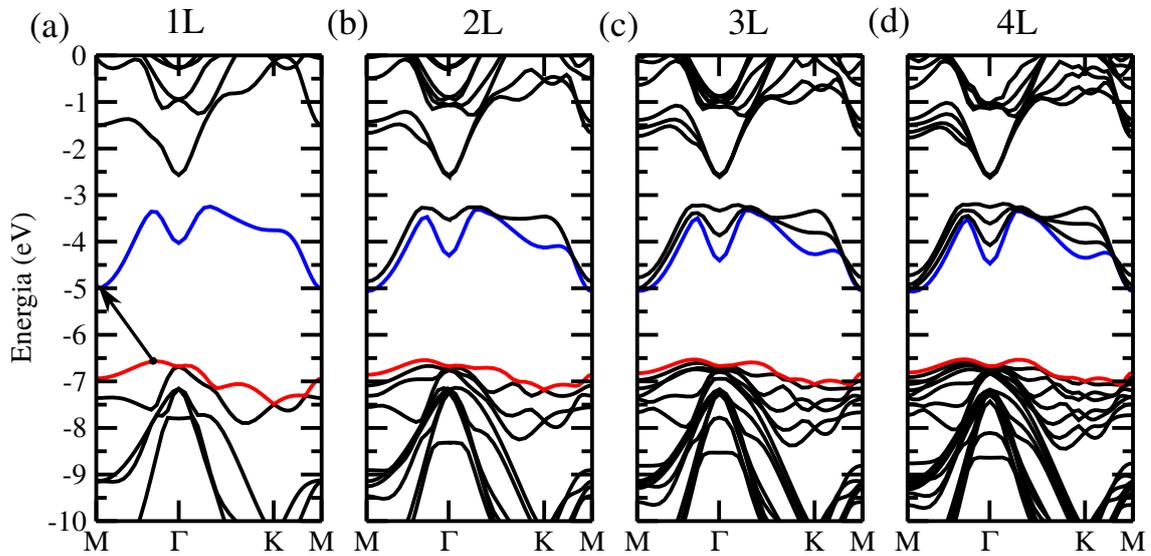


Figura 5.7: Estrutura de bandas para as multicamadas de SnSe₂: (a) 1 camada; (b) 2 camadas; (c) 3 camadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas em relação ao nível de vácuo. As direções de alta simetria utilizadas para os cálculos estão descritas na figura 2.5(b).

camadas, figura 5.8(a-d), observamos também o mesmo comportamento que para o caso do SnS₂, onde todas as conclusões feitas podem ser estendidas para o sistema SnSe₂.

Finalmente, na figura 5.9(a-d), apresentamos as estruturas de bandas de 1 a 4 camadas para o caso do SnTe₂. O comportamento da estrutura eletrônica em função do número de camadas, segue o mesmo comportamento apresentado pelos sistemas SnS₂ e SnSe₂, porém

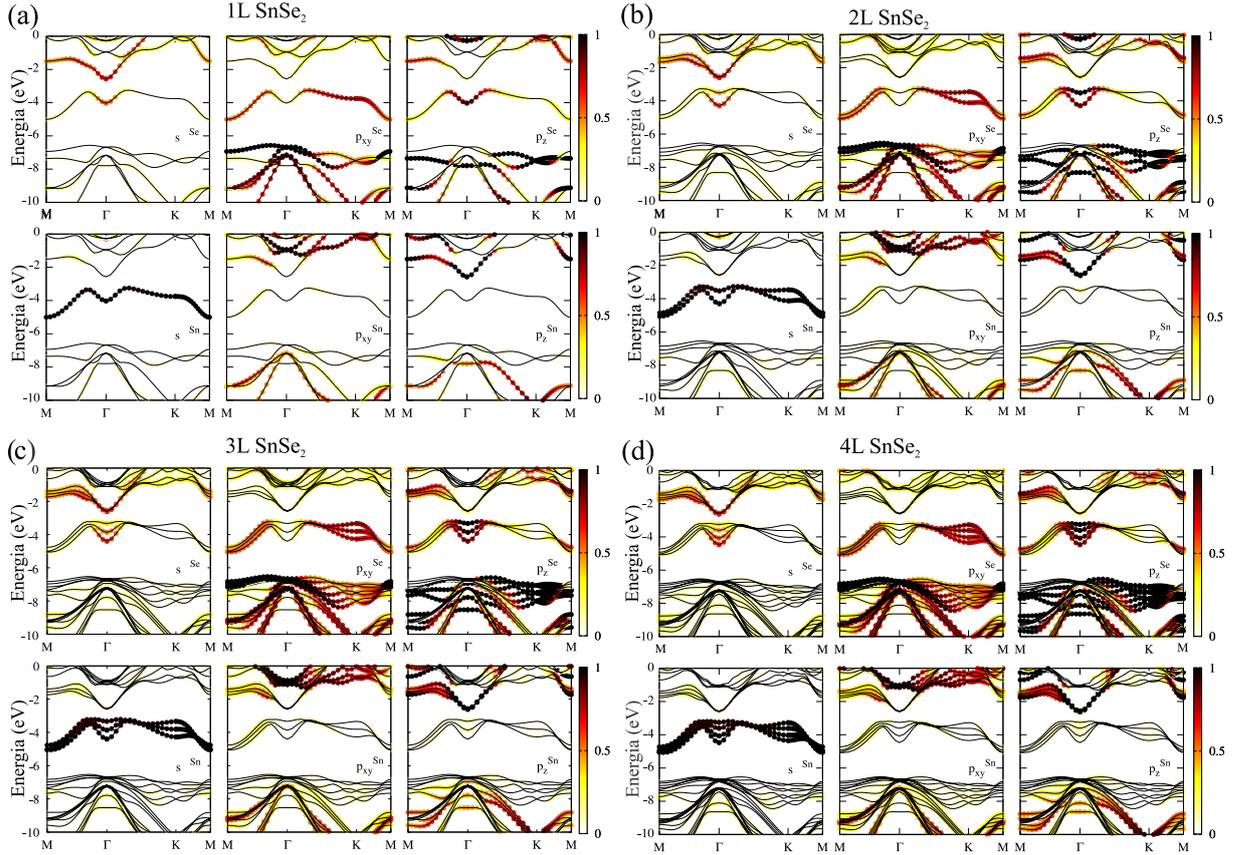


Figura 5.8: Estrutura de bandas para multicamadas de SnSe_2 , projetada nos orbitais s , p_{xy} e p_z de cada elemento, Sn e Se para: (a) 1 camada; (b) 2 camadas; (c) 3 camadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas com respeito ao nível de vácuo.

o efeito do número de camadas é muito mais forte na estrutura eletrônica do SnTe_2 . Todos os sistemas apresentam um *gap* de energia indireto. Para todas as camadas a CBM está localizada no ponto M. Além disso, para 1, 2 e 3 camadas a VBM está localizada em um ponto entre M e Γ , e a partir de 4 camadas entre Γ e K. Entretanto, o efeito do aumento do número de camadas é maximizado para o caso do SnTe_2 , levando ao sistema a fechar o *gap*, onde o seu *bulk* é metálico, como observamos na figura 5.3.

Olhando para a composição orbital da estrutura eletrônica em função do número de camadas, figura 5.10, observamos também o mesmo comportamento para o caso do SnS_2 e SnSe_2 , onde todas as conclusões feitas podem ser estendidas para o sistema SnTe_2 , com a ressalva que o sistema torna-se metálico.

Seguindo com a descrição da estrutura eletrônica das multicamadas de SnX_2 , mostramos na figura 5.11 a evolução do *gap* de energia em função do inverso do número de camadas ($1/n$), da monocamada ao *bulk*. O *gap* apresentado na figura corresponde ao

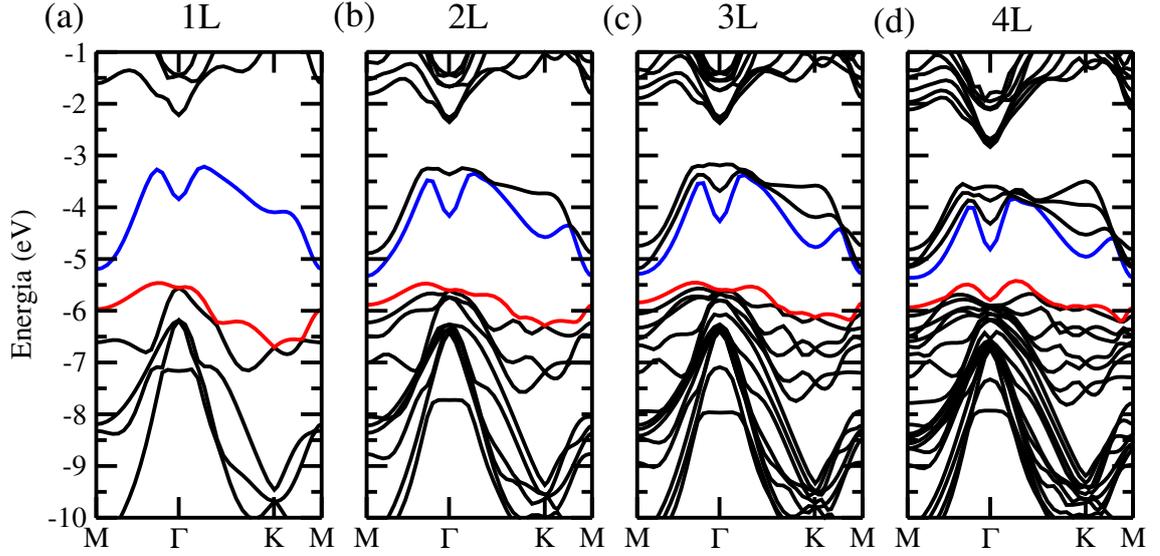


Figura 5.9: Estrutura de bandas para as multicamadas de SnTe₂: (a) 1 camada; (b) 2 camadas; (c) 3 camadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas em relação ao nível de vácuo. As direções de alta simetria utilizadas para os cálculos estão descritas na figura 2.5(b).

