



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

**Estudo *ab initio* das Estruturas Janus
Hexagonal e *Puckered* Ortorrômbico do
Grupo IV-VI**

Acadêmico: Rafael Rodrigues Barbosa

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa

Maringá, 2 de maio de 2022



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

**Estudo *ab initio* das Estruturas Janus
Hexagonal e *Puckered* Ortorrômbo do
Grupo IV-VI**

Tese apresentada ao Departamento de 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 Doutor em Física

Acadêmico: Rafael Rodrigues Barbosa

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa

Maringá, 2 de maio de 2022

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

B238e

Barbosa, Rafael Rodrigues

Estudo ab initio das Estruturas Janus Hexagonal e Puckered Ortorrômbico do Grupo IV-VI / Rafael Rodrigues Barbosa. -- Maringá, PR, 2022.
131 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

1. Cálculos de Primeiros Princípios. 2. Teoria do Funcional da Densidade (DFT). 3. Aproximação de GW. 4. Equação de Bethe-Salpeter. 5. Materiais Bidimensionais. I. Sousa, José Eduardo Padilha de, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 530

Jane Lessa Monção - CRB 9/1173

RAFAEL RODRIGUES BARBOSA

Estudo *ab initio* das Estruturas Janus Hexagonal e *Puckered* Ortorrômbo do Grupo IV-VI

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

Aprovado em: Maringá, 23 de fevereiro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Renato Borges Pontes
Universidade Federal de Goiás – UFG

Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. Guilherme Maia Santos
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Sumário

| | |
|--|-----------|
| Agradecimentos | iv |
| Resumo | v |
| Abstract | vi |
| Introdução | 1 |
| 1 Fundamentação Teórica | 4 |
| 1.1 Teoria do Funcional da Densidade - DFT | 4 |
| 1.1.1 O Problema de Muitos Corpos | 4 |
| 1.1.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn | 6 |
| 1.1.3 Equações de Kohn-Sham | 7 |
| 1.1.4 O Funcional de Troca e Correlação E_{xc} | 8 |
| 1.1.5 Limitações da Teoria do Funcional da Densidade | 11 |
| 1.2 Estados Excitados | 11 |
| 1.2.1 Modelando Funções Dielétricas | 13 |
| 1.2.2 Aproximação GW | 14 |
| 1.2.3 Equação de Bethe-Salpeter | 20 |
| 2 Implementação Numérica | 24 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.1 | Ondas Planas (PW) | 24 |
| 2.2 | Equações KS no Espaço Recíproco | 26 |
| 2.2.1 | Pseudopotencial | 27 |
| 2.2.2 | Método das Ondas Aumentadas e Projetadas - PAW | 29 |
| 2.2.3 | Amostragem de Pontos k | 31 |
| 2.3 | Método GW | 31 |
| 2.3.1 | Aproximação <i>Plasmon-Pole</i> (PPA) | 32 |
| 2.3.2 | Quasipartículas | 33 |
| 2.3.3 | Interação de Coulomb truncada | 34 |
| 2.4 | Equação de Bethe Salpeter | 35 |
| 2.4.1 | Resolução da BSE através do método Lanczos-Haydock | 35 |
| 2.5 | Metodologia Computacional | 36 |
| 2.5.1 | Pacotes Computacionais | 36 |
| 2.6 | Detalhes Computacionais | 37 |
| 3 | Janus Hexagonal do Grupo IV-VI | 39 |
| 3.1 | Propriedades Estruturais | 39 |
| 3.2 | Propriedades Eletrônicas | 44 |
| 3.2.1 | Mobilidade Eletrônica | 49 |
| 3.2.2 | Fotocatálise | 51 |
| 3.3 | Propriedades Ópticas | 54 |
| 4 | <i>Puckered</i> Ortorrômbico do Grupo IV-VI | 62 |
| 4.1 | Propriedades Estruturais | 63 |
| 4.2 | Propriedades Eletrônicas | 64 |

| | | |
|--|--|------------|
| 4.2.1 | Mobilidade Eletrônica | 71 |
| 4.2.2 | Fotocatálise | 73 |
| 4.3 | Propriedades Ópticas | 74 |
| Conclusões | | 84 |
| A Testes de Convergência | | 86 |
| B Estruturas de Bandas Projetadas | | 87 |
| B.1 | Janus Hexagonal | 87 |
| B.2 | Ortorrômico grupo IV-VI | 88 |
| C Potencial de Deformação e Constante Elástica | | 92 |
| C.1 | Janus Hexagonal do Grupo IV-VI | 92 |
| C.2 | <i>Puckered</i> Ortorrômico do Grupo IV-VI | 94 |
| D MoS₂-2D | | 97 |
| E Estruturas de Bandas Grupo IV-VI com Excítons | | 103 |
| E.1 | Janus Hexagonal | 103 |
| E.2 | <i>Puckered</i> Ortorrômico | 105 |
| Referências Bibliográficas | | 107 |

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha parceira Maiara, pelo apoio incondicional durante o processo do desenvolvimento da minha tese.

Ao professor Padilha, pela orientação e incentivo, além de todo o suporte acadêmico e pessoal.

Aos meus colegas do grupo LTMS: Danilo, Gabriel, Dexter e Mikio. Por auxiliar na configuração das máquinas e fornecimento de scripts e programas.

Meus agradecimentos aos amigos e colegas da famosa sala de estudos do bloco G68: Arthur, Trautwein, Eduardo Astrath, Eduardo Volnistem, Dri, JV, Márcio e Adriel. Ao meu amigo Júlio da UFU. Obrigados à todos pelas várias conversas sobre Física e outros assuntos aleatórios.

Ao corpo docente do PFI e a responsável pela secretaria Mônica por sempre auxiliar nos processos burocráticos.

Aos professores Breno, Jusmar e Hatsumi por incentivar a prestar o exame de Doutorado.

A todos meus muito obrigado.

Resumo

Os materiais 2D apresentam a escala final mínima em espessura e exibem propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas bem distintas de suas contrapartes *bulk*: neste trabalho foram verificadas as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de duas estruturas formadas pelo grupo IV-VI (IV = C, Si, Ge, Sn; VI = O, S, Se, Te). Para realizações dos cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) foi utilizado a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT) baseada na aproximação GW de quasipartículas e equação de Bethe-Salpeter (BSE). A primeira estrutura estudada foi o Janus Hexagonal, onde foi possível observar grandes *gaps* de energia em sua estrutura de bandas, podendo ser classificados como semicondutores (WBG – *Wide Band Gap*), ou seja, semicondutores de *gap* grande. Uma característica notável dessa estrutura é a presença de éxcitons fortemente ligados, indicando que são termicamente estáveis à temperatura ambiente. A segunda estrutura estudada a *puckered* ortorrômbico. Similar ao fósforo preto, os materiais Ge-VI e Sn-VI têm sido o foco de pesquisas científicas, no entanto, são poucos estudos sobre C-VI e Si-VI. Os resultados indicaram uma forte anisotropia tanto estrutural quanto óptica, além de uma alta mobilidade eletrônica. Ambas estruturas mostraram-se promissoras para aplicações práticas no âmbito de dispositivos eletrônicos e ópticos. Os resultados apresentados podem ser relevantes como parâmetro para medições experimentais futuras, abrindo caminho para diversas aplicações.

Palavras chave: Janus. DFT. Aproximação GW. Equação de Bethe-Salpeter. Eletrônica. Optoeletrônica. Fotocatálise.

Abstract

Two-dimensional materials 2D present the minimum final scale in thickness and exhibit electronic, optical and mechanical properties quite distinct from their bulk counterparts: in this work were verified the structural, electronic and optical properties of two structures formed by the IV-VI group (IV = C, Si, Ge, Sn; VI = O, S, Se, Te). Density Functional Theory and Many-Body Perturbation Theory (MBPT) based on the GW quasiparticle approximation and the bether-salpeter equation (BSE) were used to perform the first-principles (*ab initio*) calculations. The first structure studied was the Hexagonal Janus, where it was possible to observe large energy gaps in its band structure, which can be classified as semiconductors (WBG – Wide Band Gap), i.e., large gap semiconductors. A notable feature of this structure is the presence of strongly bound excitons, indicating that they are thermally stable at room temperature. The second structure studied is the orthorhombic puckered. Similar to black phosphorus, the Ge-VI and Sn-VI have been the focus of scientific research, however, there are few studies on C-VI and Si-VI. The results indicated strong structural and optical anisotropy, as well as high electron mobility. Both structures showed promise for practical applications in the field of electronic and optical devices. The results presented here may be relevant as a parameter for future experimental measurements, broading possibilities for various applications.

Keywords: Janus, DFT. Approximation GW. Bethe-Salpeter Equation. Electronic. Optoelectronic. Photocatalysis.

Introdução

O isolamento bem sucedido do grafeno desencadeou um enorme interesse em materiais bidimensionais (2D) desde quando foi esfoliado mecanicamente a partir da sua forma *bulk* em 2004 [1]. A partir de então, estudos extensos revelaram propriedades interessantes desse material, como a ausência de um *gap* de energia, dotando o grafeno de uma condutividade muito alta [2]. O potencial do grafeno em eletrônica analógica de alta mobilidade eletrônica e sua insensibilidade de seu comportamento de transporte elétrico às variações de temperatura eleva sua importância para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos rápidos.

No entanto, essa ausência faz com que o grafeno não seja adequado para ser implementado em dispositivos optoeletrônicos [3]. Para suprir esse desafio, a família de materiais 2D cresceu incluindo metais (NbSe₂), semicondutores (MoS₂) e isolantes (hBN). Muitos desses materiais são estáveis em temperatura ambiente [4–6]. Devido à dimensionalidade reduzida, esses materiais 2D têm propriedades eletrônicas e ópticas únicas que não são encontradas em sua forma *bulk* e devem trazer novas aplicações em dispositivos eletrônicos, spintrônicos e optoeletrônicos. Uma adição recente à família de materiais 2D são as nanoestruturas de Janus. Nome de um Deus Romano de duas faces, o conceito de materiais Janus foi introduzido por P. G de Gennes [7], compreendendo múltiplas composições e funcionalidades. O termo Janus foi estendido para descrever materiais com diferentes propriedades em lados opostos. Sabe-se que existe uma grande potencialidade no desenvolvimento de novos sensores, atuadores e surfactantes, utilizando esse tipo de estrutura [8].

A família de cristais 2D está crescendo continuamente, tanto em termos de variedade quanto em número de materiais. É de interesse neste trabalho estudar uma recente classe de semicondutores 2D do grupo IV-VI (IV = C, Si, Ge, Sn; VI = O, S, Se, Te) que tem atraído atenção significativa devido às vantagens de baixo custo, abundância na natureza e características amigáveis ao meio ambiente, bem como propriedades físicas incomuns [9–11]. Em particular, se os átomos do grupo IV são acoplados com átomos de oxigênio (O), uma classe de óxidos 2D é criada. Tais óxidos mostram capacidades fascinantes e podem existir em várias redes cristalinas e unidades de fórmula [12–14]. Por

exemplo, a sílica hexagonal 2D (SiO_2), que é um semicondutor de banda larga (*Wide Band Gap*) ajustável por campo elétrico externo, tem aplicação potencial em eletrônica [14–16].

Além disso, a família de semicondutores monocalcogenetos do grupo IV (grupo VI = S, Se e Te) apresenta propriedades promissoras para o desenvolvimento de uma nova geração de sensores, baterias de íons, piezoelétricos, optoeletrônicos, fotovoltaicos e dispositivos termoelétricos [9, 11, 17–21]. Eles podem ser sintetizados usando rotas mais baratas, como soluções coloidais, e têm lacunas de banda em uma faixa adequada para aplicações fotovoltaicas. Além disso, eles são abundantes na natureza, baixa toxicidade, ambientalmente corretos e quimicamente estáveis [9, 22].

A maioria das investigações sobre o grupo IV-VI 2D considera apenas a estrutura ortorrômbica em camadas enrugadas (*puckered*) do Ge-VI e Sn-VI, essas estruturas apresentam a mesma característica anisotrópica do fósforo negro. Os cristais de GeS e GeSe são estáveis e são promissores para a fabricação de uma ampla variedade de dispositivos, como células solares [23], transistores de efeito de campo para aplicações de comutação de energia ultrabaixa [24], fotocatalisadores para separação da água [10] e dispositivos piezoelétricos [25].

No entanto, novas fases são possíveis e trazem boas perspectivas para o futuro desta classe de material 2D emergente [16, 26–28]. Assim, muito esforço ainda precisa ser feito para fornecer um entendimento profundo das novas propriedades físicas e químicas que podem emergir desses materiais, como as propriedades eletrônicas e ópticas desses sistemas.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT) foram adotadas para verificar as propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais Janus Hexagonal e *puckered* ortorrômbico, do grupo IV-VI. DFT é uma teoria de estado fundamental *ab initio* amplamente usada que permite calcular exatamente a densidade eletrônica e a energia total sem um parâmetro experimental. No entanto, a DFT não consegue acessar estados excitados com exatidão. Como resultado, a MBPT é hoje uma alternativa preferida à DFT para esse fim, pois baseia-se no tratamento preciso dos efeitos de correlação por meio do formalismo das funções de Green com aproximação GW e resolução da equação de Bethe-Salpeter.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT) baseada na aproximação GW de quasipartículas são alicerces para as simulações computacionais deste trabalho, a qual é tratada como fundamentação teórica no capítulo 1.

No capítulo 2, há uma tentativa de pormenorizar o tratamento numérico por meio de técnicas computacionais, ou seja, é necessário buscar uma solução numérica para as

equações de Kohn-Sham (KS) que é a chave para acessar os estados fundamentais do sistema. Partindo do estado fundamental, o desafio se torna resolver o operador de auto energia, em outros termos, buscar construir uma aproximação de quasipartícula (QP). Por fim, resolver a equação de Bethe-Salpeter para compreender a interação entre o elétron e o buraco, ou seja, reescrever o problema hamiltoniano H^{2p} efetivo. Para conseguir descrever as propriedades dos materiais aqui estudados, o uso de pacotes computacionais para simulação é indispensável. No final do capítulo 2, há uma descrição sintetizada dos *softwares*, bem como os detalhes computacionais, ou seja, os parâmetros de otimização utilizados nos cálculos numéricos com suas devidas aproximações.

No capítulo 3 são apresentados os resultados e discussões das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do grupo IV-VI do Janus Hexagonal. Todos os materiais estáveis do grupo IV-VI apresentam *gap* eletrônico indireto, na faixa de 2,56 - 4,22 eV (GW ou $G_0 W_0$) na aproximação *one-shot*. Por exibir um *gap* com essas características, pode-se classificar tais materiais como semicondutores WBG (*Wide Band Gap*), ou seja, semicondutores de *gap* grande. É de conhecimento geral que as excitações eletrônicas constituem um parâmetro importante para desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, e há poucos estudos relacionados às propriedades ópticas do sistema Janus Hexagonal do grupo IV-VI. Aqui os resultados estudados mostram que as correlações elétron-buraco modificam dramaticamente o perfil do espectro óptico, evidenciando uma forte interação entre elétron-buraco.

No capítulo 4, para compreender melhor o sistema *puckered* ortorrômbico, a maioria dos estudos focam Ge-VI e Sn-VI, no entanto não analisam de maneira aprofundada o sistema C-VI e Si-VI. Por exemplo, sabe-se que o SnSe 2D foi recentemente sintetizado [29], e espera-se que haja uma potencial aplicabilidade em dispositivos optoeletrônicos. Verificou-se também que o GeS e GeSe podem ser sintetizados com sucesso por um método simples baseado em solução ou rota simples [30]. Uma das propostas é analisar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do C-VI e Si-VI, além das estruturas conhecidas na bibliografia. No último capítulo estão expostas as considerações finais e algumas conclusões.

Capítulo 1

Fundamentação Teórica

1.1 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

1.1.1 O Problema de Muitos Corpos

Para resolver problemas de muitos corpos na mecânica quântica, podemos usar a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano total não relativístico, pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mu}^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{|\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}|} - e^2 \sum_{\mu=1}^M \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\mu}}{|\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{r}_i|} - \sum_{\mu=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.2)$$

sendo $\mathbf{R}_{\mu,\nu}$ representa as coordenadas do núcleos, $\mathbf{r}_{i,j}$ as coordenadas eletrônicas. M e m são as massas dos núcleos e dos elétrons respectivamente. A carga nuclear é representada por Z e dos elétrons e . O primeiro termo da esquerda para direita é a energia cinética nuclear (\hat{T}_I), o próximo termo é a energia potencial coulombiana de repulsão entre os núcleos (\hat{V}_{II}), o terceiro termo é a interação coulombiana de atração entre elétron e núcleo (\hat{V}_{eI}), o quarto termo é a energia cinética eletrônica (\hat{T}_e) e por último a energia potencial coulombiana de repulsão entre os elétrons (\hat{V}_{ee}).

Temos $3(M+m)$ graus de liberdade acoplados em um problema de muitos corpos (impossível resolver analiticamente). Utilizamos os símbolo M para os núcleos e m para elétrons. Para tentarmos alguma solução, simplificações precisam ser realizadas. Uma primeira tentativa e que constitui um dos primeiros passos para resolução de 1.2 é a aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação nos permite resolver duas equações

com 3M e 3m graus de liberdade e será discutida na seção seguinte.

Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação Born-Oppenheimer consiste em desacoplar os graus de liberdade dos elétrons e núcleos [31]. Podemos reescrever a equação 1.2 em termos de operador:

$$\widehat{H}\Phi(\mathbf{R}_\mu)\psi_{\mathbf{R}}^l = (\widehat{T}_I + \widehat{V}_{II} + \widehat{V}_{eI} + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee})\Phi(\mathbf{R}_\mu)\psi_{\mathbf{R}}^l = E\Phi(\mathbf{R}_\mu)\psi_{\mathbf{R}}^l \quad (1.3)$$

considerando a diferença entre massas dos núcleos e dos elétrons, sendo que os núcleos são mais pesados que os elétrons, é razoável supor que o movimento dos núcleos, em geral, não afeta o estado dos elétrons. Ou, em outras palavras, quando há mudança de posição dos núcleos, a densidade eletrônica se reajusta quase instantaneamente ou adiabaticamente. Utilizar esta aproximação basicamente significa que ignoraremos a ação do operador energia cinética dos núcleos na função de onda dos elétrons. Assim sendo, não faremos correções em $\psi_{\mathbf{R}}^l$ devido ao movimento dos núcleos. Como consequência, o termo de energia cinética do núcleo pode ser desprezado e o termo de interação elétron-núcleo pode ser tratado como constante. Podemos reescrever a equação 1.3 apenas como:

$$\underbrace{(\widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{eI})}_{\widehat{H}_{ele}}\psi_{\mathbf{R}}^{(l)} = E_{\mathbf{R}}^{(l)}\psi_{\mathbf{R}}^{(l)} \quad (1.4)$$

o operador \widehat{H}_{ele} é denominado de hamiltoniano eletrônico e $[\widehat{H}_{ele}, \mathbf{R}] = 0$. Na equação 1.4 temos os estados eletrônicos desacopladas do movimento nuclear e a função de onda $\psi_{\mathbf{R}}^l$ bem como o autovalor $E_{\mathbf{R}}^{(l)}$ de energia dependem parametricamente das coordenadas eletrônicas. Considerando a argumentação que o operador de energia cinética dos elétrons \widehat{T}_e têm efeito desprezível sobre as coordenadas nucleares a equação 1.3, pode ser reescrita como:

$$(\widehat{T}_I + \widehat{V}_{II} + E_{\mathbf{R}}^{(l)})\Phi(\mathbf{R}_\mu)\psi_{\mathbf{R}}^{(l)} = E\Phi(\mathbf{R}_\mu)\psi_{\mathbf{R}}^{(l)} \quad (1.5)$$

Admitimos que:

$$\widehat{T}_I(\Phi(\mathbf{R}_\mu)\psi_{\mathbf{R}}^{(l)}) \simeq \psi_{\mathbf{R}}^{(l)}(\widehat{T}_I\Phi(\mathbf{R}_\mu)) \quad (1.6)$$

Na equação 1.6 não são feitas correções na função de onda eletrônica devido ao movimento dos núcleos, assim admitimos que os movimentos dos núcleos não causam transições eletrônicas. Após a aproximação Born-Oppenheimer obtemos:

$$(\widehat{T}_I + \widehat{V}_{II} + E_{\mathbf{R}}^{(l)})\Phi(\mathbf{R}_\mu) = E\Phi(\mathbf{R}_\mu) \quad (1.7)$$

onde a dependência eletrônica está embutida em $E_{\mathbf{R}}$. Os termos $\widehat{V}_{II} + E_{\mathbf{R}}$ definem o potencial efetivo de interação entre os núcleos. Mesmo com a aproximação Born-Oppenheimer, resolver esta equação ainda é lidar com um problema de muitos corpos interagentes com $3n$ graus de liberdade, extremamente complexo. Na próxima seção iremos discutir o método que pode resolver esse problema de muitos corpos.

1.1.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Uma alternativa para resolver o problema é tentar descrever o sistema de muitos elétrons com base na densidade eletrônica, em vez dos métodos que se baseiam na função de onda como por exemplo Hartree-Fock.

Na década de 20, o modelo de Thomas-Fermi foi desenvolvido independentemente por Llewellyn Thomas [32] e Enrico Fermi [33], esse modelo foi o primeiro a tentar descrever sistemas de muitos elétrons com base na densidade eletrônica, apesar de haver certas inconsistências, serviu como base conceitual uma vez que assume a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ como variável fundamental.

Partindo desse pressuposto a equação 1.4, uma função de onda de $3n$ variáveis (desconsiderando o grau de liberdade de spin), ψ , pode ser obtido utilizando a densidade eletrônica. A energia do estado fundamental de um sistema de muitos corpos fica dada por:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= \langle \psi | \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{eI} | \psi \rangle = \langle \psi | \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \widehat{V}_{eI} | \psi \rangle = \\ &= F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r}) V_{eI}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.8)$$

O termo $F[n(\mathbf{r})]$ da equação 1.8 é denominado de funcional universal e sua forma funcional em termos da densidade não é conhecida, entretanto é válido para qualquer sistema de n elétrons. Essas observações se deve ao trabalho de Hohenberg e Kohn (HK) [34] e têm como pilar dois teoremas:

Teorema 1 - *Para qualquer sistema de partículas interagentes, em um potencial externo $V(\mathbf{r})$, a densidade eletrônica do estado fundamental, $n(\mathbf{r})$, determina univocamente o potencial $V(\mathbf{r})$ a menos de uma constante aditiva.*

Teorema 2 - *A energia do estado fundamental $E[n(\mathbf{r})]$ é mínima para a densidade $n(\mathbf{r})$ exata. Neste caso, $E[n(\mathbf{r})] < E[\tilde{n}(\mathbf{r})]$, para qualquer $\tilde{n}(\mathbf{r}) \neq n(\mathbf{r})$.*

A partir dos teoremas de HK podemos escrever o valor esperado do Hamiltoniano no estado fundamental como:

$$E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = E[n(\mathbf{r})] \quad (1.9)$$

É importante ressaltar que a energia do estado fundamental é a energia mais baixa possível do sistema. Ou seja os teoremas HK não são válidos para um sistema quântico genérico.

1.1.3 Equações de Kohn-Sham

Só com os teoremas HK não é possível encontrar E_0 . Kohn-Sham(KS) [35] desenvolveram um método para calcular a densidade eletrônica. A ideia foi mapear o sistema de elétrons interagentes em um sistema não-interagente, cuja densidade do estado fundamental, $n(\mathbf{r})$, é a mesma obtida para o sistema de muitos corpos. Como vemos a equação 1.10, a densidade de estado fundamental do sistema auxiliar é dada por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.10)$$

$\psi_i(\mathbf{r})$ são os orbitais de um elétron de KS, solução da equação:

$$\widehat{H}_{KS}\psi_i\mathbf{r} = \epsilon_i\psi_i\mathbf{r} \implies -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})\right)\psi_i\mathbf{r} = \epsilon_i\psi_i\mathbf{r}, \quad (1.11)$$

sendo ϵ_i são os autovalores de energia e m é a massa do elétron. Os orbitais de KS formam um conjunto completo e ortonormal $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, os teoremas de HK são relevantes uma vez que garantem que, para a densidade de estado fundamental, o potencial $V_{KS}(\mathbf{r})$ é determinado. Assim, na formulação de KS, reescrevemos a equação 1.8:

$$E_{KS}[n(\mathbf{r})] = E[n(\mathbf{r})] = \underbrace{T_e[n(\mathbf{r})] + \underbrace{E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]}_{V_{ee}}}_{F[n(\mathbf{r})]} + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d(\mathbf{r}). \quad (1.12)$$

O primeiro termo representa a energia cinética do sistema de elétron não interagentes de KS, explicitamente:

$$T_e[n(\mathbf{r})] = T_e[\psi_i[n]] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \int \psi_i \nabla^2 \psi_i d(\mathbf{r}). \quad (1.13)$$

A energia de interação entre os elétrons foi dividida em duas partes distintas: E_H e E_{xc} . E_H está relacionada à interação coulombiana clássica da densidade das cargas denominado como potencial de Hartree:

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.14)$$

O terceiro termo, E_{xc} , contém as diferenças ($T - T_e$) e ($V_{ee} - V_H$). Temos a correlação cinética e a contribuição da troca e da correlação que deve ser adicionada ao potencial

de Hartree pois temos que considerar o fato de que a presença de um elétron em \mathbf{r} reduz a probabilidade de encontrarmos um segundo elétron na posição \mathbf{r}' nas vizinhanças de \mathbf{r} . A energia de troca, relacionada ao princípio de Pauli, poderia ser calculada exatamente (apesar da inviabilidade no caso da DFT), mas a correlação não. O quarto termo V_{ext} é a soma de V_{II} e V_{eI} .

Lembrando-se de que o potencial que assegura que a densidade de estado fundamental do sistema auxiliar coincide com a densidade de estado fundamental do sistema real, podemos diante dessa análise determinar este potencial através da minimização do funcional de KS na equação 1.12, usando o princípio variacional [36,37]. Obtemos assim,

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}[n(\mathbf{r})] + V_{ext}(\mathbf{r}), \quad (1.15)$$

sendo que

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.16)$$

e

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.17)$$

Uma vez que a equação 1.11 não é linear, esta deve ser resolvida de forma autoconsistente (SCF - Self-Consistent Field), conforme detalhado no fluxograma 1.1. Iniciamos com um chute inicial para a densidade, em seguida calculamos V_{KS} o potencial efetivo, substituímos o resultado na equação de partículas independentes. A partir dos orbitais $\psi_k(\mathbf{r})$ recalculamos a densidade, comparando-a com o valor inicialmente escolhido. Assim, prossegue-se sucessivamente até conseguir atingir o critério de convergência previamente estabelecido.

Das discussões anteriores, fica claro que uma vez conhecida a forma exata para o funcional E_{xc} , a energia do problema de muitos corpos seria exatamente determinada. Na prática, no entanto, há necessidade de aproximarmos o funcional E_{xc} , como veremos na seção seguinte.

1.1.4 O Funcional de Troca e Correlação E_{xc}

Não sabemos escrever o termo de troca e correlação que deve necessariamente ser aproximado. De fato, existem várias aproximações para E_{xc} , entretanto a aproximação mais simples e amplamente utilizada nas implementações da DFT é a Aproximação da Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*), proposta feita em 1964 por Hohenberg e Kohn [34]. Esta aproximação consiste em admitir que a densidade varia lentamente nas proximidades de \mathbf{r} e tratar o gás de elétrons não homogêneo como localmente

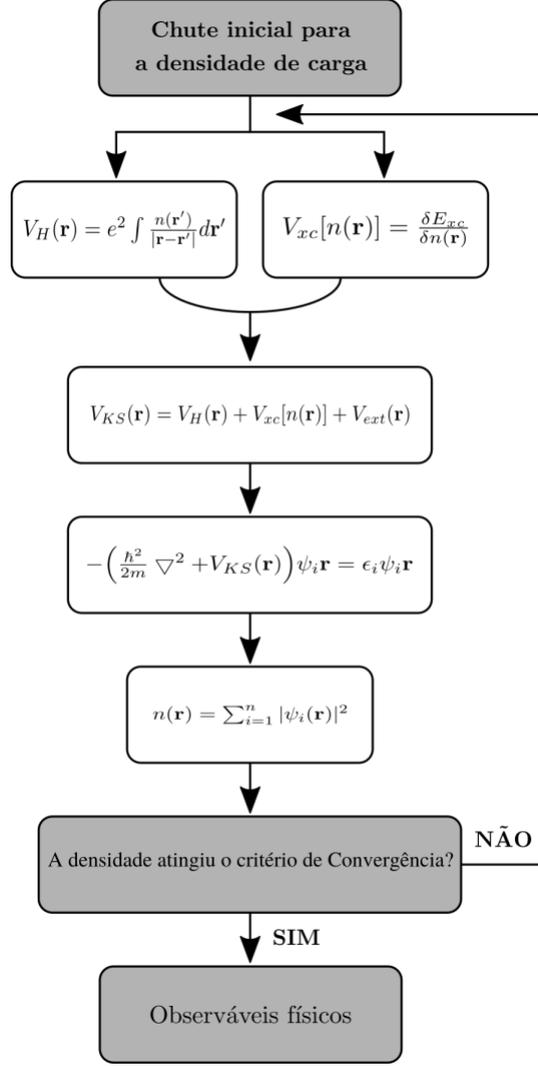


Figura 1.1: Fluxograma para resolver equação 1.11.

homogêneo. Assim, temos que:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) \left(\epsilon_x^{LDA}(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{LDA}(n(\mathbf{r})) \right) d\mathbf{r}. \quad (1.18)$$

Onde $E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétron homogêneo. O termo $E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ não é conhecido exatamente, mas é obtido com precisão dos cálculos de Monte Carlo Quântico de Cerpley e Alder (CP) [38] que fornece uma expressão para a densidade de partículas de um sistema homogêneo como aproximação para a densidade de um sistema não homogêneo, ou seja, $\tilde{n}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$. Apesar da simplicidade, a aproximação da densidade local fez história fornecendo bons resultados para muitos sistemas não homogêneos. O segundo passo em direção ao aprimoramento dos funcionais E_{xc} nos leva ao conceito de aproximação generalizada de gradientes, ou GGA, a equação

1.18, pode ser reescrita assim:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))F_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)d\mathbf{r}, \quad (1.19)$$

Onde a função $F_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)$ denominado ($V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$). “*enhancement factor*”), onde introduz $|\nabla n(\mathbf{r})|$ como ingrediente adicional à aproximação local. O intuito é expandir a densidade em série de potências, mas não necessariamente ordem a ordem. Procedimento adotado na aproximação GGA. Existem diversas implementações, as mais utilizadas são baseados nos trabalhos de Perdew [39], Beck [40], PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [41] e a PW-91 [42]. Comparativamente à LDA, podemos afirmar que os funcionais GGA fornecem maior precisão nos valores de energias atômicas e energias de ligação. Por exemplo, destacamos a melhora na descrição das ligações de hidrogênio (que são preditas serem “mais ligadas” pelo funcional local).

Vale ressaltar que o LDA é um funcional bem sucedido na descrição das propriedades semicondutoras, contudo, deve-se notar que, tanto funcionais do tipo LDAs ou GGAs apresentam deficiências formais que podem ser mapeadas a uma série de falhas como, por exemplo, na subestimação do *gap* de energias, tratamento de sistemas fortemente correlacionados, na dissociação molecular, na transferência de carga, e outros [43, 44]. A estratégia é de, muitas vezes, realizar o mesmo cálculo utilizando uma e outra aproximação (LDA e GGA) para comparação de resultados.

No entanto, existem funcionais híbridos que têm a vantagem de aumentar o *gap* em comparação com os funcionais locais convencionais como LDA e GGA. Os funcionais híbridos têm sido aplicados com sucesso para descrever as propriedades eletrônicas e estruturais de um grande número de materiais [45]. A eficiência do funcional híbrido está relacionada à uma mistura do termo de troca de Hartree-Fock (HF) com a troca local ou semilocal, essa é basicamente a metodologia do funcional Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [46]. Em 2006 foi apresentada uma nova versão do funcional em que os parâmetros foram otimizados para fornecer melhores resultados em termos de potenciais de ionização e afinidade eletrônica como também a entalpia de formação, mantendo-se uma boa precisão para as constantes de rede e *gap* de energia em sólidos, essa nova versão se chama HSE06 [47]. A expressão para a energia de troca e correlação é dada por:

$$E_{xc}^{HSE} = \frac{1}{4}E_x^{SR}(\mu) + \frac{3}{4}E^{PBE,SR}(\mu) + E_x^{PBE,LR} + E_c^{PBE}. \quad (1.20)$$

Observam-se as contribuições de curto alcance (SR) e de longo alcance (LR), a contribuição SR é apenas nos termos de troca, e a correlação é representada pelo DFT-PBE. O parâmetro que define o range de separação é μ [46]. Além de corrigir os *gaps* em sólidos semicondutores e isolantes, demanda um esforço computacional menor em

comparação com cálculos de teoria da perturbação como o GW, no entanto existe algumas limitações no que tange os materiais bidimensionais.

1.1.5 Limitações da Teoria do Funcional da Densidade

A equação de Kohn-Sham pode ser usada para determinar com precisão as propriedades do estado fundamental, tais como distribuição de densidade de carga, energia total, forças atômicas que estão em excelente concordância com experimentos. No entanto, a equação de Kohn-Sham é inadequada para prever o *gap* de semicondutores, que é uma propriedade de quasipartículas [48]. A equação de Kohn-Sham também não pode ser usada para estudar efeitos excitônicos das propriedades ópticas, que é uma excitação de dois corpos. Em geral, a DFT não acessa de maneira precisa os estados excitados. Para capturar com precisão a natureza dos estados de quasipartículas e efeitos excitônicos, é essencial incorporar a teoria das perturbações de muitos corpos [49], conforme apresentado nas seções seguintes.

1.2 Estados Excitados

Existem dois tipos de excitações a do tipo fermiônica e bosônica: a fermiônica, apresenta uma massa efetiva diferente e uma vida útil finita. O segundo tipo (bosônica) de excitação se refere como uma excitação coletiva. Essas excitações podem ser consideradas quasipartículas bosônicas ou fermiônicas emergentes de uma perturbação no estado fundamental e são descritas como uma teoria de campos conhecida como teoria da perturbação de muitos corpos (MBPT) [50].

Os *band gaps* são medidos experimentalmente por espectroscopia de fotoelétrons [51]. A Figura 1.2 ilustra bem como é processo.