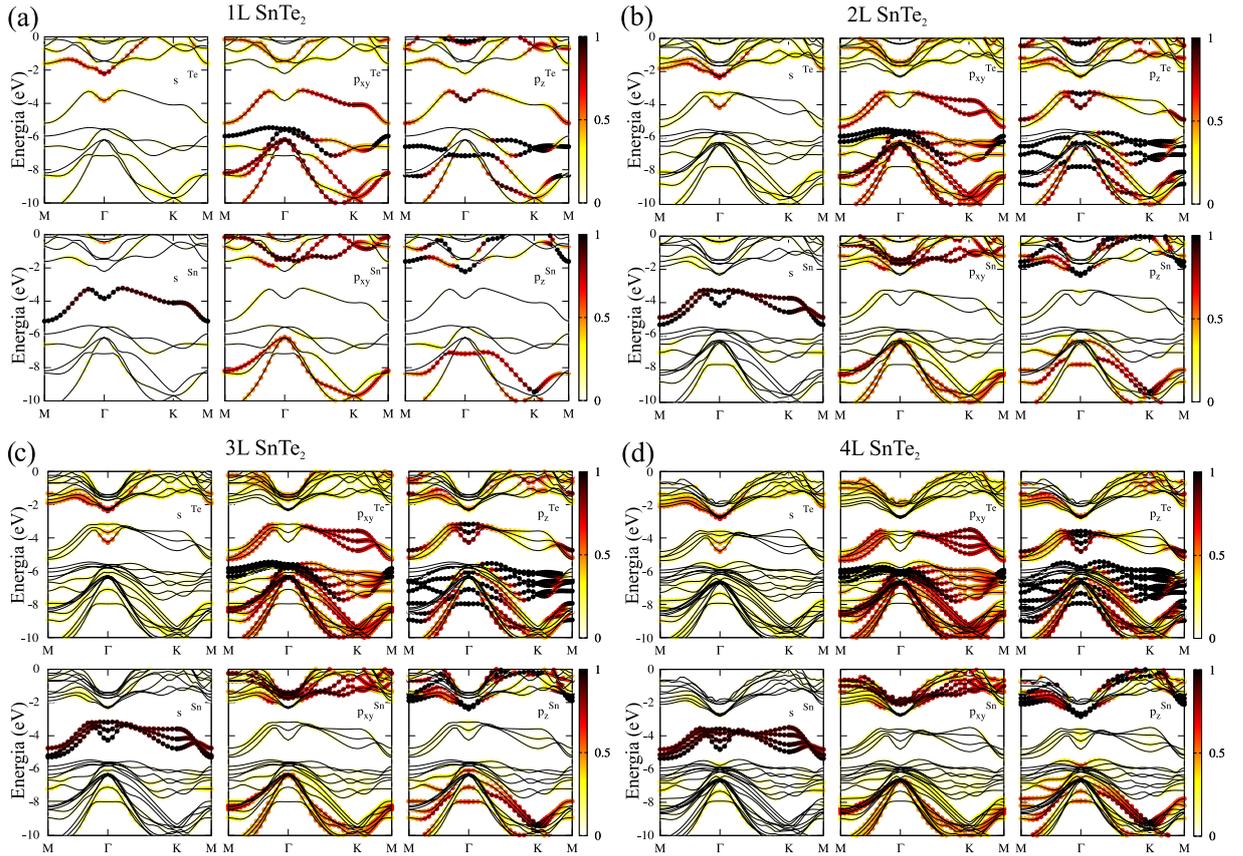


Figura 5.10: Estrutura de bandas para multicamadas de SnTe₂, projetada nos orbitais *s*, *p_{xy}* e *p_z* de cada elemento, Sn e Te para: (a) 1 camada; (b) 2 camadas; (c) 3 camadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas com respeito ao nível de vácuo.

menor *gap* do sistema, que para todos os casos, corresponde a um *gap* indireto. Como podemos observar da figura, o *gap* apresenta um comportamento suave, apresentando uma

pequena variação com o número de camadas.

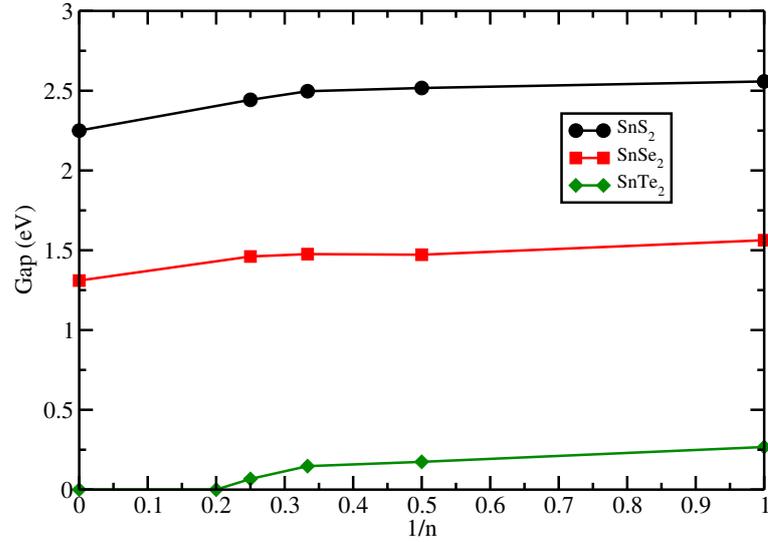


Figura 5.11: Evolução do *gap* de energia em função do inverso do número de camadas. O *gap* apresentado nesta figura, corresponde ao menor valor possível apresentado na estrutura de bandas, ou seja, $Gap = CBM - VBM$, onde o CBM/VBM estão localizados em pontos k diferentes. Neste caso, todos os *gaps* são indiretos.

Além disso, conforme já havíamos observado, o *gap* de energia para o sistema SnTe₂ possui uma variação mais expressiva, levando o sistema a tornar-se um metal a partir de 5 camadas.

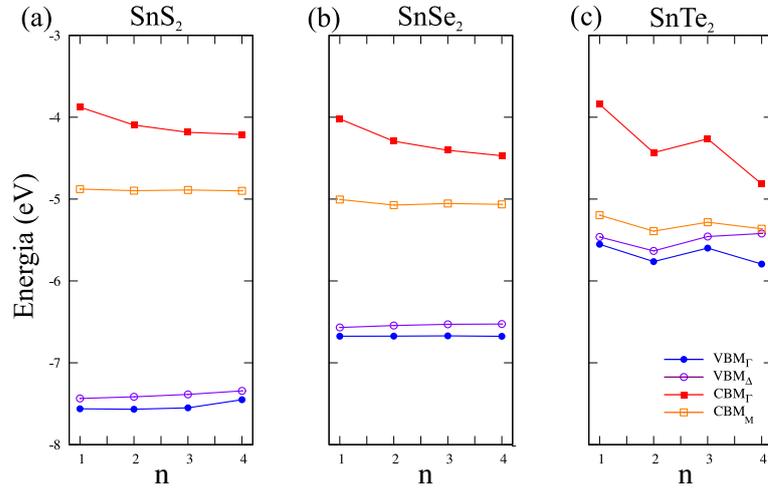


Figura 5.12: Evolução da posição dos níveis de energia (*band edges*) em função do número de camadas para: (a) SnS₂; (b) SnSe₂; (c) SnTe₂. Os *band edges* foram obtidos a partir do autovalor de energia no ponto k correspondente. Para o caso da banda de condução tomamos dois valores, um no ponto M (que é o menor) e outro no ponto Γ . Para o caso da banda de valência, tomamos também dois valores, onde um está localizado no ponto Γ e outro em um ponto Δ que corresponde ao topo da banda de valência. Todos os valores foram obtidos com respeito ao nível de vácuo.

A existência do *gap* de energia nativa nos materiais semicondutores 2D proporciona uma razão *on/off* na corrente excelente para aplicações de tais sistemas em circuitos

integrados lógicos. Grande parte dos estudos de semicondutores 2D foca somente no estudo da variação do gap de energia com respeito ao número de camadas do sistema. Porém, é pouco explorado o efeito do alinhamento dos níveis de energia em uma escala absoluta, ou seja, pouco se sabe a respeito do *band offset* desses semicondutores. É esse alinhamento que irá ditar muitas das propriedades, tais como o confinamento quântico, dopabilidade e reatividade química. Do ponto de vista da concepção de dispositivos baseados em heteroestruturas 2D, o alinhamento preciso das bandas de energia entre os diferentes materiais é necessário. No caso dos dicalcogenetos de estanho, por meio do estudo do alinhamento dos níveis de energia do sistema, observamos uma estabilidade da posição dos níveis de energia em função do número de camadas, conforme se observa na figura 5.12. Ou seja, a posição dos níveis de energia em relação ao nível de vácuo varia muito pouco, fornecendo uma característica ímpar a esses sistemas.

Para isso, realizamos um estudo das propriedades eletrônicas dos materiais, inspecionando a posição dos níveis de energia (*band edges*) em uma escala de energia absoluta, ou seja, com respeito ao nível de vácuo. Esta análise fornece informações sobre as origens físicas das variações do *gap* de energia. Além disso, ajuda na triagem de materiais para contatos ôhmicos, na determinação da barreira Schottky e também no alinhamento das bandas de energia em heteroestruturas. A evolução dos *band edges* em função do número de camadas n é mostrada na figura 5.12(a-c) para os sistemas SnS_2 , SnSe_2 e SnTe_2 . Os *band edges* foram obtidos a partir do autovalor de energia no ponto k correspondente. Para o caso da banda de condução tomamos dois valores, um no ponto M (CBM_M), que é de menor energia faz parte da determinação do *gap*, e outro no ponto Γ (CBM_Γ). Para o caso da banda de valência, tomamos também dois valores, onde um está localizado no ponto Γ (VBM_Γ), e outro em um ponto Δ (VBM_Δ), que corresponde ao topo da banda de valência e é utilizado para o cálculo do *gap* de energia. Todos os valores foram obtidos com respeito ao nível de vácuo.

Primeiramente, inspecionando o comportamento do VBM em Γ e Δ , para os sistemas SnS_2 (figura 5.12(a)), SnSe_2 (figura 5.12(b)) e SnTe_2 (figura 5.12(c)), observamos que eles apresentam uma pequena variação em função do número de camadas (menores que 20

meV para S e Se). O motivo desse comportamento é elucidado pela inspeção do caráter dos orbitais que formam os estados da banda, conforme mostrado nas figuras 5.5, 5.8 e 5.10. As projeções x e y estão no plano do material, e z está fora do plano. A banda de valência dos materiais é composta predominantemente p_{xy} do enxofre. Estes são todos orientados ao longo da direção no plano e, portanto, são apenas um pouco perturbados quando as camadas adicionais de material são adicionadas. Isso explica a aparência das bandas quase degeneradas na banda de valência, com cada camada contribuindo com uma banda.

Olhando agora para a banda de condução do sistemas, no ponto M, observamos também uma pequena variação em função do número de camadas. Isso deve-se ao fato de a composição destas bandas serem majoritariamente de orbitais s do estanho. Quando as camadas adicionais são empilhadas, as bandas que formam o CBM em M não se acoplam por simetria, explicando a degeneração n -fold do CBM em M, onde n é o número de camadas. Se olharmos agora para a banda de condução no ponto Γ , observamos uma variação mais expressiva. Novamente, este comportamento pode ser entendido através da composição orbital desta banda. Neste caso, ela é composta por orbitais p_z do enxofre. Assim, quando mais de uma camada é colocada em contato, estes orbitais que apontam para fora do plano do material, interagem com os orbitais da camada adjacente, levando a uma variação da posição da banda naquele ponto k .

Diferente dos sistemas SnS_2 e SnSe_2 , o sistema SnTe_2 é o que apresenta as maiores variações dos *band edges*, figura 5.12(c). O comportamento orbital desses sistemas é o mesmo que para os outros casos, porém como o telúrio apresenta um raio atômico maior, a interação entre as camadas é maximizada, e os efeitos na estrutura eletrônica são mais sensíveis.

Além do comportamento a nível fundamental dos *band edges* nos sistemas, com essa informação podemos inferir qual será o comportamento de heteroestruturas van der Waals formadas por combinações entre SnS_2 , SnSe_2 e SnTe_2 . Na figura 5.13 ilustramos os tipos de alinhamentos que podem ocorrer para qualquer material.