Na fotoemissão direta, um fóton com energia $\hbar\omega$ colide com um material e ejeta um elétron, cuja a energia cinética E_K é mensurada. A energia de ligação ϵ do elétron é dada pela diferença entre $E_K - \hbar\omega$. Essa energia está fortemente correlacionada por meio da interação de Coulomb, e a ejeção de um elétron é sempre um processo de muitos corpos. Em sentido geral ϵ_i é a diferença entre $E_0^N - E_i^{N-1}$ entre a energia total E_0^N de N -partículas no estado fundamental Ψ_0^N e a energia E_i^{N-1} de $(N-1)$ -partículas no estado Ψ_i^{N-1} que permanece depois da emissão. Na fotoemissão inversa os elétrons são ejetados da amostra, e a energia do fóton é medida. O número de elétrons do sistema aumenta de N para $N+1$, e podemos identificar $E_K - \hbar\omega$ com a diferença de energia $\epsilon_i = E_i^{N+1} - E_0^N$ de um sistema de muitos elétrons.

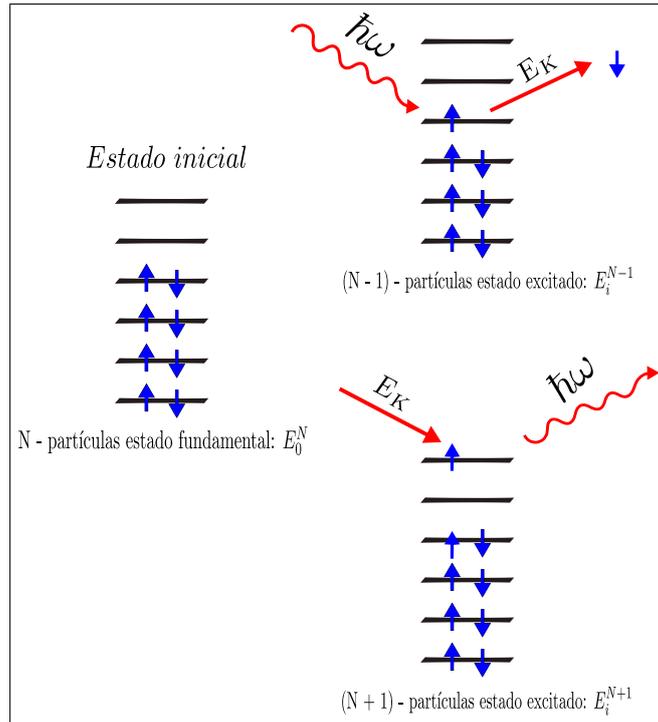


Figura 1.2: Ilustração esquemática da espectroscopia de fotoelétrons direta e inversa, em ambos os processos o número de partículas muda. Essa diferença medida $E_K - \hbar\omega$ corresponde a fotoemissão direta $\epsilon_i = E_0^N - E_i^{N-1}$ e indireta é $\epsilon_i = E_i^{N+1} - E_0^N$. Adaptado de [52].

Os elétrons em um sistema de muitos elétrons são correlacionados pela forte interação coulombiana, ou seja, o movimento de um elétron depende do movimento de todos os outros elétrons. Quando um elétron é ejetado cria um buraco que se comporta junto com ele como uma única entidade, que é chamada de quasipartícula, pode ser melhor entendido analisando a Figura 1.3.

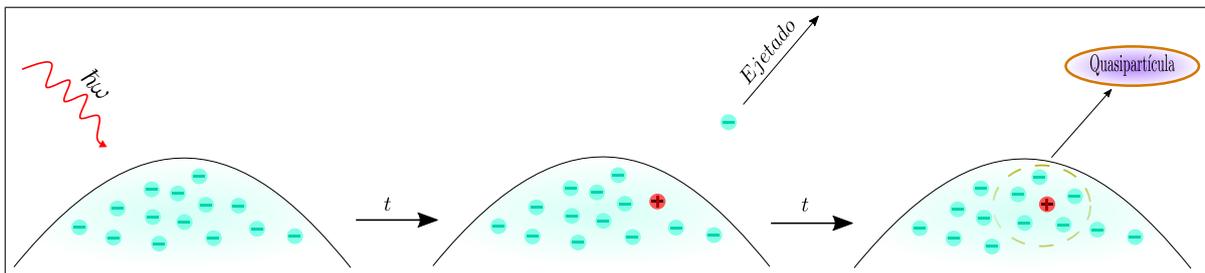


Figura 1.3: Representação esquemática de formação de uma quasipartícula.

A interação efetiva entre as quasipartículas é consideravelmente mais fraca (W) do qIn other words, the transformation operator is completely defined using the smooth and non-smooth partial waves and the projector functions. In terms of the wavefunction:ue a interação de Coulomb entre os elétrons, veja a Figura 1.4, portanto não é errado dizer que as quasipartículas possam ser consideradas aproximadamente independentes, o que

finalmente justifica o sucesso das teorias de campo médio.

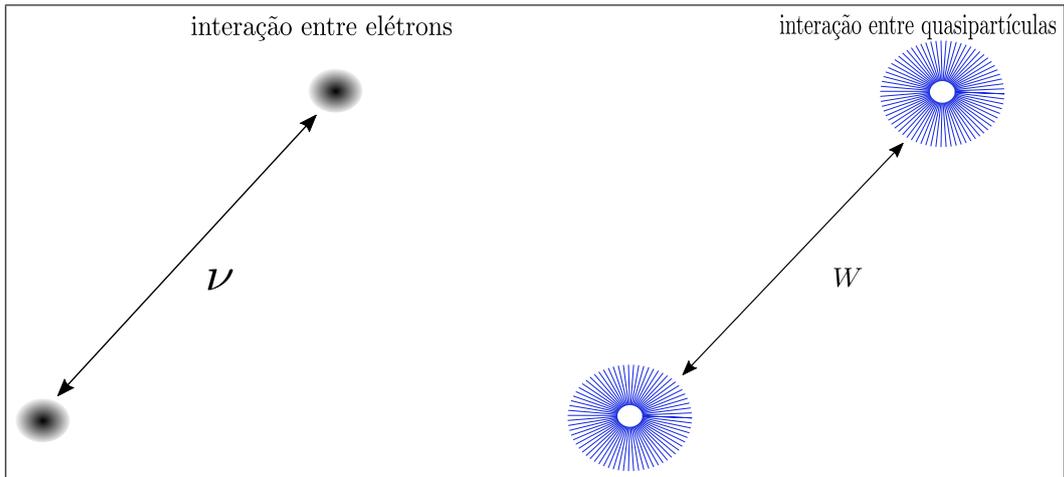


Figura 1.4: A Figura representa W que é um potencial de curto alcance (interação fraca), ν é um potencial de longo alcance (interação forte).

1.2.1 Modelando Funções Dielétricas

A essência para entender os estados excitados é a interação de Coulomb (W), pois reflete quão fortemente os elétrons estão correlacionados. Podemos representar W como:

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int d\mathbf{r}'' \epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \nu(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \quad (1.21)$$

onde ν é a interação de Coulomb sem blindagem e ϵ^{-1} é o inverso da função dielétrica, onde:

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \equiv \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}'' \nu(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \chi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega). \quad (1.22)$$

É importante modelar com precisão a função dielétrica antes que ela seja finalmente conectada ao cálculo de estado excitado [53]. A função dielétrica pode ser expressa em termos de polarizabilidade χ [54]. Nota-se que as equações acima assumem uma forma muito simples no caso de um gás de elétrons homogêneo, desde que χ dependa somente da distância $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, pode-se então aplicar a transformada de Fourier nas Equações 1.21, 1.22, assim:

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)} = 1 + \nu \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad (1.23)$$

A polarizabilidade χ é uma medida de quão forte um sistema de elétrons é polarizado na presença de um campo elétrico, e pode ser escrita como uma convolução de duas funções de Green e formuladas com aproximação de fase aleatória (RPA)¹. Isso será explorado nas próximas sessões.

1.2.2 Aproximação GW

A função de Green de partícula única é um dos ingredientes mais básicos na Teoria de Perturbação de Muitos Corpos. Por isso nesse caso considera-se verificar a excitação de uma única quasipartícula adicionada ao estado fundamental. Para descrever essas quasipartículas usaremos o formalismo das funções de Green.

A probabilidade de encontrar uma partícula na posição \mathbf{r} no tempo t , depois de adicionar uma partícula na posição \mathbf{r}' e no tempo t' , é descrita como uma função de Green de partícula única (ou um propagador) a temperatura zero:

$$G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{-i}{\hbar} \langle \Psi_0^N | \tau[\hat{\psi}(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t')] | \Psi_0^N \rangle \quad (1.24)$$

Onde $\hat{\psi}(\mathbf{r}, t)$ e $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t)$ são operadores da segunda-quantização para aniquilar ou criar uma partícula no tempo t e posição \mathbf{r} ; $|\Psi_0^N\rangle$ é o estado fundamental de muitos corpos para N partículas, e τ é o operador de ordenação temporal, que ordena os operadores da esquerda para direita (menor para maior).

Lembre que a função de onda $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \dots)$ representa a amplitude de probabilidade para encontrar um elétron em \mathbf{r} , outro em \mathbf{r}' , assim por diante. O processo descrito pode ser interpretado como a amplitude de probabilidade de encontrar um elétron adicional em $\mathbf{r}t$, ou seja, um elétron adicional ao estado fundamental de N -elétrons.

Assim:

$$t \geq t' \Rightarrow i\hbar G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \langle \Psi_0^N | \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t') | \Psi_0^N \rangle \quad (1.25)$$

$$t < t' \Rightarrow i\hbar G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = - \langle \Psi_0^N | \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t') | \Psi_0^N \rangle \quad (1.26)$$

Em termos de densidade eletrônica $n(\mathbf{r}, t)$ a função de Green pode ser escrita:

$$n(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi_0^N | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) | \Psi_0^N \rangle = i\hbar G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}t + \eta) \quad (1.27)$$

¹Random Phase Approximation - Aproximação de Fase Aleatória

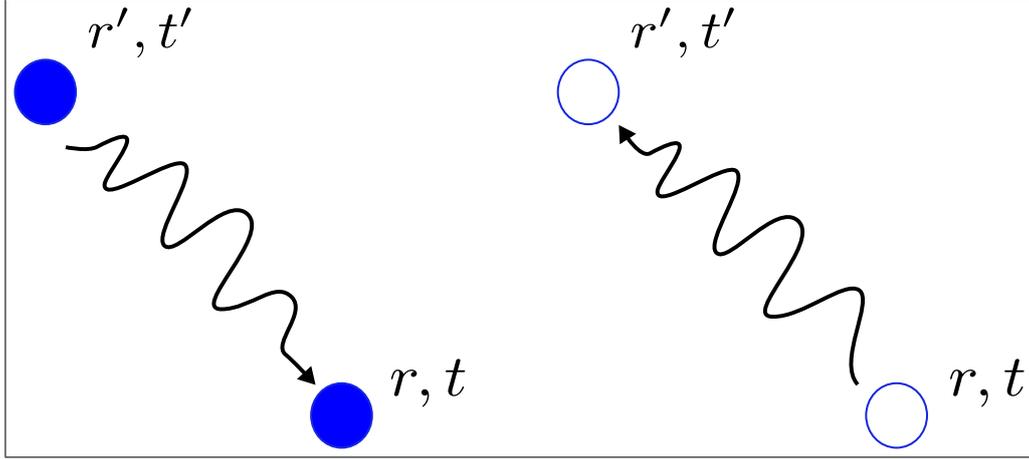


Figura 1.5: (a) Amplitude de probabilidade de um elétron criado em (r', t') se propague até (r, t) , (b) Amplitude de probabilidade de encontrar um buraco em (r', t') se retirar um elétron em (r, t) .

Sendo η um número infinitesimal positivo, e tem como intuito impor a ordem correta dos operadores de campo, sua unidade é o tempo. Vamos considerar a função de Green de ordenação temporal $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \zeta)$ para um sistema estacionário com $\zeta = t - t'$. Se inserirmos uma relação de completude $\sum_j |\Psi_j^{N\pm 1}\rangle \langle \Psi_j^{N\pm 1}| = 1$ entre dois operadores de campo na Eq 1.24, onde $\{|\Psi_j^{N\pm 1}\rangle\}$ são um conjunto de autoestados de um Hamiltoniano de muito corpos com $(N \pm 1)$ elétrons, temos as seguintes definições:

$$f_j = \langle \Psi_j^{N-1} | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi_0^N \rangle \quad (1.28)$$

$$g_j = \langle \Psi_j^N | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi_j^{N+1} \rangle \quad (1.29)$$

As energias associadas:

$$\epsilon_j^{N-1} = E_0^N - E_j^{N-1} \quad (1.30)$$

$$\epsilon_j^{N+1} = E_j^{N+1} - E_0^N \quad (1.31)$$

e obtemos:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \zeta) = -\frac{i}{\hbar} \theta(\zeta) \sum_j e^{i\epsilon_j^{N+1} \frac{\zeta}{\hbar}} g_j(\mathbf{r}) g_j^*(\mathbf{r}') + \frac{i}{\hbar} \theta(\zeta) \sum_j e^{i\epsilon_j^{N-1} \frac{\zeta}{\hbar}} f_j(\mathbf{r}) f_j^*(\mathbf{r}') \quad (1.32)$$

A somatória abrange tanto o estado fundamental como todos os estados excitados de $(N - 1)$ $(N + 1)$ partículas do sistema. A expressão (Eq. 1.32) pode ser interpretada como um estado após ser adicionado um elétron ($\zeta > 0$) e é representado como uma combinação linear dos estados excitados. Analogamente, quando um elétron é retirado ($\zeta < 0$) podemos ter a mesma interpretação. Como resultado, a função de Green contém o espectro de excitação completa de $N \pm 1$ -partículas do sistema.

Utilizando a transformada de Fourier em relação a ζ na equação 1.32, temos finalmente a representação de Lehmann para a função de Green:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_j \frac{g_j(\mathbf{r}) g_j^*(\mathbf{r}')}{\omega - \epsilon_j^{N+1} + i\eta} + \sum_j \frac{f_j(\mathbf{r}) f_j^*(\mathbf{r}')}{\omega - \epsilon_j^{N-1} - i\eta} \quad (1.33)$$

Pode-se definir uma energia ϵ_j para adicionar (subtrair) um elétron de um sistema de N - elétrons de modo que o estado final seja $N + 1$ $(N - 1)$ elétrons. No caso de um sistema não interagente (ou campo-médio), $g_j(\mathbf{r})$ é simplesmente desocupado e $f_j(\mathbf{r})$ ocupado.

Como não sabemos os autoestados de um sistema interagente, vamos começar considerando uma função de Green associada com um sistema não-interagente. Podemos escrever os termos como um estado do campo médio [55] .

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_j \frac{\phi_j(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}')}{\omega - \epsilon_j^{MF} \pm i\eta} \quad (1.34)$$

onde $\phi_j(\mathbf{r})$ e ϵ_j^{MF} são orbitais e autovalores de campo médio, η é positivo ou negativo dependendo se está acima ou abaixo da energia de Fermi. As interações elétron-elétron podem ser incluídas como uma perturbação num sistema não interagente. Perturbar o campo médio nos dá uma equação de Dyson para a função de Green de uma única partícula interagindo. A derivação da equação de Dyson é bastante complicada e consiste em um grande número de etapas e teoremas, essa equação pode ser alcançada classificando as várias contribuições em diagramas arbitrários de Feynman (ver Figura 1.6). As linhas duplas denotam G e a linha simples G_0 .

A auto energia (Σ) é a soma de um número infinito de diagramas distintos a nova estrutura é vista na Figura 1.6 assume a forma mostrada na Figura 1.7

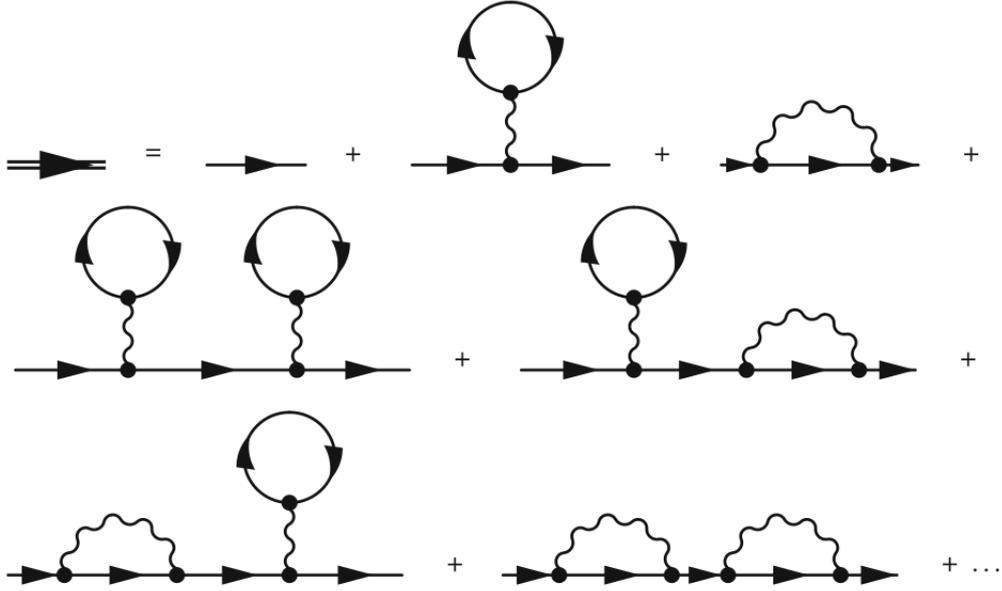


Figura 1.6: A função de Green expandida em termos de diagramas. A expressão analítica dos primeiros termos topologicamente não triviais na sequência: $-i\hbar G_0(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_1, t_1) i\hbar G_0(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_2, t_1) i\hbar G_0(\mathbf{r}_2, t_1; \mathbf{r}', t')$ e $+i\hbar G_0(\mathbf{r}_2, t_1; \mathbf{r}_1, t_1) i\hbar G_0(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_2, t_1) i\hbar G_0(\mathbf{r}_2, t_1; \mathbf{r}', t')$ [56].



Figura 1.7: Diagrama de Feynman mostrando a estrutura geral de G .

A expressão analítica correspondente é:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) G_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega) \quad (1.35)$$

A equação de Dyson determina a função de Green renormalizada, e a auto-energia Σ é um operador não local que depende explicitamente da energia. Usando a expansão de perturbação, podemos definir Σ^* como uma parte irreduzível da função de Green e expandido até a primeira ordem, isso deve-se a o fato que a equação renormalizada é útil onde a perturbação é suficientemente fraca [55]. A nova representação da equação de Dyson é representada na Figura 1.8.

A equação de Dyson pode ser reescrita como:

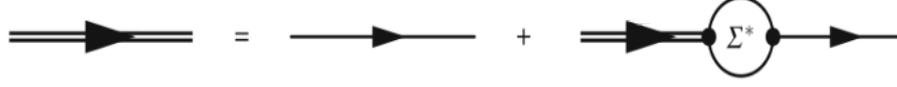


Figura 1.8: Representação da equação de Dyson em diagrama de Feynman.

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega) \Sigma^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega) \quad (1.36)$$

Na prática, a dinâmica de interação eletrônica está em Σ^* , então realizaremos uma expansão perturbativa de G em termos da interação de Coulomb W . Como essa interação é mais fraca do que a interação de Coulomb ν , truncar no primeiro termo da expansão é uma boa aproximação para a auto energia. Essa aproximação é conhecida como GW e foi sistematicamente formulado por Hedin [57]. Assim a auto-energia aproximada fica:

$$\Sigma^{GW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega') e^{i\omega' \eta} d\omega' \quad (1.37)$$

Ainda é necessário descrever a polarizabilidade, que deve ser descrita como funções de Green, utilizando uma aproximação de fase aleatória (RPA) [58], pois se trata de uma interação de Coulomb fraca (W). Descrevemos a resposta eletrônica linear do sistema eletrônico com a polarizabilidade não interagente:

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\frac{i\hbar}{2\pi} \int d\omega' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega') G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega' + \omega) \quad (1.38)$$

As funções de Green não interagentes podem ser escritas em termos de auto-estados de campo médio (1.34). Com base nisso, Hybertsen e Louie [59] desenvolveram um método para realizar cálculos de GW em sólidos a partir dos orbitais Kohn-Sham DFT para construir a polarizabilidade RPA não interagente, usando a expressão em 1.33 para a função G_0 para um sistema não interagente.

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i^{\text{ocupado}} \sum_j^{\text{desocupado}} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS*}(\mathbf{r}) \phi_i^{KS*}(\mathbf{r}') \phi_j^{KS}(\mathbf{r}') \times \left(\frac{1}{\hbar\omega + \epsilon_i - \epsilon_j + i\eta} - \frac{1}{\hbar\omega - \epsilon_i + \epsilon_j - i\eta} \right) \quad (1.39)$$

Os termos $\phi_{i,j}^{KS}(\mathbf{r})$ são funções de onda e $\epsilon_{i,j}$ são as energias. Normalmente em muitas referências emprega o tempo W_0 quando a interação Coulomb W é representada com a polarizabilidade não interagente. Em conclusão, o esquema completo para o cálculo da aproximação G_0W_0 consiste:

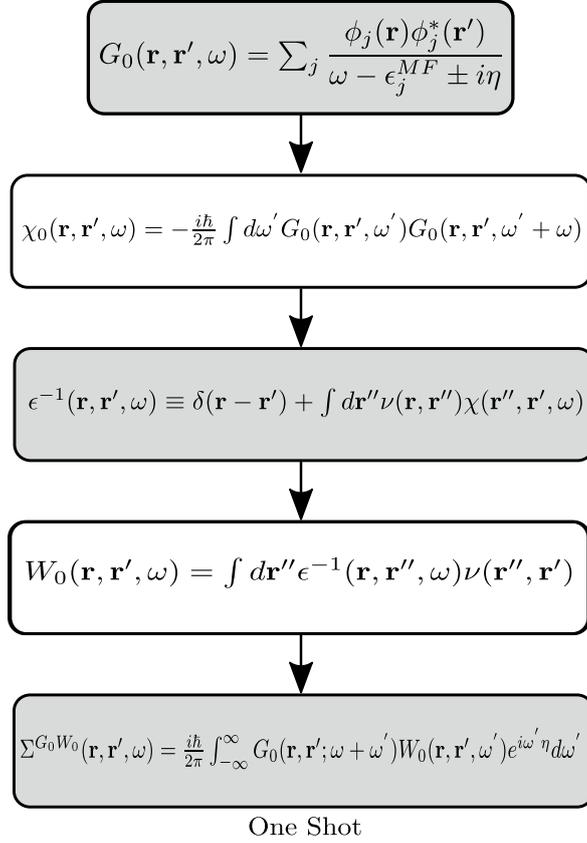


Figura 1.9: Fluxograma da aproximação G_0W_0 “One Shot” (Tiro Único).

Podemos decompor W_0 em uma parte com interação ν e a outra ($W_0 - \nu$), a auto energia pode ser escrita:

$$\Sigma^{G_0W_0} = i\hbar G_0 W_0 = i\hbar G_0 \nu + i\hbar G_0 (W_0 - \nu) = \Sigma_x^{G_0W_0} + \Sigma_c^{G_0W_0} \quad (1.40)$$

A auto energia é dividida em troca (x) e correlação (c), depois de inserir a decomposição reescrevemos:

$$\Sigma_x^{G_0W_0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega + \omega') \nu(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i\omega' \eta} d\omega' \quad (1.41)$$

$$\Sigma_c^{G_0W_0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega + \omega') [W_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) - \nu(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] d\omega' \quad (1.42)$$

A integral (1.41) pode ser resolvida de forma analítica e nos leva para a famosa expressão Hartree-Fock com termo de troca:

$$\langle \phi_i^{KS} | \Sigma_x^{G_0W_0} | \phi_i^{KS} \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^{\text{ocupado}} \int \frac{\phi_i^{KS*}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS*}(\mathbf{r}') \phi_i^{KS}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (1.43)$$

Já a segunda integral (1.42) só pode ser resolvida numericamente. Para este propósito o contorno de integração é geralmente deformado ao plano complexo, onde as continuações G_0 e W são mais suaves.

O cálculo computacional da função dielétrica não é trivial, e consome muito tempo de máquina, portanto, alguns pacotes computacionais utilizam o modelo de *plasmon-pole* [60]. Esse modelo substitui a componente imaginária de $\epsilon^{-1}(\omega)$ por uma soma de funções delta nas frequências correspondentes. Essa simplificação reduz o passo de inversão da função dielétrica e para $\omega = 0$ torna possível resolver de maneira analítica a integral 1.42.

A aproximação GW permite calcular as propriedades de estados excitados como energias de excitações e tempo de vida (*lifetime*). A auto energia descreve processos de espalhamento entre elétrons e, em princípio, contém todos os efeitos de troca e correlação além do potencial de Hartree eletrostático. O processo descreve a criação de pares de elétron-buraco dentro da aproximação de fase aleatória (RPA) que leva a formação de nuvens de polarização que se comportam como uma entidade única e é chamada de quasipartícula. Esse tipo de interação deve ser tratado como uma perturbação de muitos corpos. Para resolver isso, devemos expandir a auto-energia até a ordem linear contando a interação de Coulomb blindada. Esse tipo de abordagem funciona bem em sistemas em que os efeitos de polarização desempenham um papel predominante na correlação eletrônica, como metais simples e semicondutores. Os cálculos geralmente são baseados em funções de onda e energias de Kohn-Sham (KS) auto-consistentes como ponto de partida.

1.2.3 Equação de Bethe-Salpeter

A aproximação GW produz energias de quasipartículas corretamente, entretanto não produz espectros de absorção ópticas precisas. Isso não é surpreendente, uma vez que as transições GW descrevem excitações únicas, enquanto a absorção óptica é funda-

mentalmente um processo de duas partículas. Por exemplo, quando um fóton excita um elétron, forma-se um buraco de valência. Ou seja, existe uma interação entre o elétron e o buraco, assim a verdadeira excitação não é um par de elétrons e buracos livres, mas sim um par correlacionado de quasipartículas, conhecido como excíton, que pode estar em um estado ligado ou ressonante. Frequentemente os excítons são classificados como excítons Wannier, em que o elétron e o buraco são fracamente ligados, já os excítons fortemente ligados são considerados excítons Frenkel [61].

Para descrever um processo de duas partículas utilizaremos a função de Green para duas partículas, na qual o processo é análogo a equação de Dyson 1.35. Para isso necessitamos introduzir a função correlação elétron-buraco L :

$$L(1, 2; 1', 2') = -G_2(1, 2; 1', 2') + G(1, 1')G(2, 2') \quad (1.44)$$

Aqui, a notação (1) por exemplo representa a combinação de tempo, spin e coordenada espacial; $(1) = (\mathbf{r}_1, \sigma_1, t_1)$, e G_2 é a função de Green de duas partículas. A função correlação elétron-buraco obedece a equação de Dyson, conhecida como equação de Bethe-Salpeter (BSE).

$$L(1, 2; 1', 2') = L_0(1, 2; 1', 2') + \int d(3456)L_0(1, 4; 1', 3')\Xi(3, 5; 4, 6)L(6, 2; 5, 2') \quad (1.45)$$

$L_0(1, 2; 1', 2') = G(1, 2')G(2, 1')$ representa um par de quasielétron e quasiburaco não interagente. Ξ é interação *kernel* elétron-buraco, ou seja, representa a efetiva interação. A estrutura de propagação pode ser expressa em termos de diagrama (Fig. 1.10)

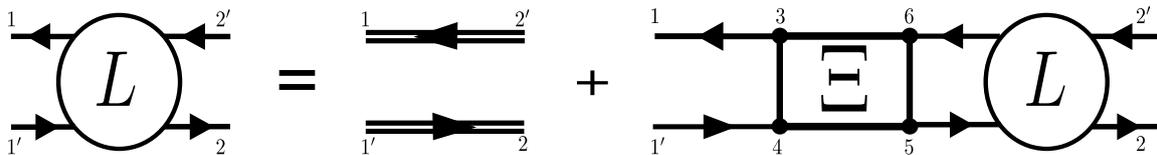


Figura 1.10: Representação da equação de Bethe-Salpeter em diagrama de Feynman.

Podemos reescrever a equação BSE como um problema de autovalor do Hamiltoniano, na forma de uma estrutura de matriz [62]:

$$H^{BSE}(\mathbf{Q}) = (\epsilon_{c\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{QP} - \epsilon_{v\mathbf{k}'}^{QP})\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\mathbf{k}'} + \begin{pmatrix} \Xi^{AA}(\mathbf{Q}) & \Xi^{AB}(\mathbf{Q}) \\ \Xi^{BA}(\mathbf{Q}) & \Xi^{BB}(\mathbf{Q}) \end{pmatrix} \quad (1.46)$$

Usamos como convenção $c\mathbf{k}$ para referir-se ao estado de quasielétron, enquanto $v\mathbf{k}$

refere a ausência de quasielétron no estado \mathbf{k} . Sendo \mathbf{Q} o momento e $\epsilon_{v\mathbf{k}'}^{QP}$ a energia do quasielétron ausente, conseqüentemente $-\epsilon_{v\mathbf{k}'}^{QP}$ é a energia do quasiburaco. Os elementos da matriz do *kernel* de interação elétron-buraco são dados por [63]:

$$\Xi_{vc\mathbf{k},v'\mathbf{k}'}^{AA}(\mathbf{Q}) = i \int d(3456) \phi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{x}_4) \phi_{c\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^*(\mathbf{x}_3) \Xi(3, 4; 4, 6) \phi_{v'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{x}) \phi_{c'\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^*(\mathbf{x}_6) \quad (1.47)$$

$$\Xi_{vc\mathbf{k},v'\mathbf{k}'}^{AB}(\mathbf{Q}) = i \int d(3456) \phi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{x}_4) \phi_{c\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^*(\mathbf{x}_3) \Xi(3, 4; 4, 6) \phi_{v'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{x}_6) \phi_{c'\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}^*(\mathbf{x}_5) \quad (1.48)$$

Para facilitar a notação $(\mathbf{x}) \equiv (\mathbf{r}, \sigma)$. A parte diagonal da equação 1.46 contém as contribuições das transições de energia $((\epsilon_{c\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{QP} - \epsilon_{v\mathbf{k}'}^{QP})\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\mathbf{k}'})$, e as contribuições fora do bloco diagonal (Ξ^{AB}, Ξ^{BA}) podem ser desconsiderado uma vez que a energia de interação elétron-buraco é pequena em comparação com o *gap* QP . Assim a equação 1.46 fica:

$$H^{TDA}(\mathbf{Q}) = (\epsilon_{c\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{QP} - \epsilon_{v\mathbf{k}'}^{QP})\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\mathbf{k}'} + \Xi^{AA}(\mathbf{Q}) \quad (1.49)$$

Conhecida como aproximação Tamm-Dancoff (TDA) [64].

O *kernel* BSE pode ser resolvido tomando a derivada funcional da auto energia [65].

$$\Xi(3, 5; 4, 6) = \frac{\delta[V_H(3)\delta(3, 4) + \Sigma(3, 4)]}{\delta G(6, 5)} \quad (1.50)$$

Para ser consistente com o cálculo da estrutura de banda QP, empregamos a aproximação GW para o operador Σ . Nesse caso não consideramos G e obtemos [63, 65]:

$$\Xi(3, 5; 4, 6) = -i\delta(3, 4)\delta(5^-, 6)v(3, 6) + i\delta(3, 6)\delta(4, 5)W(3^+, 4) \quad (1.51)$$

Uma vez que tenhamos as soluções do Hamiltoniano da BSE, podemos relacioná-las aos espectros ópticos. A absorção e a condutividade são proporcionais à parte imaginária da função dielétrica macroscópica ϵ_M . Nesse caso assumimos $\mathbf{Q} \approx 0$, já que o momento da luz polarizada é pequeno. A função dielétrica macroscópica é definida como:

$$\epsilon_M = \frac{16\pi e^2}{\omega^2} \sum_S |\lambda \cdot \langle 0 | \mathbf{v} | S \rangle|^2 \delta(\omega - \Omega_S) \quad (1.52)$$

$$= \frac{16\pi e^2}{\omega^2} \sum_S \left| \sum_{v\mathbf{k}} A_{v\mathbf{k}}^S \lambda \cdot \langle v\mathbf{k} | \vartheta | c\mathbf{k} \rangle \right|^2 \delta(\omega - \Omega_S) \quad (1.53)$$

Onde S indexa o estado do excíton, $A_{v\mathbf{k}}^S$ é a amplitude dos quasieletrons e quasi-buracos livres, λ é o vetor de polarização da luz, ϑ é o operador velocidade, Ω_S é a energia de excitação resultante. O cálculo dos elementos da matriz de transição ópticas $\langle 0 | \vartheta | S \rangle$ é crucial [63]. Em suma, a abordagem de Bethe-Salpeter para o cálculo de estados excitados de duas partículas é uma extensão direta da abordagem GW . Os espectros ópticos gerados pela BSE tem um excelente acordo com os dados experimentais.

Capítulo 2

Implementação Numérica

O termo *ab initio* significa “desde o início” e é muito usado na Física Teórica, principalmente na mecânica quântica, da qual o mundo natural é caracterizado por um estado quântico que obedece a uma estrutura matemática robusta, são poucos exemplos analíticos práticos que descrevem um estado quântico, por essa razão da importância do uso do computador para o estudo de mecânica quântica.

Nas últimas décadas houve um grande progresso no desenvolvimento de métodos computacionais para cálculos *ab initio* de propriedades de materiais, alinhado a um tremendo ganho em termos computacionais de velocidade. Existem algoritmos capazes de extrair informações precisas sobre os materiais de interesse em eletrônica e optoeletrônica.

A proposta desse capítulo é de explorar as implementações numéricas desde a descrição da estrutura eletrônica até o cálculo da perturbação de muitos corpos.

2.1 Ondas Planas (PW)

Para implementar uma solução numérica para as equações KS, deve-se primeiro caracterizar o tipo de sistema que se deseja resolver, nesse caso um sistema no estado sólido, como cristais.

Para explorar a simetria de um cristal, é necessário invocar o teorema de Bloch, pois simplifica os cálculos da função de onda em sistemas periódicos – partindo do pressuposto que o cristal obedece uma periodicidade.

Como a rede de Bravais, a rede recíproca é definida pelo conjunto de translações de três vetores de rede recíprocos em uma célula primitiva. Essas duas redes estão rela-

cionadas por uma transformada de Fourier.

Existe uma faixa na rede recíproca na qual todas as informações de um cristal estão contidas, chamada zona de Brillouin, convencionalmente escolhida para o cálculo da função de onda completa.

Na prática dentro da teoria KS, o potencial externo é especificado pela rede de Bravais, ou seja, o hamiltoniano é, portanto, invariante sob translação, permitindo que o teorema de Bloch seja utilizado em cálculos do estado sólido.

O próximo passo para resolver computacionalmente as equações KS é representar as funções de onda (veja a equação 2.1). Isso é feito escolhendo um conjunto completo de funções. Uma base natural é considerar funções com a mesma periodicidade inerente da célula unitária, isso pode ser feito usando ondas planas (PW), que é o conjunto de base mais popular para cálculos de estrutura eletrônica, esse conjunto é encontrado em pacotes computacionais como o VASP [66] e Quantum Espresso [67], os quais serão melhor explorados no próximo capítulo.