Se compararmos o caso de sistemas formados por $(\text{SnS}_2)_n/(\text{SnSe}_2)_n$ observamos que

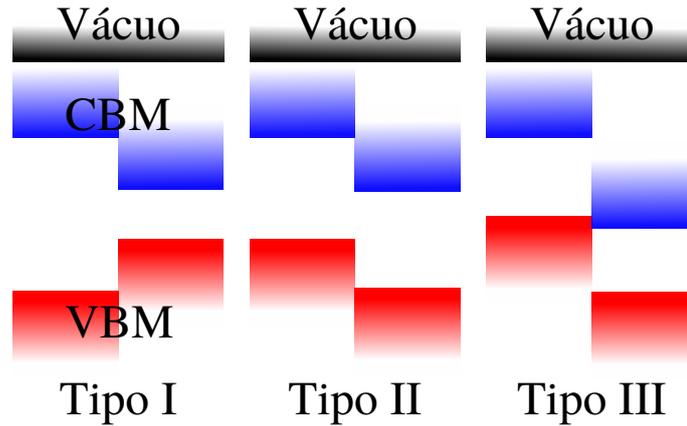


Figura 5.13: Esquema dos possíveis tipos de alinhamentos existentes.

esses sistemas sempre apresentarão um alinhamento tipo I, enquanto que todas as composições de SnS_2 e SnSe_2 com $n = 1$ a 4 de SnTe_2 , teremos um alinhamento tipo II. Este último sendo de fundamental importância para células solares. Nesta configuração, irá ocorrer uma separação espacial entre os portadores de carga foto-gerados, e consequentemente a taxa de recombinação será menor, o que pode melhorar muito a eficiência de células solares.

5.3 Efeito do Campo Elétrico nas Propriedades Eletrônicas de Multicamadas

O controle do *gap* de energia em materiais bidimensionais é um ponto muito importante para aplicações de tais sistemas em sistemas nanoeletrônicos e optoeletrônicos. Diversas estratégias tem sido utilizadas, como aplicação de tensões, modificação da composição química, controle da dimensionalidade (variação do número de camadas), entre outras técnicas. Uma outra maneira é a partir da utilização de campos elétricos externos. Esta técnica também está presente em todas as aplicações de sistemas 2D, quando utilizados como canais ativos em transistores. Em um nanotransistor, um campo elétrico está presente quando um *gate* externo é utilizado para controlar o chaveamento e também como controle da dopagem do sistema.

Assim, se pensarmos em utilizar as multicamadas de SnX_2 como componentes ativos em dispositivos eletrônicos, devemos ter uma compreensão completa do comportamento

da estrutura eletrônica desses materiais, em função do campo elétrico externo aplicado. Para isso, aplicamos campos externos perpendiculares às multicamadas de SnX_2 . Primeiramente, apresentamos na figura 5.14 a evolução da estrutura de bandas das multicamadas de SnS_2 em função do campo elétrico externo aplicado. Podemos observar que para duas camadas o campo é pouco efetivo, onde a estrutura eletrônica é pouco influenciada pela presença do campo. Este efeito fica mais sensível quando aumentamos a espessura do material. Isso deve-se ao fato de que quanto mais robusto o sistema, maior é a diferença de potencial entre as camadas.

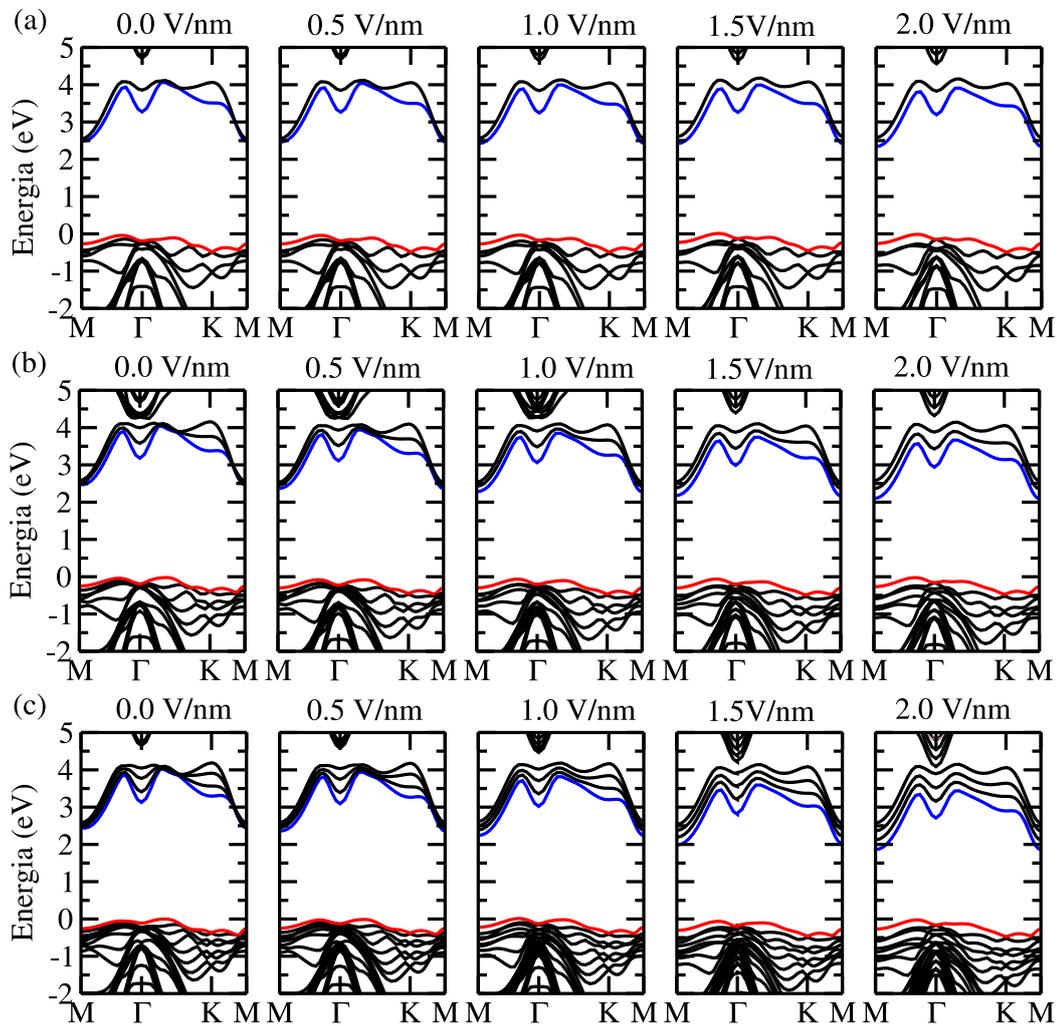


Figura 5.14: Evolução da estrutura de bandas em função do campo elétrico externo aplicado para o sistema SnS_2 em: (a) 2 camadas; (b) 3 camadas; (c) 4 camadas. O zero da escala de energia foi determinado como o topo da banda de valência.

O mesmo comportamento da estrutura de bandas em função do campo externo é observado para todas as outras composições, como podemos observar na figura 5.15 (SnSe_2) e figura 5.16 (SnTe_2).

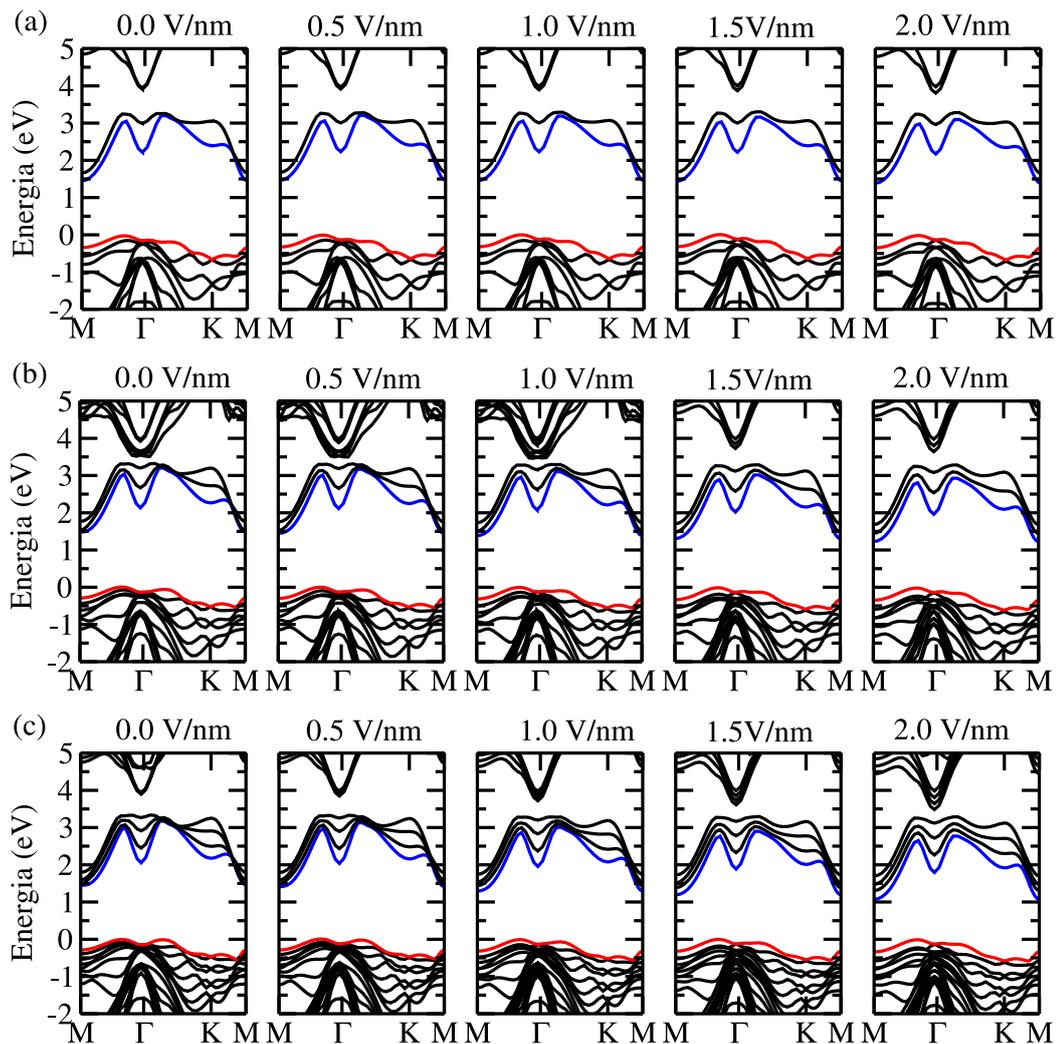


Figura 5.15: Evolução da estrutura de bandas em função do campo elétrico externo aplicado para o sistema SnSe_2 , em: (a) 2 camadas; (b) 3 camadas; (c) 4 camadas. O zero da escala de energia foi determinado como o topo da banda de valência.

Na figura 5.17, apresentamos a evolução do *gap* de energia em função do campo elétrico externo, para as multicamadas de: (a) SnS_2 ; (b) SnSe_2 ; (c) SnTe_2 . Observamos que o *gap* de energia varia de forma monotônica em função do campo externo. Além disso, como já havíamos observado, quanto mais espesso o sistema, mais efetivo é o campo externo.

5.4 Propriedades Ópticas das Multicamadas

Podemos pensar na utilização destes materiais como elementos ativos em células solares. Para isso, um ponto importante a se levar em conta são as suas propriedades ópticas. Um ponto muito importante para que os materiais possam ser utilizados em células solares é a presença de um *gap* direto de energia e uma alta mobilidade dos portadores de carga.

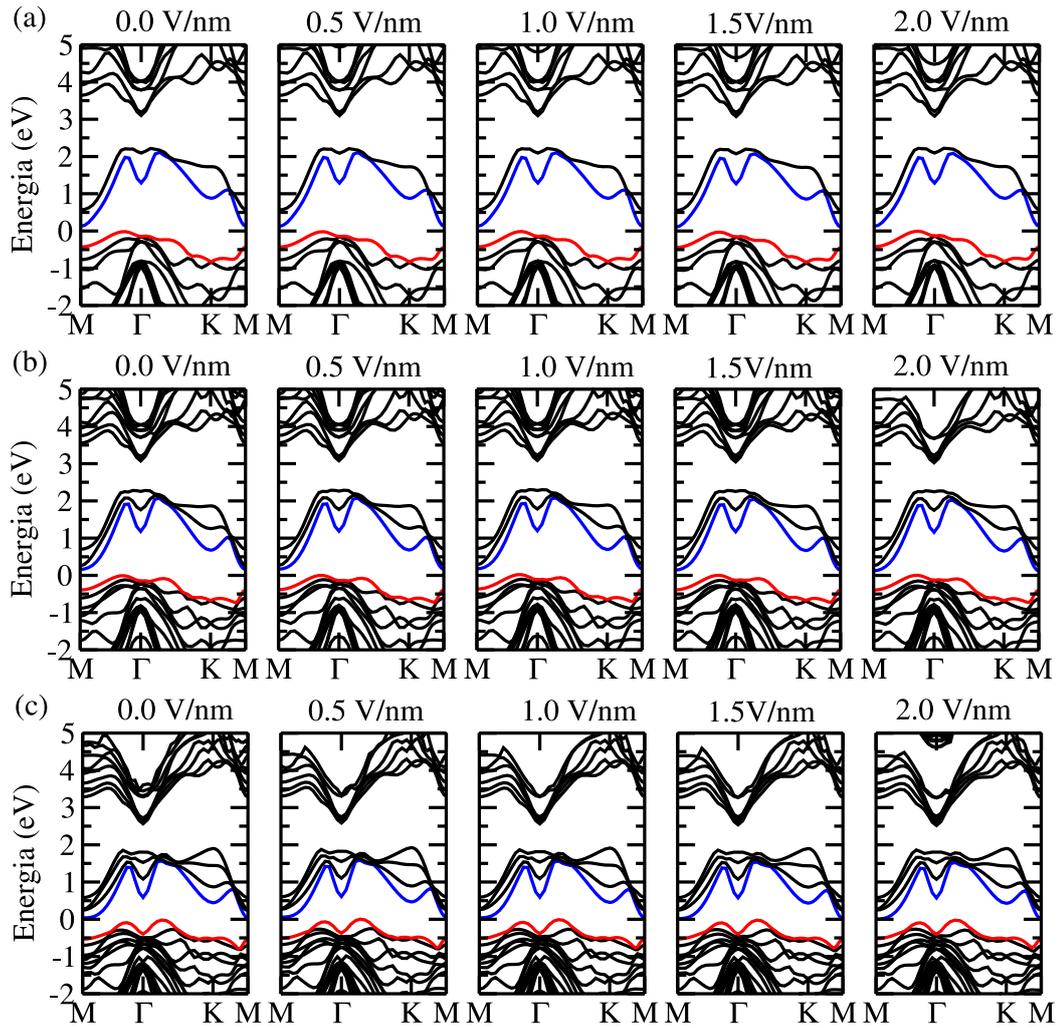


Figura 5.16: Evolução da estrutura de bandas em função do campo elétrico externo aplicado para o sistema SnSe_2 , em: (a) 2 camadas; (b) 3 camadas; (c) 4 camadas. O zero da escala de energia foi determinado como o topo da banda de valência.

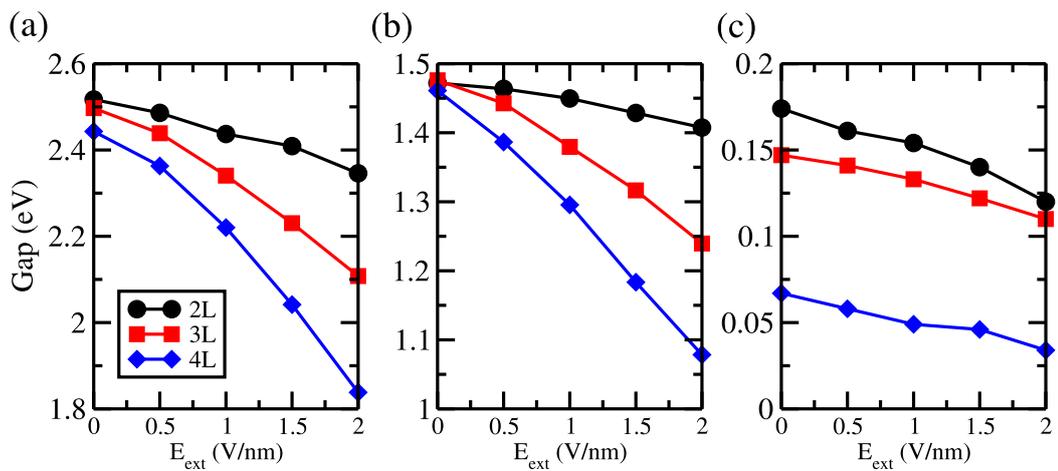


Figura 5.17: Evolução do *gap* de energia em função do campo elétrico externo aplicado em 2, 3 e 4 camadas de: (a) SnS_2 ; (b) SnSe_2 ; (c) SnTe_2 .

Entretanto, os materiais estudados até agora apresentam um *gap* indireto de energia, mas existe um outro fator muito importante, para maximizar a conversão de energia solar, o material deve apresentar uma ótima absorção óptica. As propriedades ópticas das multicamadas de SnX_2 , foram investigadas através do cálculo da função dielétrica dependente da frequência [83].

Na figura 5.18 apresentamos o coeficiente de absorção óptica, α , em função da energia do fóton incidente, de 1 a 4 camadas e para o *bulk* dos materiais SnS_2 (a), SnSe_2 (b) e SnTe_2 (c).

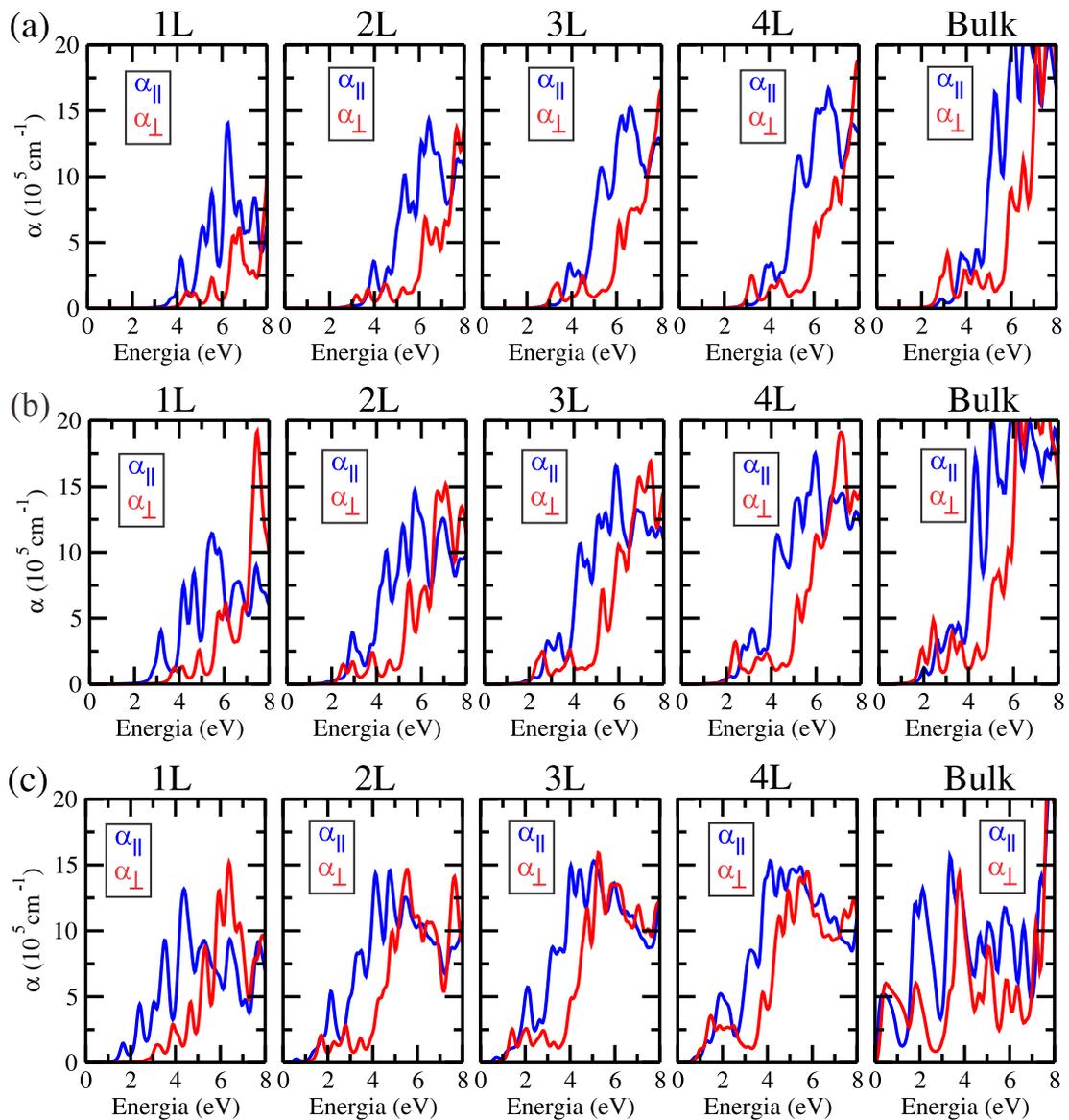


Figura 5.18: Coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente para: (a) SnS_2 ; (b) SnSe_2 ; (c) SnTe_2 . Os gráficos α_{\parallel} e α_{\perp} representam os coeficientes de absorção óptica paralelo e perpendicular ao plano das camadas.

Se olharmos para a monocamada de todos os sistemas, a absorção óptica é dominada pela componente α_{\parallel} . Para a monocamada de SnS_2 , a absorção óptica apresenta um ombro (*shoulder*) por volta de 3,6 eV e um pico mais pronunciado em ≈ 4 eV. Entretanto, o *gap* eletrônico do sistema é por volta de 2,6 eV, figura 5.11. Isso ocorre, pois o *gap* eletrônico é indireto e composto por orbitais p_{xy} na banda de valência e a banda de condução, localizada no ponto M, é composta também de orbitais p_{xy} , logo esta transição é proibida. Entretanto, se olharmos as componentes das bandas no ponto Γ , para a banda de valência, temos uma composição p_{xy} e a banda de condução no ponto M é s , assim tendo uma transição óptica permitida, evidenciada pelo aumento na absorção óptica nesta energia. Este comportamento é o mesmo para todas as outras monocamadas de SnSe_2 e SnTe_2 .