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})} \quad (2.1)$$

Onde o subscrito \mathbf{k} indica um vetor de onda que está confinado à primeira zona de Brillouin da rede recíproca. Uma vez que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tem a mesma periodicidade que a rede direta e \mathbf{G} representa os vetores de onda, ou seja, vetores da rede recíproca do cristal. O conjunto de ondas planas permitidas é definido pela restrição $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m$ para m inteiro, \mathbf{R} corresponde os vetores da rede cristalina e $C_{\mathbf{k},\mathbf{G}}$ são os coeficientes das ondas planas. Na prática as funções de onda do elétron podem ser expandidas em termos de uma combinação linear de ondas planas, ou seja, agora a função de onda completa assume a seguinte forma:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.2)$$

Em suma, as ondas planas são uma forma de representar as funções de onda eletrônica do cristal.

2.2 Equações KS no Espaço Recíproco

Embora as ondas planas não sejam o único conjunto de base que pode ser usado (já que pode-se usar funções com base gaussiana), a vantagem das ondas planas é que são matematicamente mais simples e abrangem completamente o espaço de Hilbert, ou seja, a mesma base pode ser utilizada tanto para sólidos como para moléculas. Contudo isso produz regiões desprovidas de densidade de elétrons com qualidade igual às regiões de alta densidade de elétrons.

Na prática fortes oscilações são verificadas nas funções de onda perto do núcleo. Para descrever essas oscilações, é necessário um grande número de ondas planas, em princípio a série em 2.2 deve ser infinita, mas para ser tratada computacionalmente precisa ser truncada. É de conhecimento que os coeficientes para as ondas planas têm uma energia cinética. O critério usual para definir o truncamento é partir da conjectura que ondas planas com alta energia cinética normalmente são menos importantes do que aquelas de baixa energia cinética.

Computacionalmente é dizer que apenas os vetores de rede recíprocos cuja a energia cinética é inferior a um corte máximo predefinido, são mantidos na expansão, enquanto o resto dos coeficientes são zerados, reduzindo o custo computacional. O corte de energia cinética é definido por meio da expressão:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (2.3)$$

Portanto, a energia de corte fixa o vetor de rede recíproco mais alto usado na expansão de onda plana, resultando em um conjunto de base infinita.

Isso permite que a equação de Kohn-Sham(KS) assuma a seguinte forma:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + v_{ext}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + v_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + v_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{\mathbf{k}+\mathbf{G},i} = \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G},i} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G},i} \quad (2.4)$$

Onde i rotula o índice da banda. A representação espacial recíproca da energia cinética é diagonal, enquanto os potenciais são descritos em termos de componentes de Fourier. Resolver 2.4 é construir uma matrix completa Hamiltoniana $\mathbf{H}_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$, no entanto, o tamanho da matriz é determinado pela escolha de E_{cut} . Existem algoritmos iterativos de diagonalização como o método de Davidson [68], Conjugado-Gradiente [69].

O uso de ondas planas torna a equação KS numericamente tratável, entretanto, há o problema de um cálculo de todos os elétrons: o custo computacional seria muito caro, isso porque os orbitais centrais são fortemente ligados e a natureza oscilatória dos elétrons de valência exigem um valor alto de ondas planas.

Todavia, é possível particionar os elétrons entre os estados de núcleo e valência, isso porque os elétrons centrais (*core*) são localizados nos núcleos e contribuem pouco para as propriedades observáveis e o comportamento do sistema [70], Por essa razão que a aproximação pseudopotencial é introduzida. Exceto quando procura-se compreender o processo absorção ou fotoemissão torna-se a dependência do *core* importante.

2.2.1 Pseudopotencial

Os elétrons centrais e o potencial iônico são removidos e substituídos por um pseudopotencial que atua em um conjunto de funções de uma pseudo onda. Isso é ilustrado esquematicamente na Figura 2.1.

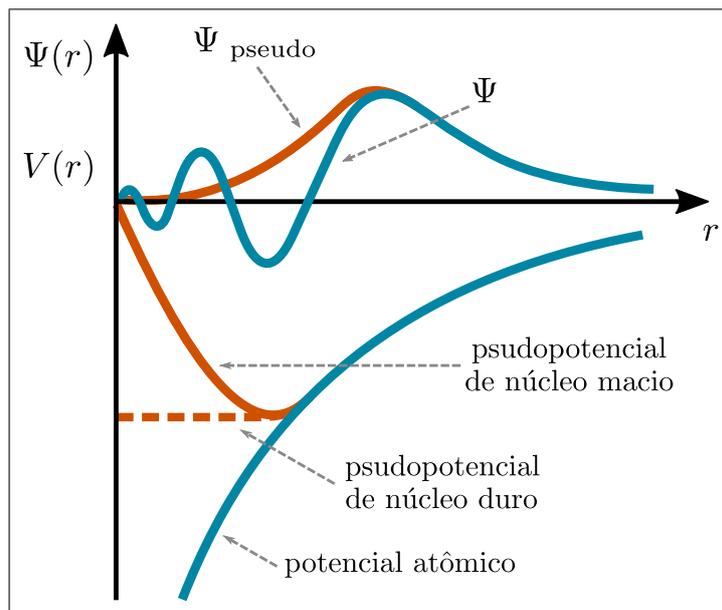


Figura 2.1: Dependência radial de pseudopotenciais típicos em comparação com o potencial atômico atraente de Coulomb (azul). As curvas vermelhas sólidas e tracejadas mostram um núcleo macio (*soft core*) e núcleo duro (*hard core*), respectivamente. A parte superior mostra a função de onda resultante do potencial atômico (azul) e a função pseudopotencial (vermelha) adaptado de [71].

Potenciais com maior raio de corte são considerados mais suaves, ou seja, podem convergir mais rapidamente, no entanto são menos transferíveis.

A estrutura mais geral, são os estados do núcleo e seus respectivos autovalores,

partindo para um único estado de valência e expandindo a porção restante em termos de estado de núcleo.

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_n^{\text{núcleo}} a_n |\chi_n\rangle \quad (2.5)$$

em que $|\psi\rangle$ é o único estado de valência, $|\chi_n\rangle$ estado do núcleo e $|\phi\rangle$ estado de valência suave. Fazendo o produto interno com os estados do núcleo, partindo do pressuposto que o estado de valência é ortogonal aos estados de núcleo, tem-se:

$$\langle \chi_n | \psi \rangle = \langle \chi_n | \phi \rangle + \sum_n^{\text{núcleo}} a_n \langle \chi_n | \chi_n \rangle = 0 \quad (2.6)$$

Em termos de pseudofunção, $|\phi\rangle$ com aplicação do Hamiltoniano:

$$\hat{H} |\phi\rangle = \sum_n^{\text{núcleo}} (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \phi \rangle = E |\phi\rangle \quad (2.7)$$

Como resultado temos que a função de onda suave satisfaz com a mesma auto-energia a função de onda da valência real. A equação 2.7 pode ser escrita como uma de autovalor para a função pseudo:equação

$$(\hat{H} + \hat{V}_{nl}) |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad (2.8)$$

Onde o potencial \hat{V}_{nl} depende de l devido à simetria esférica e seu efeito está localizado no núcleo. No entanto o potencial resultante é, então, muito mais fraco do que o potencial original.

A fim de garantir suavidade e transferibilidade ideal, é necessário que fora da região do núcleo as pseudos funções de onda e as reais sejam idênticas, de modo que ambas as funções de onda gerem densidades de cargas praticamente iguais.

$$\int_0^{r_c} |\phi_{nl}^{AE}|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\phi_{nl}^{NC}|^2 r^2 dr \quad (2.9)$$

Em que AE (todos os elétrons) e NC (Norma conservada) devem concordar além de um certo corte (r_c) [72], ou seja, r_c está aproximadamente no máximo mais externo da função de onda.

2.2.2 Método das Ondas Aumentadas e Projetadas - PAW

Uma abordagem diferente é o método de onda plana aumentada (APW)¹ [73], no qual o espaço é dividido em esferas centradas no átomo, dentro das quais as funções de onda são tomadas como algumas ondas parciais semelhantes a átomos, e uma região de ligação fora das esferas, onde funções de onda envelope são definidas. As ondas parciais e as funções de envelope são então combinadas nos limites das esferas.

Uma abordagem mais geral é o método das ondas aumentadas e projetadas (PAW)² apresentado aqui, que oferece APW como um caso especial [74]. O método PAW foi proposto pela primeira vez por Blöchl em 1994 [75].

Para introduzir as funções de onda suaves ($\tilde{\psi}_s$) um operador de transformação linear T deve ser escrito como:

$$|\psi\rangle = T |\tilde{\psi}_s\rangle \quad (2.10)$$

Para construção da esfera usa-se $|\mathbf{r} - \mathbf{R}^a < r_c^a|$ ao redor de cada átomo a , onde r_c^a é um raio de corte, a é o índice do átomo, \mathbf{R}^a é a posição do átomo. Assim T :

$$T = \mathbf{1} + \sum_a T^a \quad (2.11)$$

onde T^a atua apenas na esfera. Escolhemos uma base completa $|\phi_i^a\rangle$ (também chamada de ondas parciais) dentro da esfera. As ondas parciais suaves podem ser obtidas usando o T operador.

$$|\phi_i^a\rangle = T |\tilde{\phi}_i^a\rangle = \left(\mathbf{1} + \sum_{a'} T^{a'} \right) |\tilde{\phi}_i^a\rangle = (\mathbf{1} + T^a) |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (2.12)$$

Como T^a só atua na esfera, segue que:

$$|\phi_i^a\rangle = |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad \text{para } r > r_c^a \quad (2.13)$$

fora da esfera (ou seja, $\langle \mathbf{r} | \phi_i^a \rangle = \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_i^a \rangle$). Agora podemos expandir as funções de onda suaves usando a base de ondas parciais:

¹APW - Augmented Plane Wave

²PAW - Projector-Augmented Wave

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i P_i^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (2.14)$$

multiplicando ambos os lados por T , temos:

$$|\psi\rangle = \sum_i P_i^a |\phi_i^a\rangle \quad (2.15)$$

Portanto, as funções de onda suaves têm os mesmos coeficientes de expansão P_i^a . Escolhe-se funções de projeção $|\tilde{p}_i^a\rangle$ suaves que satisfaçam as seguintes relações de ortogonalidade e completude dentro das esferas (nenhuma restrição é imposta fora das esferas, então $\langle \mathbf{r} | \tilde{p}_i^a \rangle = 0$):

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle = \delta_{ij} \quad (2.16)$$

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a| = \mathbf{1} \quad (2.17)$$

com isso pode-se escrever

$$T^a = T^a \mathbf{1} = \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a| \quad (2.18)$$

O operador T^a é definido usando ondas parciais suaves e não suaves e as funções da projeção. Assim em termos de funções de onda:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_a \left(\sum_i |\phi_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle \right) \quad (2.19)$$

A função de onda pode ser decomposta como a soma da função de onda suave e soma sobre os átomos (centros). Esta relação é baseada na definição de regiões de aumento (r_c) em torno dos átomos em que as ondas parciais $|\phi_i\rangle$ formam uma base de funções de onda atômicas; $|\tilde{\phi}_i\rangle$ são ondas parciais pseudo (obtidas de $|\phi_i\rangle$), e $|\tilde{p}_i\rangle$ são funções duplas do $|\tilde{\phi}_i\rangle$, chamados de projetores. O método PAW apresenta duas vantagens, a partir $|\tilde{\psi}_n\rangle$ é sempre possível obter a verdadeira função de onda de todos os elétrons ($|\psi_n\rangle$), a convergência é comparável a um pseudo potencial *ultra soft* [76].

2.2.3 Amostragem de Pontos k

O fato de a periodicidade ser uma característica inerente a uma estrutura cristalina tem consequências muito importantes. Para um sistema periódico, integrais no espaço real são substituídos por integrais sobre a primeira zona de Brillouin no espaço recíproco. Pode-se, portanto, escrever uma função integrada sobre a zona de Brillouin como:

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int_{BZ} F(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sum_j \omega_j F(\mathbf{k}_j) \quad (2.20)$$

Onde $F(k)$ é a transformada de Fourier de $\eta(\mathbf{r})$, Ω é o volume da célula e ω_j são os pesos relativos. Para escolha apropriada de pontos k utiliza-se o método Monkhorst-Pack [77], esse método baseia-se na geração de funções periódicas com bases nas simetrias do grupo. Usando essas operações, os pontos a serem usados na integração podem ser reduzidos ao que é conhecido como zona de Brillouin irreduzível (IBZ). Isso significa essencialmente que os pontos k de amostragem são distribuídos homogeneamente na zona de Brillouin.

2.3 Método GW

O método GW é um formalismo da função de Green interagente que é responsável pela resposta do sistema à adição ou remoção de um elétron em um sistema de N elétrons, por meio de um operador de autoenergia não hermitiano, não local e dependente de frequência.

As energias de quasipartículas são resolvidas perturbativamente a partir de um ponto de partida -orbitais de KS-, denominado aproximação *one shot* $G_0 W_0$. Na próxima seção é demonstrada a auto energia em termos de funções de onda $|n\mathbf{k}\rangle$ e autovalor $\epsilon_{n\mathbf{k}}^s$, onde n e \mathbf{k} representa a banda e indexa o *k-point*, respectivamente.

É de conhecimento que a aproximação da auto energia é uma função de G_0 (função de Green não interagente) e da função dielétrica inversa $\epsilon^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega)$, e é composta por dois termos: um de troca (x) e outro de correlação (c).

$$\Sigma_{n\mathbf{k}}^{xc}(\omega) = \Sigma_{n\mathbf{k}}^x + \Sigma_{n\mathbf{k}}^c(\omega) \quad (2.21)$$

A auto energia agora pode ser expandida em termo de ondas planas (G, G'). A parte de troca é simplesmente o termo Fock da auto energia Hartree-Fock, e pode ser reescrita como:

$$\Sigma_{n\mathbf{k}}^x = \langle n\mathbf{k} | \Sigma^x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | n\mathbf{k} \rangle = - \sum_m \int_{BZ} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{G}} \nu(\mathbf{q} + \mathbf{G}) |\rho_{nm}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{G})|^2 f_{m(\mathbf{k}-\mathbf{q})} \quad (2.22)$$

onde $\rho_{nm}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{G}) = \langle n\mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | m\mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle$, $\nu(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \equiv 4\pi/|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2$ e $f_{m(\mathbf{k}-\mathbf{q})}$ é o fator de ocupação. Agora a auto energia da parte da correlação,

$$\begin{aligned} \Sigma_{n\mathbf{k}}^c(\omega) = \langle n\mathbf{k} | \Sigma^c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) | n\mathbf{k} \rangle = \\ i \sum_m \int_{BZ} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \frac{4\pi}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \rho_{nm}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{G}) \rho_{nm}^*(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{G}') \\ \times \int d\omega' G_{m\mathbf{k}-\mathbf{q}}^0(\omega - \omega') \epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega') \quad (2.23) \end{aligned}$$

A auto energia da parte da correlação só pode ser resolvida uma vez que a função dielétrica inversa (ϵ^{-1}) seja conhecida [57]. Essa função depende do potencial calculado a partir da matriz dielétrica (ordenada no tempo) na aproximação de fase aleatória (RPA).

$$\epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + \nu(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \chi_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.24)$$

onde,

$$\chi_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = [\delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} - \nu(\mathbf{q} + \mathbf{G}'')]^{-1} \chi_{\mathbf{G}, \mathbf{G}''}^0(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.25)$$

A integração numérica na Eq. 2.23 exigiria a inversão da Eq. 2.25, demandaria um custo computacional grande, uma maneira de evitar a inversão é modelar ϵ^{-1} como um único pico na frequência principal do plasma ($\tilde{\omega}_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q})$), é o que sugere a aproximação *Plasmon-Pole*.

2.3.1 Aproximação *Plasmon-Pole*(PPA)

Uma prática eficiente para reduzir o custo computacional é a aproximação *plasmon-pole*, pois tira a vantagem do fato de que ϵ^{-1} é denominado por um pólo na frequência de plasma [59]. Podemos então determinar cada conjunto de componentes de momento ($\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'$), para a função dielétrica inversa ϵ^{-1} esta aproximação assuma a seguinte forma:

$$\text{Im}\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q},\omega) = A_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q}) \times [\delta(\omega - \tilde{\omega}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q})) - \delta(\omega + \tilde{\omega}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q}))] \quad (2.26)$$

$$R\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q},\omega) = 1 - \frac{A_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q})\tilde{\omega}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q})}{\omega^2 - \tilde{\omega}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})} \quad (2.27)$$

onde as matrizes $\mathbf{A}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$ e $\tilde{\omega}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q})$ são tipicamente expressas em funções de onda porque esse modelo é usado principalmente em sistema periódicos [78]. No código Yambo utiliza-se um esquema PPA-GN (PPA - Gody-Needs) [79], os parâmetros são definidos calculando ϵ^{-1} em duas frequências: $\omega = 0$ e uma frequência imaginária próxima à frequência de plasma. A frequência imaginária PPA não tem um significado físico, mas é usada para modelar o comportamento dinâmico do modelo PPA.

Espera-se que a PPA seja uma boa aproximação: quando a estrutura geral da função dielétrica é denominada por um único pólo (complexo) [80]. Esse tipo de aproximação pode ser questionável quando alguns orbitais de valência são essencialmente localizados (como f ou d em metais) [81]. Porém, para metais em geral, o RPA é uma excelente aproximação para o cálculo das propriedades ópticas [81].

2.3.2 Quasipartículas

Para determinar o operador de auto energia, basta resolver a equação de quasipartícula (QP). No entanto, as energias de QP não são conhecidas *a priori*. Logo, um Hamiltoniano não interagente:

$$[H_0 + V_{xc}]|\phi_i^{KS}\rangle = \epsilon_i^{KS}|\phi_i^{KS}\rangle \quad (2.28)$$

Agora modifica-se $\Sigma_{xc} - V_{xc}$ e aplica-se a teoria da perturbação de primeira ordem. Temos então $\epsilon_i^{QP} = \epsilon_i^{KS} + \epsilon_i^{(1)}$ com:

$$\begin{aligned} \epsilon_i^{(1)} &= \langle \phi_i^{KS} | \Sigma_{xc}(\epsilon_i^{QP}) - V_{xc} | \phi_i^{KS} \rangle \\ &= \langle \phi_i^{KS} | \Sigma(\epsilon_i^{KS}) + (\epsilon_i^{QP} - \epsilon_i^{KS})\Sigma'_{xc}(\epsilon_i^{KS}) - V_{xc} | \phi_i^{KS} \rangle \end{aligned} \quad (2.29)$$

Reorganizando:

$$\epsilon_i^{QP} = \epsilon_i^{KS} + Z_i \cdot \langle \phi_i^{KS} | \Sigma'_{xc}(\epsilon_i^{KS}) - V_{xc} | \phi_i^{KS} \rangle \quad (2.30)$$

Onde

$$Z_i = \langle \phi_i^{KS} | 1 - \Sigma'_{xc}(\epsilon_i^{KS}) | \phi_i^{KS} \rangle^{-1} \quad (2.31)$$

As equações 2.30 e 2.31 constituem elementos necessários para construção da aproximação de QP [82].

2.3.3 Interação de Coulomb truncada

É de conhecimento geral que quando uma interação de Coulomb truncada é usada, a convergência do cálculo GW em relação ao número de pontos k torna-se muito mais lento em materiais 2D do que em sistemas *bulks* semelhantes [83].

Isso se deve à função dielétrica $\epsilon(\mathbf{q})$ que em semicondutores 3D é praticamente constante para vetores de ondas pequenos, no entanto para materiais 2D a função varia $q \rightarrow 0$ [84], isso leva um número de pontos \mathbf{q} muito mais alto para obter uma amostragem adequada da interação rastreada W sobre a zona de Brillouin (BZ).

Para cálculos GW de materiais 2D realizados com condições de contorno periódicas na direção fora do plano, o uso direto da Eq 2.23 leva a um *overscreening* significativo, ou seja, uma superestimação do *gap*, devido à interação entre as camadas repetidas [80]. Uma maneira de lidar com isso é subtrair a contribuição da camada interna artificial calculada a partir de um modelo eletrostático clássico [85]. Uma forma direta de evitar as interações espúrias é truncar o potencial de Coulomb na direção perpendicular às camadas. Por meio da integração numérica [80]:

$$\nu^{2D}(G_{\parallel} = 0) = \frac{1}{\Omega'} \int_{\Omega'} d\mathbf{q}' \nu^{2D}(G_z + \mathbf{q}') \quad (2.32)$$

Onde G_z e G_{\parallel} são componentes perpendicular e paralelo de \mathbf{G} , respectivamente. Ω' é um pequeno volume da BZ ao redor de G_{\parallel} . Essa integral é bem definida e converge facilmente com um fino grid \mathbf{q}' .

2.4 Equação de Bethe Salpeter

A BSE é uma equação de Dyson para a função de resposta de quatro pontos L . A equação pode ser reescrita como um problema hamiltoniano H^{2p} efetivo de duas partículas na base de pares de elétrons e buracos $|eh\rangle$. Reduzindo-se assim a um problema de autovalor Hamiltoniano:

$$H_{\substack{nn'\mathbf{k} \\ mm'\mathbf{k}'}} = (\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{n'\mathbf{k}})\delta_{nm}\delta_{n'm'}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + (f_{n'\mathbf{k}} - f_{n\mathbf{k}})\underbrace{[-2\bar{V}_{\substack{nn'\mathbf{k} \\ mm'\mathbf{k}'}} - W_{\substack{nn'\mathbf{k} \\ mm'\mathbf{k}'}}]}_{\Xi_{\text{Kernel}}} \quad (2.33)$$

A matrix Ξ_{Kernel} é o *kernel* da equação BS composto por um termo de interação fraca (W) e um termo de troca (\bar{V}). Finalmente, a função dielétrica pode ser expressa em termos de autoestados $|\lambda\rangle$ e autovalores E_λ de H :

$$\epsilon_M(\omega) \equiv 1 - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{8\pi}{|\mathbf{q}|^2 \Omega N_q} \sum_{nn'\mathbf{k}} \sum_{mm'\mathbf{k}'} \rho_{n'n\mathbf{k}}^*(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \rho_{m'm\mathbf{k}'}(\mathbf{q}, \mathbf{G}') \times \sum_{\lambda} \frac{A_{n'n\mathbf{k}}^\lambda (A_{m'm\mathbf{k}'}^\lambda)}{\omega - E_\lambda} \quad (2.34)$$

$A_{n'n\mathbf{k}}^\lambda$ sendo autovetores de H . A parte imaginária da função dielétrica corresponde à absorção óptica.

2.4.1 Resolução da BSE através do método Lanczos-Haydock

Uma vez que o Hamiltoniano 2.33 foi calculado na base de pares e-h $|v\mathbf{c}\mathbf{k}\rangle$, deve-se reescrever a equação 2.34:

$$\epsilon_M = 1 - \langle P | (\omega - H)^{-1} | P \rangle \quad (2.35)$$

onde $\langle P | = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|} |v\mathbf{c}\mathbf{k}\rangle \langle v\mathbf{k} - \mathbf{q} | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} |c\mathbf{k}\rangle$. A equação 2.35 é chamada de método Lanczos-Haydock [86]. Um algoritmo para computar elementos da matriz da função de Green $(\omega - H)^{-1}$, evitando assim diagonalização da matriz completa que pode envolver um custo computacional grande dependendo do sistema. A desvantagem é que as funções excitônicas não podem ser calculadas. Dentro da abordagem Lanczos-Haydock a função dielétrica pode ser reescrita como uma fração contínua [87].

$$\epsilon_M(\omega) \equiv 1 - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{8\pi}{|\mathbf{q}|^2 \Omega} \sum_{v\mathbf{ck}} |\langle v\mathbf{k} - \mathbf{q} | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | c\mathbf{k} \rangle|^2 \frac{1}{(\omega - a_1) - \frac{b_2^2}{(\omega - a_2) - \frac{b_3^2}{\dots}}} \quad (2.36)$$

sendo que a e b são parâmetros do algoritmo iterativo de Lanczos. Na prática, o algoritmo é utilizado quando não é necessário explicitar as funções de onda excitônicas.

2.5 Metodologia Computacional

2.5.1 Pacotes Computacionais

VASP Code

O Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [88] é um pacote computacional de uso comercial para simulação de materiais em escala atômica, como cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular. A interação entre íons e elétrons é por meio de pseudo-potenciais ultra-suaves de Vanderbilt (US-PP) ou pelo método PAW (Project-Augmented Wave), esse método permite uma redução considerável do número de ondas planas por átomos.

O VASP calcula uma solução aproximada para a equação de Schrödinger de muitos corpos, seja dentro da teoria funcional da densidade (DFT), resolvendo as equações de Kohn-Sham (KS), ou dentro da aproximação de Hartree-Fock (HF). Isso porque os funcionais híbridos combinam a abordagem HF com a DFT que também são implementados.

Para determinar o estado fundamental o VASP utiliza técnicas de diagonalização de matriz iterativa, como o método de minimização residual com inversão direta do subespaço iterativo (RMM-DIIS) [88] ou algoritmos de Davidson, acelerando assim o ciclo de autoconsistência. Além disso, para estados excitados o VASP utiliza os métodos de funções de Green (GW quasipartículas) e a teoria de perturbação de Møller–Plesset [89].

Quantum Espresso

O Quantum Espresso (opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) [67] é um pacote computacional distribuído gratuitamente, ou seja, *software* livre. É possível simular em escala atômica, como cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular, assim como o VASP.

O Quantum Espresso tem vários componentes, ou seja, o programa é constituído por outros sub-programas. Sendo que o *core* (núcleo) é o PWscf (Plane-Wave self-consistent field), do qual são realizados os cálculos do DFT. Isso facilita a utilização de outros pacotes computacionais que são projetados para serem interoperáveis.

Os programas de terceiros podem ser facilmente interfaciados utilizando uma biblioteca chamada IOTK, a qual já está implementada na distribuição do Quantum Espresso. Essa biblioteca tem como intuito escrever e ler arquivos de marcação do tipo (xml), garantindo a possibilidade de converter para um formato portátil, principalmente do tipo NetCDF (Network Common Data Form) que suporta a criação, acesso e compartilhamento de dados científicos orientados a *array*.

Yambo Code

O código Yambo utiliza como entrada o resultado de cálculos DFT obtidos pelo Quantum Espresso. As ferramentas teóricas implementadas no código são o TDDFT (Time-dependent density functional theory), as equações de Bethe-Salpeter e equação de Dyson na aproximação GW para quasipartículas.

A estrutura do pacote é separada em estágios [81]. O estágio preliminar (I) é a conversão da saída do DFT padrão em dados lidos pelo Yambo, ou seja, é necessário o estado fundamental para iniciar a simulação. No estágio posterior (II) são efetuados os cálculos físicos, e na última etapa (III) os dados podem ser manipulados por ferramentas de pós-processamento.

2.6 Detalhes Computacionais

Os parâmetros estruturais foram otimizados (posições atômicas e constantes de rede) usando o algoritmo de gradiente conjugado até que as forças Hellmann-Feynman fossem inferiores a $10^{-3} eV/\text{Å}$. Com intuito de evitar interações espúrias entre os vizinhos, foi imposta ao longo da direção normal 20 Å de “vácuo” em média. Para isso, foi utilizado o Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) com funcional híbrido HSE06. As interações de van der Waals são incluídas usando o método semi-empírico D2 [90]. A principal vantagem da metodologia HSE06-D2 é que ela inclui interações de van der Waals e é internamente consistente devido à capacidade de avaliar a estrutura atômica e eletrônica.

Após a otimização da estrutura, analisamos a estabilidade dinâmica com o cálculo da dispersão de fônons usando o código PHONOPY [91]. A estabilidade térmica foi verificada por simulações *ab initio* de dinâmica molecular (AIMD) a 300K, com um intervalo

de tempo de 1 fs usando o método de Nose [92].

Com as estruturas otimizadas, a próxima etapa foi analisar as propriedades eletrônicas. Com o VASP foi empregado o funcional híbrido de Heyd, Scuseria e Ernzerhof (HSE06), que fornece intervalos de banda mais precisas. O potencial de onda aumentada do projetor (PAW) [93] foi usado para tratar as interações íons-elétrons com uma energia de corte de onda plana de 500 eV. Houve necessidade de fazer correções dipolo, devido ao fato de os materiais Janus apresentarem um dipolo elétrico interno intrínseco, já no *puckered* Ortorrômbico não foi necessário. A zona de Brillouin foi amostrada com $9 \times 9 \times 1 \vec{k}$ - ponto de amostragem. No cálculo de mobilidade eletrônica foi utilizado GGA-PBE [94], uma vez que o *gap* de energia se torna irrelevante para esse tipo de operação. As bordas da banda de valência (VB) e da banda de condução (CB) em relação ao nível de vácuo são determinadas alinhando o potencial eletrostático médio planar dentro da camada com a região de vácuo.

Para analisar as propriedades ópticas e os efeitos excitônicos, é essencial obter os orbitais de Kohn-Sham do cálculo DFT para lograr as auto-energias G_0W_0 . Para isso é necessário utilizar o Quantum-Espresso. Para modelar a interação entre o núcleo iônico e os elétrons de valência foi empregado o pseudopotencial SG15 ONCV 1.2 (PBE) com norma conservada otimizada [95, 96], com um corte da energia cinética em média de 100 Ry. As integrações da zona de Brillouin são realizadas com um *grid* de 32x32x1 seguindo o esquema proposto por Monkhorst-Pack.

Para resolver GW (G_0W_0) e as propriedades ópticas, foi utilizado o YAMBO. Além disso, testes de convergência foram realizados para otimizar o tempo computacional (apêndice A). As contribuições da interação *spin-órbita* não foram consideradas.

Para evitar os problemas de blindagem em dimensões baixas, truncamos a interação de Coulomb ao longo do eixo perpendicular, e conseguinte foi incluído cerca de 180 bandas vazias.

Para verificar a interação *eh* é imprescindível resolver a equação de Bethe-Salpeter (BSE) [97–99] com a aproximação de Tamm-Dancoff [100]. Por fim, foram incluídas cinco bandas de valência e cinco bandas de condução como base para os autoestados excitônicos.

Capítulo 3

Janus Hexagonal do Grupo IV-VI

Na mitologia romana, *Janus* era o deus dos começos, fins e transições e tinha duas faces para melhor contemplar tanto o passado quanto o futuro [101]. Atualmente, a palavra “Janus” foi adotada pela comunidade de materiais científicos para denotar materiais que apresentam propriedades diferentes em dois lados ou faces opostas. O termo “Janus” foi adotado pela primeira vez em 1988 [102], e desde então há um intenso interesse pelos materiais Janus, o que levou a um grande número de materiais e novas aplicações em filmes finos eletrônicos [103, 104], sensores [105], membranas de separação de óleo/água [106] e interfaces biomiméticas [107].

Os materiais Janus bidimensionais (2D) na forma de folhas ultrafinas, têm recebido atenção crescente nos últimos anos. Esses materiais demonstraram experimentalmente e teoricamente possuir propriedades eletrônicas e ópticas únicas. Recentemente, a monocamada Janus MoSSe, onde a camada de Mo é intercalada por duas camadas diferentes de calcogênio, foi sintetizada com sucesso [6]. Isso abriu caminhos para desenvolvimento de vários outros materiais baseados em Janus 2D [108–110].

Neste capítulo, serão investigadas as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do Janus Hexagonal do grupo IV-VI, combinando o grupo IV (C, Si, Ge, Sn) com o grupo VI (O, S, Se, Te), na seção seguinte será estudada a estabilidade do sistema.

3.1 Propriedades Estruturais

Cálculos estruturais foram realizados buscando analisar as propriedades da rede cristalina dos materiais de monocamadas hexagonais de Janus do grupo IV-VI ($P3m1$), sendo IV = C, Si, Ge e Sn e VI = O, S, Se e Te. Na tabela 3.1 constam os parâmetros estruturais: constante de rede (a), altura do *buckling* (h) e o comprimento da ligação

entre os elementos do grupo IV e VI (d_{IV-VI}) para todos os materiais de monocamadas hexagonais de Janus relaxadas do grupo IV-VI. Esses parâmetros podem ser visualizados na Figura 3.1, que demonstra a visão superior e lateral em uma representação *ball-and-stick* de uma monocamada de Janus do grupo IV-VI.

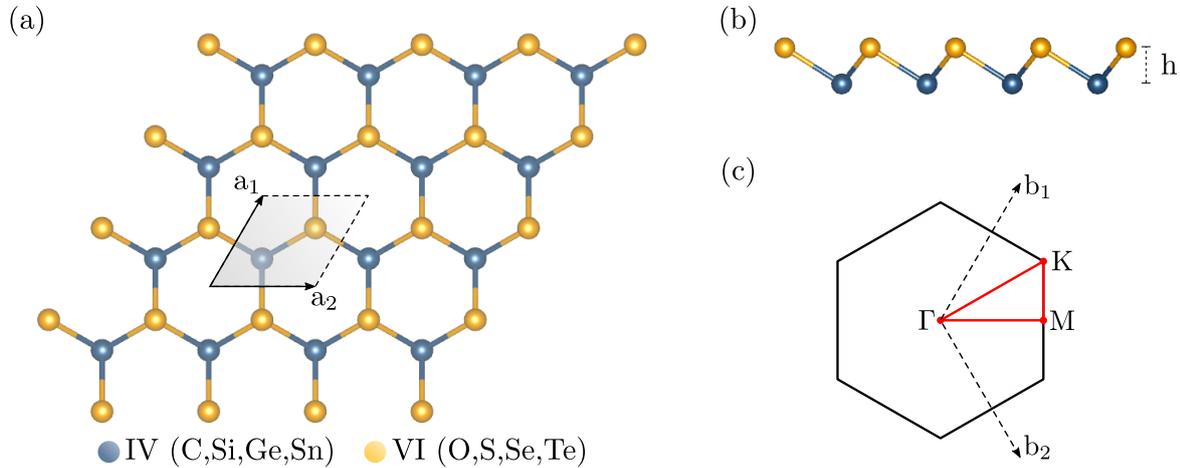


Figura 3.1: (a) Visão superior com a definição dos vetores de redes $\mathbf{a}_{1,2}$ e (b) Lateral do Janus IV-VI. (c) A representação esquemática da zona de Brillouin, com os pontos de alta simetria para os cálculos de estrutura de bandas.