O início da banda de absorção para todos os sistemas, diminui com o aumento do número de camadas, sendo deslocados para menores valores da energia dos fótons, sendo este efeito um reflexo da diminuição do *gap* de energia, devido a diminuição do confinamento quântico na direção perpendicular às camadas. Para o caso do SnTe_2 , como o sistema não apresenta *gap* de energia a partir de 5 camadas, a absorção óptica se faz presente em todo o espectro de energia. Um outro efeito que vale chamar a atenção é que, os únicos casos em que a componente paralela é mais pronunciada que a perpendicular foram os sistemas de monocamadas. Quando vamos para sistemas acima de 2 camadas, as componentes perpendiculares aumentam de maneira significativa. Isso é devido ao fato de que as componentes p_z da banda de valência, tornam-se dominantes na estrutura eletrônica do material.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho investigamos qual a influência do número de camadas sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos dicalcogenetos de estanho, SnX_2 . Todos os cálculos foram realizados dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade, com o funcional híbrido de Heyd-Scuseria-Ernzerhof [86], aplicando a correção semi-empírica de Grimme [78] para tratar as interações de van der Waals e utilizando o método PAW para descrever os elétrons de valência, conforme implementado no pacote de simulação computacional VASP [80].

Abordamos, de modo geral, a evolução das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos SnX_2 , e confrontamos algumas delas com resultados da literatura, para validar a precisão de nossos resultados. Como visto, os parâmetros de rede e os *gaps* de energia concordam com os dados encontrados na literatura. Atestamos, por meio da energia de ligação, que os sistemas de multicamadas são todos cristais de van der Waals.

Do ponto de vista estrutural, dentro do mesmo calcogênio, por exemplo para o SnS_2 , não observamos variações nos parâmetros de rede em função do número de camadas. Entretanto, quando substituímos o calcogênio, os parâmetros de rede e as distância entre camadas, sempre aumentam quando aumentamos o número atômico do calcogênio. De maneira qualitativa, todos os parâmetros estruturais, crescem obedecendo a sequência: $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$.

Do ponto de vista eletrônico, o SnS_2 e SnSe_2 , sempre são semicondutores, apresentando um *gap* de energia indireto. Para o caso do SnS_2 , o *gap* de energia está entre $(2,3 \sim 2,6$

eV) indo do *bulk* para a monocamada. O SnSe₂ apresenta um *gap* entre (1,3 ~ 1,6 eV) do *bulk* a monocamada. O sistema SnTe₂, apresenta um comportamento distinto dos outros sistemas. A sua monocamada apresenta um *gap* de energia pequeno, de somente 0,21 eV, e quando aumentamos o número de camadas do sistema, o *gap* diminui de maneira significativa, de forma que a partir de 5 camadas, o sistema torna-se metálico. Essa característica é mantida até a forma *bulk* do sistema.

A existência do *gap* de energia nativa nos materiais semicondutores 2D proporciona uma razão *on/off* na corrente excelente para aplicações de tais sistemas em circuitos integrados lógicos. Grande parte dos estudos de semicondutores 2D foca somente no estudo da variação do *gap* de energia com respeito ao número de camadas do sistema. Porém é pouco explorado o efeito do alinhamento dos níveis de energia em uma escala absoluta, ou seja, pouco se sabe a respeito do *band offset* desses semicondutores. É esse alinhamento que irá ditar muitas das propriedades, tais como o confinamento quântico, dopabilidade e reatividade química. Do ponto de vista da concepção de dispositivos baseados em heteroestruturas 2D, o alinhamento preciso das bandas de energia entre os diferentes materiais é necessário. No caso dos dicalcogenetos de estanho, através do estudo do alinhamento dos níveis de energia do sistema, observamos uma estabilidade da posição dos níveis de energia em função do número de camadas. Ou seja, a posição dos níveis de energia em relação ao nível de vácuo varia muito pouco, fornecendo uma característica ímpar a esses sistemas.

Além do comportamento a nível fundamental dos *band edges* nos sistemas, com essa informação podemos inferir qual será o comportamento de heteroestruturas van der Waals formadas por combinações entre SnS₂, SnSe₂ e SnTe₂. Se compararmos o caso de sistemas formados por (SnS₂)_n/(SnSe₂)_n observamos que esses sistemas sempre apresentarão um alinhamento tipo I, enquanto que todas as composições de SnS₂ e SnSe₂ com $n = 1$ a 4 de SnTe₂, teremos um alinhamento tipo II. Este último sendo de fundamental importância para células solares. Nesta configuração, irá ocorrer uma separação espacial entre os portadores de carga foto-gerados, e conseqüentemente a taxa de recombinação será menor, o que pode melhorar muito a eficiência de células solares.

Finalmente, as propriedades ópticas das multicamadas de SnX_2 , foram investigadas através do cálculo da função dielétrica dependente da frequência. Embora os sistemas estudados possuam *gap* de energia indireto, que não é desejável para aplicações em células solares, eles possuem uma grande absorção óptica na região de luz visível e esta poderia compensar o requisito de *gap* direto, visto que estes materiais são de baixo custo, abundantes e menos poluentes que os utilizados em células solares.

Como perspectivas futuras, podemos enumerar os seguintes pontos:

- (i) Escrever os artigos relacionados aos resultados obtidos até o momento;
- (ii) Estudar interfaces entre os dicalcogenetos de estanho e metais 2D, como o grafeno;
- (iii) Investigar as propriedades de éxcitons na estrutura eletrônica, através de cálculos GW e a equação de Bethe-Salpeter.

Apêndice A

Teoremas de Hohenberg-Kohn

A.1 Definições

Seja um conjunto de N elétrons, dentro de uma grande caixa e movendo-se sobre a influência de um potencial externo $v(\mathbf{r})$ e repulsões mútuas de Coulomb. O estado fundamental do sistema, ψ , é caracterizado pelo hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (\text{A.1})$$

em que \hat{T} é o operador de energia cinética, \hat{U} representa a interação elétron-elétron e \hat{V} representa a energia potencial, que pode ser escrita como

$$\hat{V} \equiv \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i). \quad (\text{A.2})$$

Por simplicidade vamos assumir que o estado fundamental não é degenerado. Denotaremos a densidade eletrônica do estado fundamental por

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Pelo teorema variacional [59], vemos que

$$\begin{aligned}\langle \psi' | \hat{V} | \psi' \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

A.2 Prova do Teorema 1

O teorema 1 diz: O potencial externo $v(\mathbf{r})$ é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$; desde que, por sua vez, $v(\mathbf{r})$ fixa $\hat{\mathcal{H}}$ vemos que o estado fundamental de muitas partículas é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$.

Para prová-lo faremos igual o artigo sugere [74], *reductio ad absurdum*¹.

Começaremos considerando dois potenciais $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ tal que $v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) = \text{constante}$ e ambos dão origem a mesma densidade de elétrons $\rho(\mathbf{r})$. Estes dois potenciais são de dois hamiltonianos que diferem somente pelo termo de potencial externo, $\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ e $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'$. É claro que, se estes dois hamiltonianos $\hat{\mathcal{H}}$ e $\hat{\mathcal{H}}'$ são diferentes, então eles pertencem a funções de ondas diferentes ψ e ψ' , com energias do estado fundamental E_0 e E'_0 , respectivamente, tal que $E_0 \neq E'_0$.

Esquemáticamente, temos

$$\left. \begin{array}{l} v(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{\mathcal{H}} \Rightarrow \psi \\ v'(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{\mathcal{H}}' \Rightarrow \psi' \end{array} \right\} \Rightarrow \rho(\mathbf{r}).$$

Portanto ψ e ψ' são diferentes, e podemos usar ψ' como uma função teste para $\hat{\mathcal{H}}$.

Segundo o princípio variacional devemos ter

¹*Reductio ad absurdum* em uma tradução livre seria redução ao absurdo.

$$\begin{aligned}
E_0 &< \langle \psi' | \hat{\mathcal{H}} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{\mathcal{H}}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \psi' \rangle \\
&< E'_0 + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} - \hat{T} - \hat{U} - \hat{V}' | \psi' \rangle \\
&< E'_0 + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \\
&< E'_0 + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})(v(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}')),
\end{aligned} \tag{A.4}$$

e se fizermos o contrário, usar ψ como uma função teste para $\hat{\mathcal{H}}'$ chegaremos, de modo análogo ao que foi feito anteriormente,

$$E'_0 < E_0 + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})(v(\mathbf{r})' - v(\mathbf{r})). \tag{A.5}$$

Somando (A.4) com (A.5) conduz à inconsistência

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \tag{A.6}$$

Isto conclui a prova de que não pode haver dois $v(\mathbf{r})$ diferentes que dão origem a mesma densidade de elétrons $\rho(\mathbf{r})$ no estado fundamental.

A.3 Prova do Teorema 2

Até este ponto estabelecemos que a densidade do estado fundamental é, em princípio, suficiente para obter todas as propriedades de interesse. Mas, como podemos ter certeza de que uma certa densidade é realmente a densidade do estado fundamental que estamos procurando? É isto que o segundo teorema de Hohenberg e Kohn afirma e que iremos provar.

Este teorema aponta que a densidade de elétrons, $\rho(\mathbf{r})$, que minimiza a energia do funcional universal ($F[\rho(\mathbf{r})]$) é a verdadeira densidade do estado fundamental.

Seja ψ um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, assim é, evidentemente, que a energia cinética e interação

também o são. Podemos então definir

$$F[\rho(\mathbf{r})] \equiv \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle, \quad (\text{A.7})$$

em que $F[\rho(\mathbf{r})]$ é um funcional universal, válido para qualquer número de partículas (o número de partículas é em si mesmo um simples funcional de $\rho(\mathbf{r})$) e qualquer potencial externo. Este funcional desempenha um papel central no trabalho de Hohenberg e Kohn.

Definimos também a energia do funcional para um dado potencial \hat{V} como

$$E[\rho] \equiv \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle + F[\rho(\mathbf{r})].$$

usando a Eq. (A.2) ficamos com

$$E[\rho] \equiv \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + F[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{A.8})$$

Então, para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ correta, $E[\rho]$ tem que ser igual a energia do estado fundamental $E[\rho_0]$.