Além disso, também é possível verificar que tais materiais podem ser entendidos a partir do grafeno, ou seja, considera-se duas redes triangulares intercaladas, onde cada átomo em uma sub-rede (A) tem três vizinhos mais próximos na sub-rede (B) e vice-versa. Neste caso, atenta-se considerar átomos do grupo IV compondo a sub-rede (A) e átomos do grupo VI na sub-rede (B) e vice-versa. Para materiais C-VI, verifica-se que as constantes de rede, os comprimentos das ligações interatômicas e dos materiais tipo Janus são maiores do que o grafeno de monocamada. Por exemplo, o Janus CSe tem um parâmetro de rede $3,089 \text{ \AA}$ e o comprimento da ligação interatômica de $2,030 \text{ \AA}$, enquanto o grafeno monocamada tem: $a = 2,42 \text{ \AA}$ e $d_{IV-VI} = 1,42 \text{ \AA}$. Os parâmetros de redes calculados estão em concordância com outros estudos relacionados [26, 111, 112].

Outra propriedade estrutural perceptível é a existência de uma altura *buckling* para esses materiais. Observa-se a maior altura em SnTe ($1,635 \text{ \AA}$), a qual está em concordância com com Fatahi et al. ($1,678 \text{ \AA}$) [28]. Esta tendência da estrutura pode ser entendida a partir do balanço de energia entre a energia potencial eletrostática do íons e a energia de ligação da hibridização de sp_2 e sp_3 que reflete na preferência de cada íon neste tipo configuração [113].

Diferentemente do grafeno, o Janus Hexagonal tem altura e a estrutura cristalina

Tabela 3.1: Parâmetros estruturais calculados de monocamadas hexagonais de Janus do grupo IV-VI: Parâmetros de rede (a), altura do *buckling* (h) e distância interatômica entre os elementos do grupo IV e do grupo VI (d_{IV-VI}).

| 2D IV-VI | a (Å) | h (Å) | d_{IV-VI} (Å) |
|----------|---------|---------|-----------------|
| CO | 2,341 | 0,761 | 1,551 |
| CS | 2,830 | 0,818 | 1,827 |
| CSe | 3,089 | 0,969 | 2,030 |
| CTe | 3,359 | 1,042 | 2,201 |
| SiO | 2,748 | 0,924 | 1,836 |
| SiS | 3,398 | 1,259 | 2,331 |
| SiSe | 3,612 | 1,337 | 2,477 |
| SiTe | 3,918 | 1,439 | 2,681 |
| GeO | 2,987 | 0,952 | 1,970 |
| GeS | 3,549 | 1,291 | 2,422 |
| GeSe | 3,718 | 1,372 | 2,548 |
| GeTe | 3,999 | 1,479 | 2,742 |
| SnO | 3,274 | 0,988 | 2,133 |
| SnS | 3,772 | 1,406 | 2,592 |
| SnSe | 3,904 | 1,509 | 2,714 |
| SnTe | 4,168 | 1,635 | 2,913 |

está em função do aumento do raio atômico, prevalecendo a coordenação tetraédrica e que enfraquece o *overlap* $\pi - \pi$, indicando uma mistura de hibridização sp_2 e sp_3 .

Para analisar aspectos de estabilidade, o cálculo da dispersão de fônons é uma condição *sine qua non*, isso porque fornece um critério confiável para julgar a estabilidade - a estrutura é estável apenas se todas as frequências de fônons forem positivas. Assim conclui-se que os parâmetros estruturais desses materiais hexagonais são governados por elementos do grupo IV e do grupo VI, e seguem o aumento do raio atômico.

A Figura 3.2 exibe gráficos de curvas de dispersão de fônons para todos materiais propostos. Para materiais à base de carbono (C-VI), verificamos que o CO hexagonal é dinamicamente não-estável, uma vez que exibe instabilidades de fônons nos modos acústicos de frequências próximo ao ponto Γ . Assim, os resultados sugerem que tal sistema não pode ser sintetizado devido à presença de frequências imaginárias (mostradas como

frequências negativas). Para todos os outros materiais analisados praticamente não houve frequências negativas, sugerindo uma estabilidade dinâmica.

É de conhecimento geral que, diferentemente do grafeno planar, a estrutura *buckling* quebra a simetria fora do plano, resultando em uma condutividade térmica da rede muito menor [114, 115]. No grafeno há uma restrição forte no espalhamento de fônons anarmônicos de fônons flexurais [116]. E na estrutura do tipo *buckling*, os fônons flexurais têm mais canais de espalhamento e contribuem menos para o transporte de calor. Outra razão que leva a hipótese da baixa condutividade térmica é a massa dos materiais do grupo IV e VI serem relativamente mais alta, comparando com outros materiais que tem maior condutividade térmica.

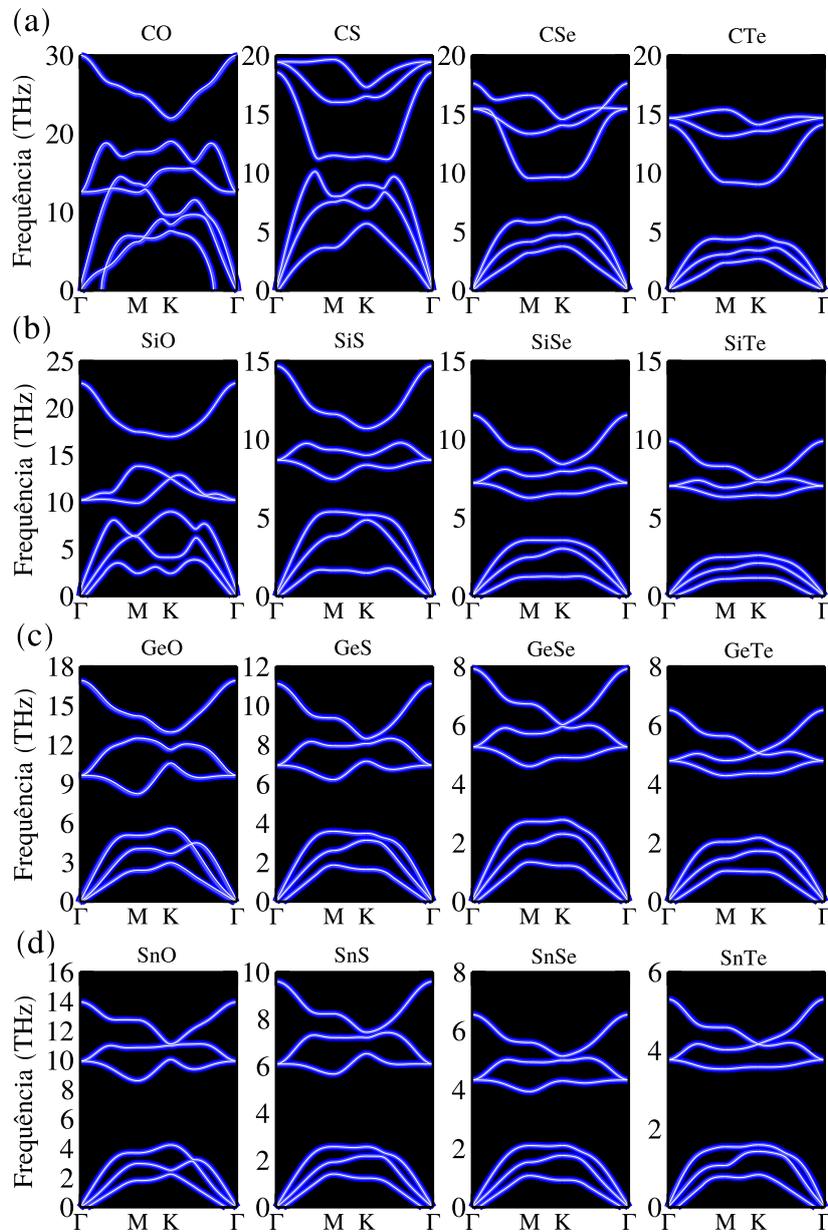


Figura 3.2: Dispersão de Fônons (a) C-VI (VI = O, S, Se, Te), (b) Si-VI, (c) Ge-VI e (d) Sn-VI.

Depois de analisar a hipótese de condutividade térmica do sistema, é preciso garantir que um material seja termicamente estável. Por essa razão, é necessário verificar se ele não pode sofrer nenhuma alteração estrutural que diminua sua energia. Para isso, realizamos simulações AIMD em temperatura ambiente, com um intervalo de tempo de 1 fs usando o método de Nosé-Hoover [117, 118], por um tempo de 5ps. Na Figura 3.3, observa-se a energia potencial total (ΔE) e as flutuações da temperatura em relação ao tempo de simulação. E por conseguinte as últimas configurações. Verifica-se que CS (Figura 3.3e) bem como todos os materiais à base de Si, não são termicamente estáveis. A rede hexagonal é completamente amorfizada mesmo em $T = 300\text{K}$. Outros materiais hexagonais 2D do grupo IV-VI mantêm sua estabilidade estrutural.

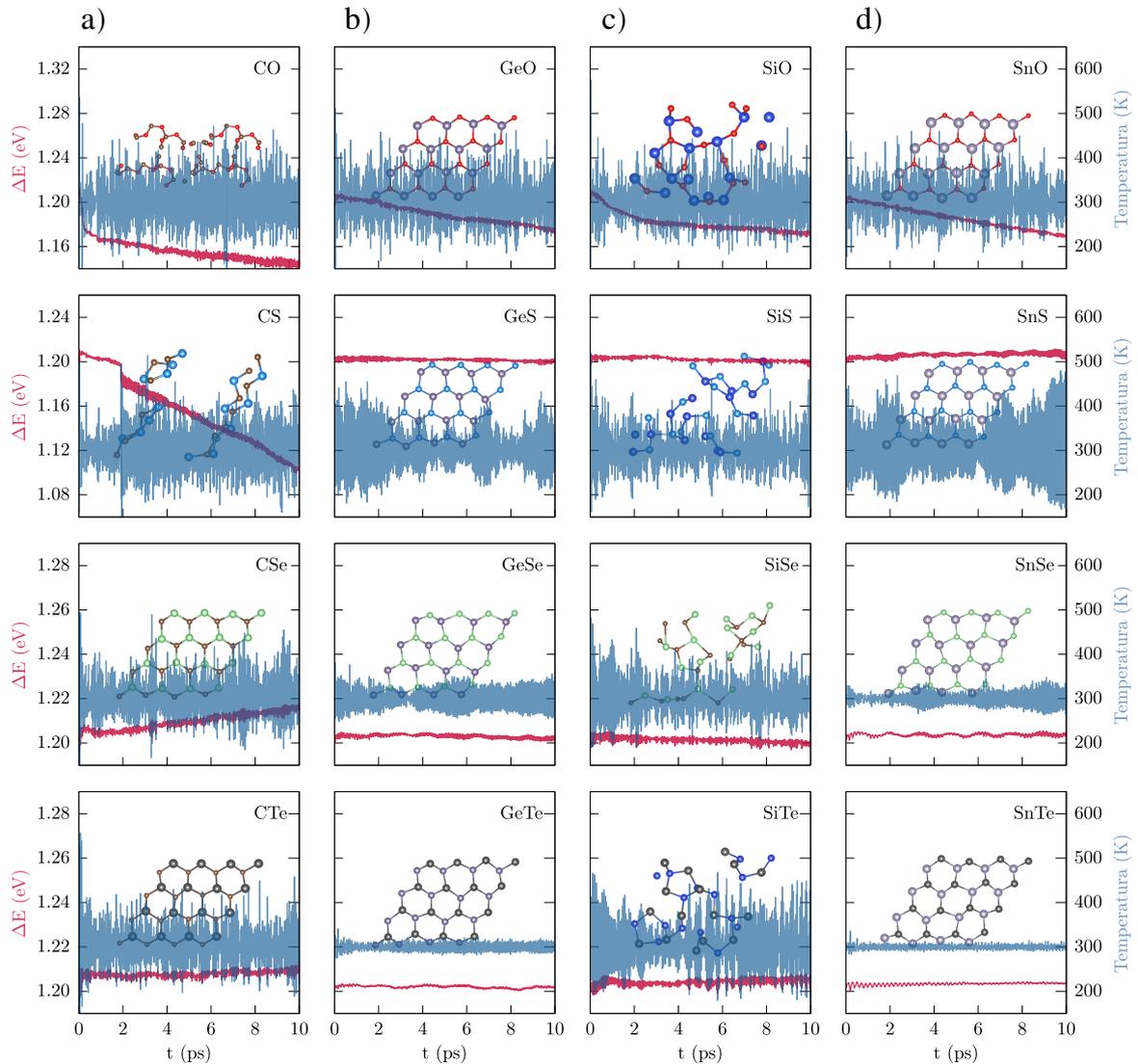


Figura 3.3: Flutuação de energia total durante as simulações AIMD (a 300 K) dos materiais de monocamadas hexagonais de Janus do grupo IV-VI. As inserções são instantâneos das estruturas cristalinas a 10 ps. Sendo (a) C-VI, (b) Si-VI, (c) Ge-VI e (d) Sn-VI.

3.2 Propriedades Eletrônicas

Partindo dos materiais dinamicamente e termicamente estáveis, foram calculadas as estruturas de bandas. Na Figura 3.4 foram calculados DFT-PBE e GW ou G_0W_0 , comumente chamado de GW-*one shot*. É notório que a DFT tem problemas para prever excitações eletrônicas. Isso não é surpreendente porque é uma teoria de estado fundamental. Se interpretarmos os estados eletrônicos ϕ_j e energias ϵ_j como uma estrutura de banda genuína, haverá problemas nos valores do *gap* eletrônico, uma vez que são subestimados.

Para preencher essa deficiência da teoria DFT, houve a necessidade de empregar o formalismo de quasipartícula da teoria de perturbação de muitos corpos. Foi notado em todos os materiais um aumento do valor do *gap* na estrutura de banda GW (Figura 3.4). É importante ressaltar que as interações de Coulomb entre os portadores de carga em materiais 2D são notavelmente fortes como já visto em TMDCs (Dicalcogenetos de Metais de Transição) [119–121]. A força da interação de Coulomb nesses materiais se origina da blindagem dielétrica fraca no limite 2D, o que leva a uma renormalização expressiva dos níveis de energia eletrônica. O resultado disso é um aumento do *gap* eletrônico [83].

A interação spin-órbita não foi considerada e a energia zero da banda foi alinhada com o topo da banda de valência (VBM). Todas as estruturas de banda eletrônica apresentam *gap* indireto. As bandas de quasipartículas têm maior *gap* em comparação com PBE e HSE06 (veja os valores na Tabela 3.2).

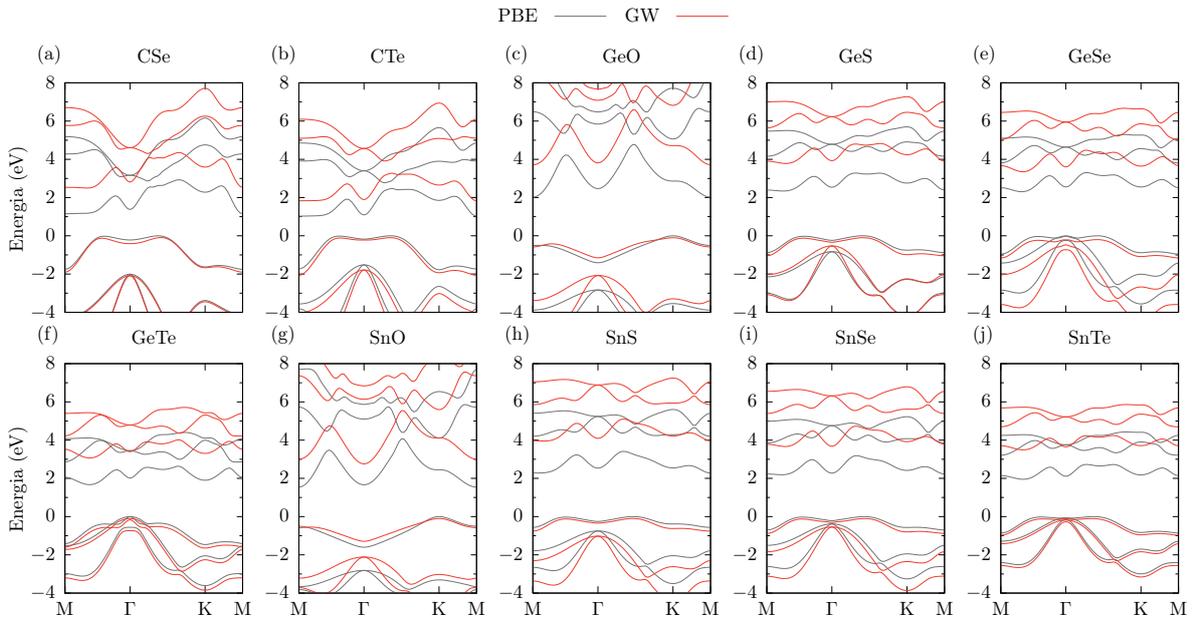


Figura 3.4: Estruturas de bandas eletrônicas dos materiais dinamicamente estáveis do grupo IV-VI, as linhas pretas representam o cálculo DFT-PBE, as vermelhas com a aproximação de quasipartícula GW (*one shot*). C-VI (a,b); Ge-VI (c-f); Sn-VI (g-j).