Agora, mostraremos que $E[\rho]$ assume este valor mínimo para o $\rho_0(\mathbf{r})$ correto, se as funções admissíveis são restringidas pela condição de que o número de elétrons seja constante, ou seja

$$N[\rho] \equiv \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N. \quad (\text{A.9})$$

Sabemos que para um sistema de N partículas, a energia do funcional de ψ é

$$E[\psi] \equiv \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle \quad (\text{A.10})$$

e tem um mínimo no estado fundamental correto ψ_0 , relativo às variações arbitrárias de ψ . Em particular, seja ψ o estado fundamental associado a um diferente potencial externo V' . Então, pelas equações (A.10) e (A.7)

$$\begin{aligned}
E[\psi] &= \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle + F[\rho'(\mathbf{r})] \\
&= \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho'(\mathbf{r}) + F[\rho'(\mathbf{r})],
\end{aligned}
\tag{A.11}$$

de modo análogo, para ψ_0 temos

$$E[\psi_0] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F[\rho(\mathbf{r})]. \tag{A.12}$$

Portanto,

$$E[\psi] > E[\psi_0]. \tag{A.13}$$

Assim, a propriedade de mínimo da Eq. (A.8) é estabelecida em relação a todas as funções de densidade $\rho'(\mathbf{r})$ associadas com algum outro potencial externo \hat{V}' .

Se $F[\rho]$ fosse um funcional conhecido e suficientemente simples de ρ , o problema de determinar a energia do estado fundamental e densidade num determinado potencial externo seria bastante fácil, uma vez que requer apenas a minimização de um funcional de uma função de densidade tridimensional. A maior parte das complexidades dos problemas de muitos elétrons estão associados com a determinação de um funcional universal $F[\rho]$.

Apêndice B

Funcionais de Troca e Correlação

A busca por funcionais para aproximar E_{xc} é de extrema importância; assumindo conjuntos de bases convergentes, os cálculos da teoria do funcional da densidade depende quase que exclusivamente do funcional utilizado. Infelizmente, a forma explícita do funcional de troca e correlação não é conhecida. Nas seções seguintes iremos apenas apresentar alguns métodos de aproximação para E_{xc} mais populares. Todas estas aproximações que serão mostradas já estão implementadas no código do programa VASP.

B.1 Aproximação da Densidade Local

A **aproximação da densidade local** (LDA) utiliza um modelo de gás de elétrons uniforme como a base de seu fundamento. O gás de elétrons uniforme é um sistema de elétrons com densidade constante, ρ , em toda parte. Embora este tipo de sistema seja, obviamente, desvantajoso na representação de átomos e moléculas, que sofrem rápidas mudanças de densidade eletrônica em torno dos núcleos, sua única vantagem é que os funcionais de troca para todas as densidades podem ser calculados exatamente [93].

A energia de troca e correlação na LDA, proposta por Kohn and Sham [75], pode ser escrita como uma média da densidade de energia $\epsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r}))$ de um gás de elétrons com densidade $\rho(\mathbf{r})$

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})), \quad (\text{B.1})$$

A questão chave aqui é que a quantidade realmente significativa é a soma dos dois termos

$$\epsilon_{\text{XC}}[\rho] = \epsilon_{\text{X}}[\rho] + \epsilon_{\text{C}}[\rho], \quad (\text{B.2})$$

a divisão é uma questão de conveniência. A densidade de energia de troca $\epsilon_{\text{X}}[\rho]$, é dada exatamente por [94]

$$\epsilon_{\text{X}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} \quad (\text{B.3})$$

em que

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.4})$$

é a distância interatômica média (também conhecido como raio de Wigner-Seitz) expressada em unidades atômicas.

Os resultados mais precisos são baseados em simulações quânticas de *Monte Carlo* realizadas por Ceperley e Alder [95]. Essa correlação do funcional é exata dentro da precisão numérica, e foi parametrizada por Perdew e Zunger [96] para um gás de elétrons homogêneo com *spin* polarizado (P) e *spin* não polarizado (U)

$$\epsilon_{\text{C}}[\rho] = \begin{cases} A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s & \text{se } r_s \leq 1 \\ \gamma(1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s)^{-1} & \text{se } r_s > 1, \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

Para $r_s \leq 1$ a Eq. (B.5) decorre da aproximação de fase aleatória, e foi calculada por Gell-Mann e Brueckner [97]. Isso é válido no limite de sistemas eletrônicos muito densos, e corrige os valores dos coeficientes principais: $A^U = 0,0311$, $B^U = -0,048$. A utilização de relações de escala [94] permite-nos também obter os valores para o gás totalmente polarizado: $A^P = 0,01555$, $B^P = -0,0269$. Os coeficientes restantes tem sido ajustados com os resultados quânticos de Monte Carlo de Ceperley e Alder: $C^U = 0,002$, $D^U = -0,0116$ e $C^P = 0,0007$, $D^P = -0,0048$.

Em baixas densidades, Perdew e Zunger utilizaram um aproximante de Padé ajustados

para os resultados de Ceperley e Alder. Os valores numéricos para os outros coeficientes são, para um gás não polarizado: $\gamma^U = -0,1423$, $\beta_1^U = 1,0529$, $\beta_2^U = 0,3334$; e para um gás polarizado: $\gamma^P = -0,0843$, $\beta_1^P = 1,3981$, $\beta_2^P = 0,2611$.

Curiosamente, a segunda derivada da acima $\epsilon_C(\rho(\mathbf{r}))$ é descontínua em $r_s = 1$. Isso pode causar alguns problemas quando se lida com sistemas muito densos, de alta pressão como plasmas [94].

A ideia principal da LDA é considerarmos um sistema eletrônico inhomogêneo como homogêneo localmente, e então usamos a correspondente *exchange-correlation hole*¹ para o gás de elétrons homogêneo, que é conhecida com uma excelente precisão. Na prática, os termos de energia locais são obtidos através da integração da densidade de energia calculada para os valores assumidos pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Expressando isto matematicamente, escrevemos a *exchange-correlation hole* (não local) da seguinte forma [94]

$$\tilde{\rho}_{XC}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}) \left\{ \tilde{g}^h[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \rho(\mathbf{r})] - 1 \right\}, \quad (\text{B.6})$$

sendo $\tilde{g}^h[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \rho(\mathbf{r})]$ a função de correlação de pares [98] do gás homogêneo. Esta depende somente da distância entre \mathbf{r} e \mathbf{r}' , e deve ser avaliada para a densidade ρ que assume localmente o valor $\rho(\mathbf{r})$. Com estas definições a energia de troca e correlação pode ser escrita como a média de uma densidade de energia $\tilde{\epsilon}_{XC}^{\text{LDA}}[\rho]$ [94]

$$\tilde{E}_{XC}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \tilde{\epsilon}_{XC}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (\text{B.7})$$

ponderada com a densidade eletrônica do sistema dependente do espaço. A expressão para a densidade de energia de troca e correlação em termos da *exchange-correlation hole* é [94]

$$\tilde{\epsilon}_{XC}^{\text{LDA}}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}_{XC}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (\text{B.8})$$

¹*Exchange-correlation hole* representa uma diminuição de carga fictícia devido a efeitos de troca e de correlação, *i.e.*, devido ao fato da presença de um elétron em \mathbf{r} este reduz a probabilidade de encontrar um segundo elétron em \mathbf{r}' na vizinhança de \mathbf{r} .

Toda essa discussão foi feita para podermos dizer que na prática a energia de troca e correlação é calculada via Eq. (B.7) usando

$$\tilde{\epsilon}_{XC}^{\text{LDA}}[\rho] = \epsilon_X^{\text{LDA}}[\rho] + \tilde{\epsilon}_C^{\text{LDA}}[\rho],$$

em que $\epsilon_X^{\text{LDA}}[\rho]$ é a densidade de energia de troca dada pela Eq. (B.3) e $\tilde{\epsilon}_C^{\text{LDA}}[\rho]$ é a densidade de energia de correlação dada pela Eq. (B.5) ou pela Eq. (B.6).

B.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Para resolver o problema de falta de homogeneidade na densidade eletrônica, o caminho natural é realizar uma expansão da densidade em termos do gradiente e derivadas de ordem superior. Em geral, a energia de troca e correlação pode ser escrita da seguinte forma [94]

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] F_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r}), \dots] \quad (\text{B.9})$$

onde a função F_{xc} é um “fator de melhoramento” que modifica a expressão LDA de acordo com a variação da densidade nas vizinhanças de um ponto considerado. Neste sentido, as correções de gradiente constituem uma abordagem *semi-local*, o que dificilmente irá ser capaz de capturar os efeitos *não locais* em intervalos mais longos.

A expansão do gradiente até segunda ordem corresponde a uma expressão do tipo [94]

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \int d\mathbf{r} A_{\text{xc}}[\rho] \rho(\mathbf{r})^{4/3} + \int d\mathbf{r} \frac{C_{\text{xc}}[\rho] |\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}}, \quad (\text{B.10})$$

que é assintoticamente válida para densidades que variam lentamente no espaço. A LDA preserva apenas o primeiro termo da Eq. (B.10). É bem conhecido que uma avaliação direta da presente expansão é mal comportada, no sentido de que não é monotonicamente convergente, e exhibe singularidades que anulam apenas quando um número infinito de termos são resomados.

Na verdade, a correção de primeira ordem piora os resultados e a de segunda ordem

é perturbada com as divergências [97]. O maior erro dessa aproximação, na verdade, decorre da contribuição do gradiente para o termo de correlação. Desde que o problema do termo de correlação possa ser corrigido, de algum modo, tal como o método de corte do espaço real de Langreth e Meh [99], o maior problema continua sendo a energia de troca.

Em 1996, os pesquisadores John P. Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof (PBE), propuseram um funcional de troca e correlação que satisfaz as propriedades e os limites formais, sacrificando apenas aquelas que se consideram energeticamente menos importantes [94]. Na aproximação de PBE a energia de troca e correlação é separada em dois termos $E_{\text{xc}} = E_{\text{x}} + E_{\text{c}}$. O ponto de partida desta foi escrever a energia de correlação como [85]

$$E_{\text{c}}^{\text{GGA}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_{\text{c}}^{\text{unif}}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)], \quad (\text{B.11})$$

na qual $\epsilon_{\text{c}}^{\text{unif}}(r_s, \zeta)$ é a densidade de energia de correlação para um gás de elétrons homogêneo e interagente, r_s é o raio de Wigner-Seitz dado pela Eq. B.4, ζ é a polarização relativa de *spin* e $t = |\nabla\rho|/2\phi k_s\rho$ é uma densidade de gradiente adimensional [85]. Aqui

$$\phi(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}}{2}$$

é um fator de escala de *spin* e

$$k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi a_0}} \quad \text{com} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

é o número de onda de blindagem de Thomas-Fermi, com o vetor de onda de Fermi $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$. A contribuição do gradiente H deve ser construído de tal forma que satisfaça as seguintes condições [85]: (i) no limite de variação lenta ($t \rightarrow 0$), H é dado pela expansão do gradiente até segunda ordem; (ii) no limite de uma variação rápida ($t \rightarrow \infty$), ($H \rightarrow -\epsilon_{\text{c}}^{\text{unif}}$), fazendo a correlação desaparecer; (iii) sob uma escala uniforme para o limite de alta densidade ($\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \lambda^3\rho(\lambda\mathbf{r})$ e $\lambda \rightarrow \infty$, por isso $r_s \rightarrow 0$ quando λ^{-1} e $t \rightarrow \infty$ quando $\lambda^{1/2}$), a energia de correlação deve ser escalável para uma constante. Uma

função que satisfaz estas três condições é

$$H(r_s, \zeta, t) = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (\text{B.12})$$

onde

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(\frac{-\epsilon_{\text{c}}^{\text{unif}} a_0}{\gamma \phi^3 e^2} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (\text{B.13})$$

sendo $\beta \simeq 0,066725$ e $\gamma = (1 - \ln 2)\pi^{-2} \simeq 0,031091$.

A energia de troca foi escrita para atender a outras quatro condições [85]: *(iv)* deve satisfazer a condição de escala uniforme juntamente com a condição *(iii)*, E_{x} deve ser escalável como λ . Assim, para $\zeta = 0$ em todo lugar, devemos ter

$$E_{\text{x}}^{\text{GGA}}[\rho] = \int \text{d}\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{x}}^{\text{unif}}(\rho) F_{\text{x}}(s), \quad (\text{B.14})$$

em que

$$\epsilon_{\text{x}}^{\text{unif}}(\rho) = -\frac{3e^2 k_F}{4\pi};$$

(v) a energia de troca exata deve obedecer a relação de escala de *spin*; *(vi)* para resposta linear para um gás de elétrons com *spin* não polarizados, a *aproximação da densidade de spin local* é uma excelente aproximação para energia de troca e correlação. Para recuperar a resposta linear da aproximação da densidade de *spin* local, deve-se ter (quando $s \rightarrow 0$)

$$F_{\text{x}}(s) \rightarrow 1 + \mu s^2,$$

com $\mu = \beta\pi^2/3 \simeq 0,21951$ sendo o coeficiente de gradiente efetivo para troca; *(vii)* deve satisfazer o limite de Lieb-Oxford. Uma função $F_{\text{x}}(s)$ que atende as condições *(vi)* e *(vii)* é [85]

$$F_{\text{x}}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (\text{B.15})$$

em que $\kappa \simeq 0,804$.

B.3 Funcional Híbrido

Utilizar um funcional de energia XC obtida por meio da LDA ou GGA fornece bons resultados, a depender do sistema, para muitas propriedades. Todavia não sana algumas divergências com os dados experimentais, por exemplo, subestimam os valores dos *band gap* [59].

Sabe-se que a teoria de Hartree-Fock (HF) fornece uma descrição acurada de átomos e íons individuais, pois leva em conta explicitamente a autointeração, considerando o termo de troca exatamente. No entanto, a teoria de HF está limitada a sistemas atômicos, pois os efeitos de correlação não estão incluídos e são importantes para grandes moléculas e sólidos, de modo que a ligação química não seja descrita com precisão [100], além de ser um método de alto custo computacional.

Visto que os efeitos de correlação são capturados bem dentro dos funcionais E_{XC} , A. D. Becke formulou uma proposta para a mistura do funcional XC (originalmente com a LDA) com energia de troca de HF via conexão adiabática [100]. O método da conexão adiabática, conecta, como o próprio nome já diz, adiabaticamente, o sistema de N elétrons que interagem ($\lambda = 1$) ao sistema de N elétrons que não interagem ($\lambda = 0$), de forma que a densidade eletrônica permanece igual à densidade exata para qualquer valor intermediário $0 \leq \lambda \leq 1$ [76]. Assim, a energia de XC é escrita como [100]

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \int_0^1 d\lambda E_{\text{XC},\lambda}[\rho] \quad (\text{B.16})$$

em que $E_{\text{XC},\lambda}[\rho]$ contém todos os efeitos de troca e correlação para um valor particular de λ , e λ determina a força da interação elétron-elétron. A forma mais simples de resolver a Eq. (B.16) consiste em considerar o funcional linear em relação a λ . O ponto de partida para a descrição do funcional híbrido que será utilizado neste trabalho foi o funcional de J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof (os mesmos autores do funcional GGA-PBE), conhecido como PBE0 e dado por [101]

$$E_{\text{XC}}^{\text{PBE0}} = E_{\text{XC}}^{\text{DFA}} + \frac{1}{n} (E_{\text{X}}^{\text{HF}} + E_{\text{X}}^{\text{DFA}}) \quad (\text{B.17})$$

em que n é um número inteiro e este prevê a quantidade ideal de troca exata a ser combinada com uma aproximação do funcional da densidade (DFA²), *i.e.* LDA ou GGA. Para encontrar-se o melhor n os autores empregaram a teoria de perturbação. Segundo eles, para a maioria das moléculas $n = 4$ seria o melhor valor [101]. Fazendo $a = 1/n$ e $E_{\text{XC}}^{\text{DFA}} = E_{\text{X}}^{\text{DFA}} + E_{\text{C}}^{\text{DFA}}$ na Eq. (B.17) obtemos

$$E_{\text{XC}}^{\text{PBE0}} = aE_{\text{X}}^{\text{HF}} + (1 - a)E_{\text{X}}^{\text{DFA}} + E_{\text{C}}^{\text{DFA}} \quad (\text{B.18})$$

Motivados pelo trabalho de PBE [101], os pesquisadores J. Heyd, G. E. Scuseria e M. Ernzerhof (HSE), publicaram um artigo em 2003 [87] propondo um funcional híbrido, que realiza a mistura do termo de troca exata apenas para interações de curto alcance em ambas teorias, HF e DFT. Isso permite que o buraco de troca se deslocalize entre os vizinhos próximos de um ponto de referência, mas não além.

A partir da Eq. (B.18), usando a aproximação do gradiente generalizado de PBE [85] para DFA, eles reescreveram os termos de energia de troca, dividindo estes em componentes de curto (SR) e longo (LR) alcance³

$$E_{\text{XC}}^{\text{HSE03}} = aE_{\text{X}}^{\text{HF,SR}}(\omega) + aE_{\text{X}}^{\text{HF,LR}}(\omega) + (1 - a)E_{\text{X}}^{\text{PBE,SR}}(\omega) + (1 - a)E_{\text{X}}^{\text{PBE,LR}}(\omega) + E_{\text{C}}^{\text{PBE}}, \quad (\text{B.19})$$

sendo $E_{\text{X}}^{\text{HF,SR}}$, $E_{\text{X}}^{\text{PBE,SR}}$, respectivamente, as componentes de curto alcance para a energia de troca na aproximação de HF e PBE, $E_{\text{X}}^{\text{HF,LR}}$ e $E_{\text{X}}^{\text{PBE,LR}}$ são as mesmas quantidade para a componente de longo alcance e por último $E_{\text{C}}^{\text{PBE}}$ é a energia de correlação na aproximação PBE. Aqui ω é um parâmetro ajustável, chamado de parâmetro de blindagem, que rege a extensão das interações de curto e longo alcance. Os termos de longo alcance $E_{\text{X}}^{\text{HF,LR}}$ e $E_{\text{X}}^{\text{PBE,LR}}$ podem ser negligenciados [87], com isso, a Eq. (B.19) torna-se

$$E_{\text{XC}}^{\text{HSE03}} = aE_{\text{X}}^{\text{HF,SR}}(\omega) + (1 - a)E_{\text{X}}^{\text{PBE,SR}}(\omega) + E_{\text{X}}^{\text{PBE,LR}}(\omega) + E_{\text{C}}^{\text{PBE}}. \quad (\text{B.20})$$

Na proposta original de HSE foi utilizado dois parâmetros de blindagem [88], a saber,

²Sigla referente ao termo em inglês: *density function approximation*.

³As siglas SR e LR são referentes aos termos em inglês: *short-range* e *long-range* respectivamente.

$\omega \simeq 0,106 \text{ bohr}^{-1}$ para a parte de HF e $\omega \simeq 0,189 \text{ bohr}^{-1}$ para os termos PBE.

Em 2006, foi apresentada uma nova versão do funcional HSE [86], intitulada de HSE06, na qual o parâmetro ω foi otimizado para obter-se os melhores resultados. Utilizando o HSE06 com os parâmetros $a = 0,25$ e $\omega = 0,11 \text{ bohr}^{-1}$ mostrou-se melhor do que o HSE03 na obtenção dos potenciais de ionização e afinidade eletrônica como também para a entalpia de formação, mantendo a boa precisão para constantes de rede e *gap* de energia em sólidos. A aproximação HSE06 será a abordagem utilizada em todos os cálculos desta dissertação. Esta abordagem mostra-se efetiva também nos cálculos das propriedades estruturais, que quando associadas com as aproximações de van der Waals, apresentam resultados muito próximo do experimental.

Referências Bibliográficas

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [2] Y. Ding, Y. Wang, J. Ni, L. Shi, S. Shi, and W. Tang, “First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Nb}, \text{W}, \text{Ta}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) monolayers,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 11, pp. 2254–2260, 2011.
- [3] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183–191, 2007.
- [4] F. Schwierz, “Graphene transistors,” *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 7, pp. 487–496, 2011.
- [5] M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus, and H. Kurz, “A graphene field-effect device,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 28, no. 4, pp. 282–284, 2007.
- [6] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, pp. 109–162, 2009.
- [7] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005.
- [8] M. Bouroushian, *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Monographs in Electrochemistry, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [9] D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. Rourke, and F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 6th ed., 2006.
- [10] Q. H. Wang, A. K. Kourosch Kalantar-Zadeh, J. N. Coleman, and M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nature Nanotechnology*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, 2012.
- [11] Y. Sun, H. Cheng, S. Gao, Z. Sun, Q. Liu, Q. Liu, F. Lei, T. Yao, J. He, S. Wei, and Y. Xie, “Freestanding tin disulfide single-layers realizing efficient visible-light water splitting,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 35, pp. 8727–8731, 2012.

- [12] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grieveson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, and V. Nicolosi, "Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials," *Science*, vol. 331, no. 6017, pp. 568–571, 2011.
- [13] C. Ataca, H. Şahin, and S. Ciraci, "Stable, single-layer MX_2 transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 16, pp. 8983–8999, 2012.
- [14] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, and P. M. Ajayan, "Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers," *Nano Letters*, vol. 10, no. 8, pp. 3209–3215, 2010.
- [15] J. E. Padilha, H. Peelaers, A. Janotti, and C. G. V. de Walle, "Nature and evolution of the band-edge states in mos_2 : From monolayer to bulk," *Physical Review B*, vol. 90, p. 205420, 2014.
- [16] P. Ajayan, P. Kim, and K. Banerjee, "Two-dimensional van der waals materials," *Physics Today*, vol. 69, pp. 38–44, 2016.
- [17] H. S. Song, S. L. Li, L. Gao, Y. Xub, K. Uenoc, J. Tang, Y. B. Chengad, and K. Tsukagoshi, "High-performance top-gated monolayer SnS_2 field-effect transistors and their integrated logic circuits," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 9666–9670, 2013.
- [18] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, "Van der waals heterostructures," *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013.
- [19] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, "Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 722–726, 2010.
- [20] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, "2D materials and van der Waals heterostructures," *Science*, vol. 353, no. 6298, 2016.
- [21] P. Yu, X. Yu, W. Lu, H. Lin, L. Sun, K. Du, F. Liu, W. Fu, Q. Zeng, Z. Shen, C. Jin, Q. J. Wang, and Z. Liu, "Fast photoresponse from 1T tin diselenide atomic layers," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 1, pp. 137–145, 2016.
- [22] H. T. Yuan, M. Toh, K. Morimoto, W. Tan, F. Wei, H. Shimotani, C. Kloc, and Y. Iwasa, "Liquid-gated electric-double-layer transistor on layered metal dichalcogenide, SnS_2 ," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 1, p. 012102, 2011.
- [23] Y. Su, M. A. Ebrish, E. J. Olson, and S. J. Koester, " SnSe_2 field-effect transistors with high drive current," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 26, p. 263104, 2013.
- [24] T. Kyratsi, K. Chrissafis, J. Wachter, K. Paraskevopoulos, and M. Kanatzidis, " KSb_5S_8 : A wide bandgap phase-change material for ultra high density rewritable information storage," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 17, pp. 1428–1431, 2003.

- [25] R. Y. Wang, M. A. Caldwell, R. G. D. Jeyasingh, S. Aloni, R. M. Shelby, H.-S. P. Wong, and D. J. Milliron, “Electronic and optical switching of solution-phase deposited snse2 phase change memory material,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 11, p. 113506, 2011.
- [26] B. Luo, Y. Fang, B. Wang, J. Zhou, H. Song, and L. Zhi, “Two dimensional graphene-SnS₂ hybrids with superior rate capability for lithium ion storage,” *Energy Environmental Science*, vol. 5, pp. 5226–5230, 2012.
- [27] C. Zhang, H. Yin, M. Han, Z. Dai, H. Pang, Y. Zheng, Y.-Q. Lan, J. Bao, and J. Zhu, “Two-dimensional tin selenide nanostructures for flexible all-solid-state supercapacitors,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 4, pp. 3761–3770, 2014.
- [28] A. Franciosi and C. G. Van de Walle, “Heterojunction band offset engineering,” *Surface Science Reports*, vol. 25, p. 1, 1996.
- [29] R. T. Tung, “Recent advances in Schottky barrier concepts,” *Mat. Sci. and Eng. Reports*, vol. 35, p. 1, 2001.
- [30] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, and K. Nakao, “Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. 11009–11014, 1998.
- [31] H. R. Yang and X. M. Liu, “Nonlinear optical response and applications of tin disulfide in the near- and mid-infrared,” *Applied Physics Letters*, vol. 110, no. 17, p. 171106, 2017.
- [32] G. Su, V. G. Hadjiev, P. E. Loya, J. Zhang, S. Lei, S. Maharjan, P. Dong, P. M. Ajayan, J. Lou, and H. Peng, “Chemical vapor deposition of thin crystals of layered semiconductor SnS₂ for fast photodetection application,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 1, pp. 506–513, 2015.
- [33] Y. W. Park, S.-K. Jerng, J. H. Jeon, S. B. Roy, K. Akbar, J. Kim, Y. Sim, M.-J. Seong, J. H. Kim, Z. Lee, M. Kim, Y. Yi, J. Kim, D. Y. Noh, and S.-H. Chun, “Molecular beam epitaxy of large-area snse 2 with monolayer thickness fluctuation,” *2D Materials*, vol. 4, no. 1, p. 014006, 2017.
- [34] Y. Huang, E. Sutter, J. T. Sadowski, M. Cotlet, O. L. Monti, D. A. Racke, M. R. Neupane, D. Wickramaratne, R. K. Lake, B. A. Parkinson, and P. Sutter, “Tin disulfide - an emerging layered metal dichalcogenide semiconductor: Materials properties and device characteristics,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10743–10755, 2014.
- [35] C. Shi, Z. Chen, G. Shi, R. Sun, X. Zhan, and X. Shen, “Influence of annealing on characteristics of tin disulfide thin films by vacuum thermal evaporation,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 15, pp. 4898–4901, 2012.
- [36] X. Zhou, L. Gan, W. Tian, Q. Zhang, S. Jin, H. Li, Y. Bando, D. Golberg, and T. Zhai, “Ultrathin SnSe₂ flakes grown by chemical vapor deposition for high-performance photodetectors,” *Advanced Materials*, vol. 27, no. 48, pp. 8035–8041, 2015.

- [37] Z. Fang, S. Hao, L. Long, H. Fang, T. Qiang, and Y. Song, “The enhanced photoelectrochemical response of snse2 nanosheets,” *CrystEngComm*, vol. 16, pp. 2404–2410, 2014.
- [38] T. Roy, M. Tosun, M. Hettick, G. H. Ahn, C. Hu, and A. Javey, “2D–2D tunneling field-effect transistors using WSe₂/SnSe₂ heterostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 8, p. 083111, 2016.
- [39] W. Kingery, H. Bowen, and D. Uhlmann, *Introduction to ceramics*. Wiley series on the science and technology of materials, Wiley, 2nd ed., 1976.
- [40] R. S. Mitchell, Y. Fujiki, and Y. Ishizawa, “Structural polytypism of SnS₂,” *Nature*, vol. 247, no. 5442, pp. 537–538, 1974.
- [41] B. Pałosz, W. Steurer, and H. Schulz, “Refinement of SnS₂ polytypes 2H, 4H and 18R,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 46, no. 4, pp. 449–455, 1990.
- [42] B. Pałosz, S. Gierlotka, and F. Lévy, “Polytypism of SnSe₂ crystals grown by chemical transport: structures of six large-period polytypes of SnSe₂,” *Acta Crystallographica Section C*, vol. 41, no. 10, pp. 1404–1406, 1985.
- [43] L. S. Ramsdell, “Studies on silicon carbide,” *American Mineralogist (USA)*, vol. 32, pp. 64–82, 1947.
- [44] Harris, G. L. (Eds.), *Properties of Silicon Carbide*. EMIS datareviews series, INSPEC, Institution of Electrical Engineers, 1995.
- [45] B. Pałosz and E. Salje, “Lattice parameters and spontaneous strain in AX₂ polytypes: CdI₂, PbI₂ SnS₂ and SnSe₂,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 22, no. 6, pp. 622–623, 1989.
- [46] A. Qurashi, *Metal Chalcogenide Nanostructures for Renewable Energy Applications*. Wiley, 2014.
- [47] A. Fazzio and K. Watari, *Introdução a teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos*. UFSM, 2^a ed., 2009.
- [48] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, Inc., 7th ed., 1996.
- [49] S. Curtarolo, W. Setyawan, G. L. Hart, M. Jahnatek, R. V. Chepulskii, R. H. Taylor, S. Wang, J. Xue, K. Yang, O. Levy, M. J. Mehl, H. T. Stokes, D. O. Demchenko, and D. Morgan, “AFLOW: An automatic framework for high-throughput materials discovery,” *Computational Materials Science*, vol. 58, pp. 218–226, 2012.
- [50] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, “Spray pyrolysed tin disulphide thin film and characterisation,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 234, no. 4, pp. 683–689, 2002.
- [51] G. Domingo, R. S. Itoga, and C. R. Kannewurf, “Fundamental optical absorption in SnS₂ and SnSe₂,” *Physical Review*, vol. 143, pp. 536–541, 1966.

- [52] A. Sanchez-Juarez and A. Ortíz, “Effects of precursor concentration on the optical and electrical properties of Sn_xS_y thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 17, no. 9, p. 931, 2002.
- [53] J. Robertson, “Electronic structure of SnS_2 , SnSe_2 , CdI_2 and PbI_2 ,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 12, no. 22, p. 4753, 1979.
- [54] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2nd ed., 2001.
- [55] P. M. A. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 4th ed., 1958.
- [56] L. Landau and E. Lifshitz, *Quantum mechanics: non-relativistic theory*, vol. 3 of *Course of theoretical physics*. Pergamon Press, 3rd ed., 1980.
- [57] N. D. M. Neil W. Ashcroft, *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [58] J. C. Slater, “Wave functions in a periodic potential,” *Physical Review*, vol. 51, pp. 846–851, 1937.
- [59] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto, *Teoria quântica de moléculas e sólidos*. Livraria da Física, 2004.
- [60] C. Herring, “A new method for calculating wave functions in crystals,” *Physical Review*, vol. 57, pp. 1169–1177, 1940.
- [61] P. Schwerdtfeger, “The pseudopotential approximation in electronic structure theory,” *ChemPhysChem*, vol. 12, no. 17, pp. 3143–3155, 2011.
- [62] J. C. Phillips and L. Kleinman, “New method for calculating wave functions in crystals and molecules,” *Physical Review*, vol. 116, pp. 287–294, 1959.
- [63] D. J. Sing and L. Nordström, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*. Springer US, 2nd ed., 2006.
- [64] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 50, pp. 17953–17979, 1994.
- [65] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 43, pp. 1494–1497, 1979.
- [66] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892–7895, 1990.
- [67] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 59, pp. 1758–1775, 1999.
- [68] G. Kresse, M. Marsman, and J. Furthmüller, *VASP the GUIDE*. Disponível em: <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp.pdf>. Último acesso em 17 de outubro de 2017.

- [69] F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory*. Oxford University Press, 2004.
- [70] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457–484, 1927.
- [71] M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford University Press, 1954.
- [72] I. N. Levine, *Quantum chemistry*. Prentice-Hall, Inc, 5th ed., 2000.
- [73] P. W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*. Oxford, Clarendon Press, 1970.
- [74] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physics Review*, vol. 136, pp. B864–B871, 1964.
- [75] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physics Review*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [76] N. H. Morgon and K. Coutinho, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- [77] R. G. Parr and Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [78] S. Grimme, “Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.
- [79] S. R. Elliott, *The physics and chemistry of solids*. John Wiley & Sons, Inc., 7th ed., 1998.
- [80] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [81] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, 2nd ed., 2010.
- [82] D. Sherrington and W. Kohn, “Frequency-dependent dielectric function of a zero-gap semiconductor,” *Physical Review Letters*, vol. 21, pp. 153–156, 1968.
- [83] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, “Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology,” *Physical Review B*, vol. 73, p. 045112, 2006.
- [84] S. Gasiorowicz, *Quantum Physics*. Wiley, 3rd ed., 2003.
- [85] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [86] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, “Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 22, p. 224106, 2006.

- [87] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened coulomb potential,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, 2003.
- [88] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Erratum: “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)],” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 21, p. 219906, 2006.
- [89] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.
- [90] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, “Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations,” *Physical Review B*, vol. 49, pp. 16223–16233, 1994.
- [91] T. Björkman, A. Gulans, A. V. Krasheninnikov, and R. M. Nieminen, “van der waals bonding in layered compounds from advanced density-functional first-principles calculations,” *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 235502, 2012.
- [92] J. M. Gonzalez and I. I. Oleynik, “Layer-dependent properties of SnS₂ and SnSe₂ two-dimensional materials,” *Physical Review B*, vol. 94, p. 125443, 2016.
- [93] P. M. English, *Structural studies of titanyl and zirconyl sulphate hydrates*. PhD thesis, Curtin University of Technology, 2011.
- [94] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules*. Cambridge University Press, New York, 2006.
- [95] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566–569, 1980.
- [96] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048–5079, 1981.
- [97] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, “Correlation energy of an electron gas at high density,” *Physical Review*, vol. 106, pp. 364–368, 1957.
- [98] R. O. Jones and O. Gunnarsson, “The density functional formalism, its applications and prospects,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, pp. 689–746, 1989.
- [99] D. C. Langreth and M. J. Mehl, “Easily implementable nonlocal exchange-correlation energy functional,” *Physical Review Letters*, vol. 47, pp. 446–450, 1981.
- [100] A. D. Becke, “A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993.
- [101] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 22, pp. 9982–9985, 1996.