Tabela 3.2: *Gaps* calculados com PBE, HSE06 e G_0W_0 , posições de *band edges* VBM e CBM para todos os materiais de monocamadas de Janus hexagonais estáveis do grupo IV-VI.

| gap (eV) | | | | | |
|----------|------|-------|----------|-------------|-------------|
| 2D IV-VI | PBE | HSE06 | G_0W_0 | VBM | CBM |
| CSe | 1,44 | 2,05 | 2,58 | Γ -K | M- Γ |
| CTe | 1,03 | 1,70 | 1,99 | Γ -K | M- Γ |
| GeO | 2,02 | 2,71 | 4,22 | K | M |
| GeS | 2,33 | 3,26 | 4,13 | Γ -K | M- Γ |
| GeSe | 2,30 | 3,00 | 3,44 | Γ -K | M- Γ |
| GeTe | 1,67 | 2,28 | 3,16 | Γ | M- Γ |
| SnO | 1,54 | 2,08 | 3,29 | K | M |
| SnS | 2,27 | 2,97 | 4,05 | Γ -K | M |
| SnSe | 2,18 | 2,83 | 3,76 | Γ -K | M- Γ |
| SnTe | 1,95 | 2,46 | 3,59 | Γ | M- Γ |

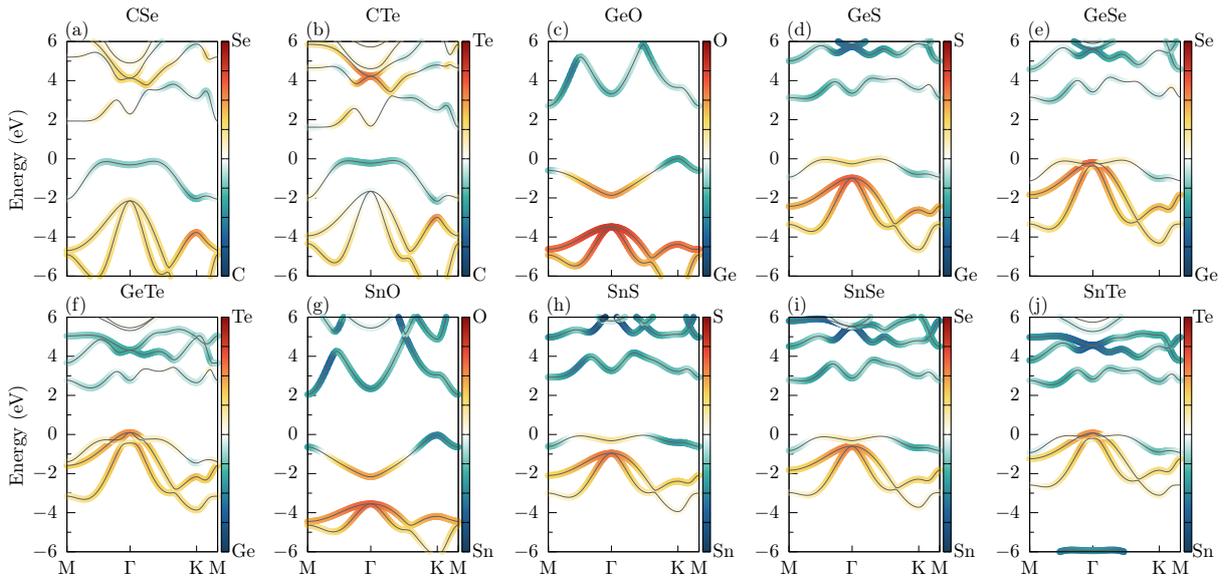


Figura 3.5: Estruturas de banda eletrônica resolvidas por átomo dos materiais hexagonais do grupo IV-VI dinamicamente estáveis. As energias zero foram definidas no VBM. C-VI (a,b); Ge-VI (c-f); Sn-VI (g-j).

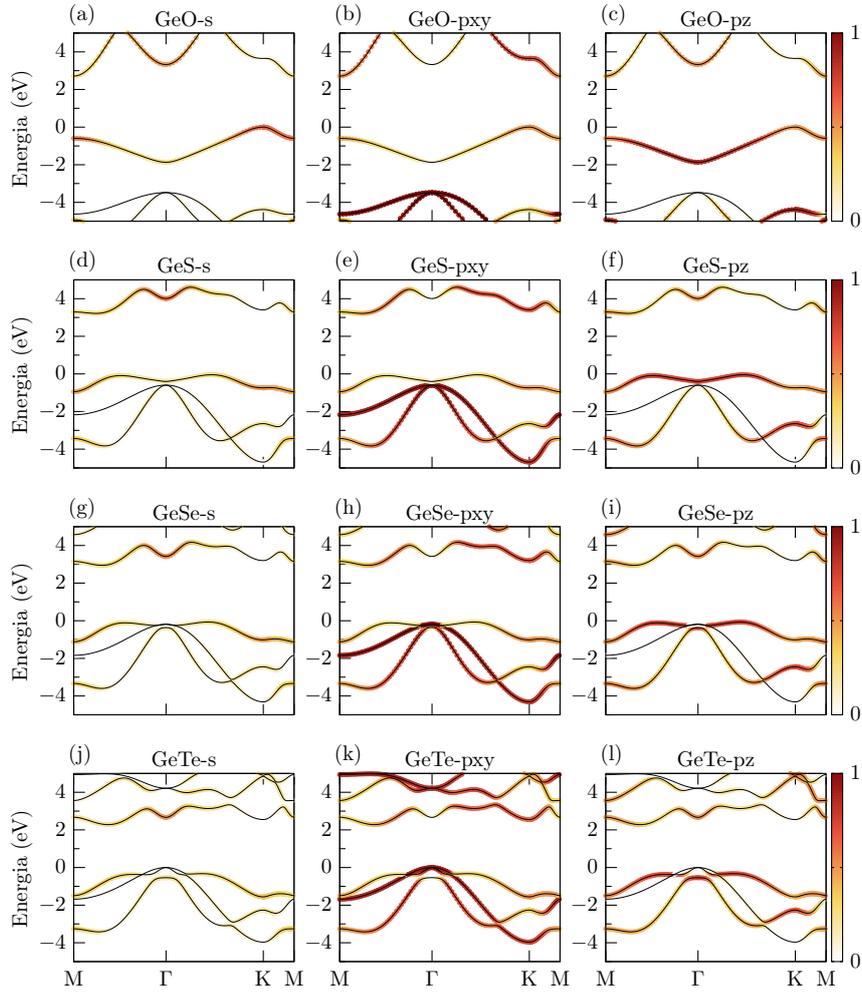


Figura 3.6: Estruturas de banda eletrônica resolvidas por orbitais do sistema Ge-VI, projetadas em s , p_{xy} e p_z , para GeO (a-c), GeS (d-f), GeSe (g-i) e GeTe (j-l).

Na Figura 3.5 é mostrada a estrutura de bandas HSE06 com projeção atômica do grupo IV-VI estáveis. Os funcionais híbridos como o HSE06 combinam DFT padrão com os cálculos Hatree-Fock (HF), uma alternativa aos desafios da convergência do GW. Nota-se que as formas das bandas são imperceptíveis à escolha de aproximações de troca-correlação, a diferença significativa está no valor do *gap*.

No caso dos materiais de óxido hexagonais estáveis, o valor do *gap* HSE06 é de 2,71 eV e GW 4,22 eV para GeO. Em relação ao SnO 2,08 eV e 3,29 eV, respectivamente. O grupo VI (O,S,Se,Te) ocupa a mais baixa energia em VBM, já o grupo VI (Ge,Sn) ocupa energia mais alta (veja a Figura 3.5).

O VBM é dominado por orbitais hibridizados $s+p_z$, posicionados no ponto K de alta simetria e o CBM é composto principalmente por orbitais p_{xy} , permanecendo no ponto M. Para os outros materiais hexagonais, os resultados mostram que, se o calcogeneto é modificado na sequência dos raios atômicos: $S < Se < Te$, o HSE06 (G_0W_0) diminui os *gaps* da banda. Tal tendência ocorre devido à diminuição da eletronegatividade, seguindo tal sequência, acoplada ao aumento do parâmetro de rede. Aqui, o VBM também é dominado por uma combinação entre os orbitais p_z , enquanto o CBM é composto por uma mistura de orbitais p_{xy} .

É possível notar que δ está diretamente associado à diferença de eletronegatividade entre os elementos do grupo IV e VI, quanto maior a diferença, maior é δ (Tabela 3.2). O carbono-VI apresenta maior diferença de eletronegatividade. A diferença de potencial eletrostático entre a superfície Ge e a superfície S em GeS é de 0,73 eV, enquanto é de 0,51 eV para GeSe, que estão em estreita concordância com valores calculados de 0,76 eV (GeS) e 0,54 eV (GeSe) [111, 122]. Para GeO (GeTe), o valor de assimetria calculado é 1,09 eV (0,24 eV).

Para cada família do grupo IV, o valor do *gap* aumenta com a diminuição do tamanho dos átomos de calcogênio. A hibridização s-p mais forte para os átomos de calcogênio menores e os materiais do grupo IV correspondentes aumenta a divisão entre os estados de ligantes e anti-ligantes e, portanto, abre o *gap*.

Tais cálculos (HSE06 e G_0W_0) revelam que ambos CSe e CTe são semicondutores de *gap* indiretos. Nestes materiais, os estados de VBM (Γ -K) são principalmente contribuídos por elétrons C- p_z , enquanto os estados CBM (M - Γ) são compostos principalmente de estados Se, Te- p_z .

Nota-se também que Ge, Sn(S, Se e Te) são semicondutores com grandes valores de *gap* indireto, variando entre 3,16 - 4,22 eV. Resultados semelhantes foram encontrados GeS [111], GeSe [111, 123, 124]. A VBM está localizada em Γ -K para Ge(S, Se) e GeTe está localizada em Γ e a CBM está localizada entre Γ e o ponto M, o SnX (X = S, Se, Te), segue na mesma configuração que o GeX (X = S, Se, Te).

Também é possível ver os estados VBM que têm contribuições S, Se e Te- p_z , enquanto os estados CBM são compostos principalmente por estados Ge- p_z . Comportamento semelhante ao obtido para Ge(S, Se e Te) é encontrado nas estruturas de banda eletrônica de Sn(S, Se e Te), exceto para SnS onde a CBM está localizada em M, que também pode ser visto em [123]. É interessante notar que a banda de valência mais próxima do nível de Fermi tem a forma de um chapéu mexicano. Esse tipo de estrutura tem atraído muita atenção recentemente pois pode levar a propriedades interessantes, como supercondutividade e ferromagnetismo [125].

Os materiais estáveis do grupo IV-VI Ge, Sn (S, Se, Te) podem ser classificados como semicondutores WBG (*Wide Band Gap*), ou seja, semicondutores de grandes *gaps*, que podem ser aplicados em vários dispositivos, como contatos transparentes, junções p-n e transistores de filme fino [126]. Isso porque um material com *gap* superior a aproximadamente 3,1 eV é normalmente considerado "transparente" [127]. Os materiais CSe e CTe podem ser considerados semitransparentes (*gap* maiores que 2 eV).

Para GeS e GeSe, no grupo espacial $pnma$, foram realizados cálculos semelhantes (próximo capítulo). O HSE06 (G_0W_0) obteve um *gap* indireto de 2,35 eV (3,10 eV) e um *gap* direto de 1,59 eV (1,75 eV) para GeS e GeSe. Em relação à rede hexagonal *buckled*. O cálculos aqui apresentados preveem grandes *gaps* indiretos de: 3,26 eV (4,13 eV) para GeS e 3,00 eV (3,44 eV) para GeSe. Assim, a modificação na rede cristalina 2D leva um aumento do *gap*. O mesmo vemos para o SnX ortorrômbico (S, Se, Te).

Para a rede hexagonal, os cálculos aqui realizados (HSE06) para GeO (SnO) indicam menores band *gaps* indiretos de 2,71 (2,08 eV) onde o VBM está ao longo do ponto K e CBM localiza-se no ponto M. Assim, mais uma vez a rede cristalina 2D desempenha um papel crucial no comportamento da estrutura eletrônica de tais materiais.

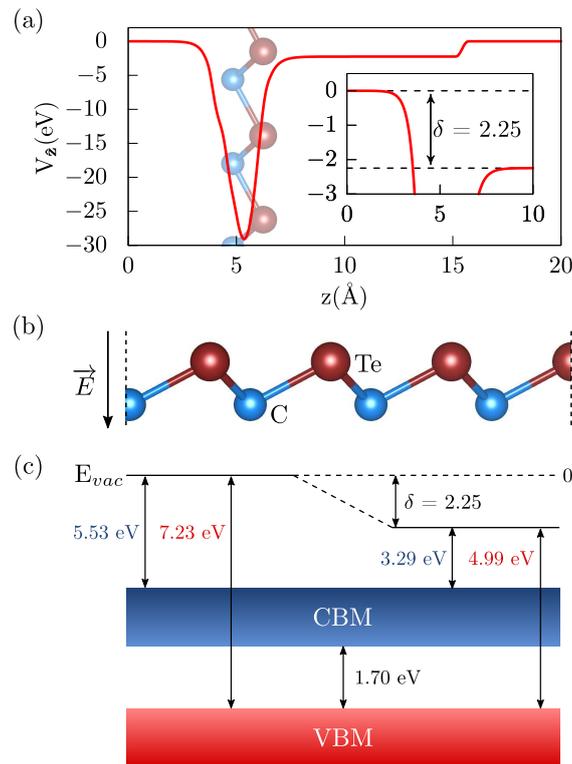


Figura 3.7: (a) Energia potencial média para CTe ao longo da direção perpendicular ao plano do material. (b) Direção do campo elétrico devido à diferença de potencial entre os diferentes lados do material. (c) Ilustração esquemática dos deslocamentos de banda do CTe, apresentando os valores do CBM e VBM alinhados com os diferentes níveis de vácuo do sistema.

Tabela 3.3: Assimetria entre os dois níveis diferentes de energia de vácuo (δ) para os materiais Janus hexagonais estáveis do grupo IV-VI.

| 2D IV-VI | CSe | CTe | GeO | GeS | GeSe | GeTe | SnO | SnS | SnSe | SnTe |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| δ (eV) | 2,46 | 2,25 | 1,09 | 0,73 | 0,51 | 0,24 | 1,26 | 1,06 | 0,81 | 0,51 |

A Figura 3.7, representa a média planar do potencial eletrostático, ao longo da direção perpendicular. O platô nos lados esquerdo e direito do material indicam o nível de energia do vácuo. Ao comparar o nível de energia do vácuo em ambos os lados, podemos notar uma assimetria (δ), que é apresentada em detalhes, para o CTe. As regiões do vácuo esquerda e direita diferem em cerca de 2,25 eV, a tabela 3.3 mostra todos os valores de δ para os Janus Hexagonais do grupo IV-VI. Nesses materiais, as duas sub-redes são deslocadas na direção perpendicular ao plano atômico, resultando em uma geometria encurvada. Uma vez que uma sub-rede é composta por elementos do grupo IV e a outra por elementos do grupo VI, há um gradiente de potencial normal ao plano basal do material 2D, que leva a um campo elétrico intrínseco perpendicular \mathbf{E} , cuja direção segue a diferença de eletronegatividade originada pelos diferentes átomos que constituem cada uma das sub-redes, da mais baixa para a mais alta conforme mostrado na Figura 3.7. Além disso, a Figura 3.7, é uma representação esquemática dos deslocamentos da banda do CTe ($\delta = 2,25$ eV), indicando os valores do CBM (5,53 e 3,29 eV) e do VBM (7,23 e 4,99 eV) alinhado com os diferentes níveis de vácuo esquerdo e direito do material. O *gap* eletrônico calculado do DFT-HSE06 de 1,70 eV também é mostrado.

3.2.1 Mobilidade Eletrônica

Em semicondutores inorgânicos, o comprimento de onda coerente dos elétrons ativados termicamente ou buracos na temperatura ambiente é muito maior do que sua constante de rede e é próximo ao dos modos de fônons acústicos no centro da primeira zona de Brillouin (BZ) [128]. O acoplamento elétron-fônon domina o espalhamento em regime de baixa energia [129]. Assim pode-se efetivamente calcular a mobilidade eletrônica pela teoria do potencial de deformação (DP) proposta por Bardeen e Shockley [130]. Com base na aproximação de massa efetiva, a teoria DP foi extensivamente aplicada para estudar a mobilidade eletrônica em materiais bidimensionais [128, 131]. Ela pode ser descrita como:

$$\mu^{2D} = \frac{2e\hbar^3 C^{2D}}{3k_b T |m_i^*|^2 E_1^2} \quad (3.1)$$

onde m_i^* é a massa efetiva ($i = \text{buracos, elétrons}$), calculada na direção x e y , $m_i^* = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E_0(k)}{\partial k^2}$, T é a temperatura 300K. E_1 é a constante DP que denota o deslocamento da *band edges* (CBM para elétrons e VBM para buracos) induzida pela deformação, definida como $E_1 = \partial E_{edge} / \partial \delta$. C^{2D} é o módulo de elasticidade de um cristal uniformemente deformado para simular a distorção da rede, $C^{2D} = [\partial^2 E / \partial \delta^2] / S_0$, onde E é a energia total da super célula, δ é a aplicação do *strain* uniaxial e S_0 é a área otimizada da super célula.

Ressalta-se que a equação 3.1 acima considera a interação entre portadores livres e fônons acústicos longitudinais. Portanto, a mobilidade eletrônica calculada pode ser considerada apenas como a mobilidade intrínseca do portador, que geralmente é maior do que o valor medido pelo experimento devido à dispersão de impurezas.

Na Figura 3.8-a é apresentado a estrutura do CTe-*nanosheet*, em (b) na mesma Figura foi feito um *fit* parabólico para analisar o módulo de elasticidade C^{2D} , e por fim na Figura 3.8c-d, são os ajustes lineares para obtenção do potencial de deformação E_1 para CBM e VBM nas direção *armchair* (x) e *zigzag* (y), respectivamente.

O potencial de deformação (E_1) e a massa efetiva m_i^* , são os fatores mais relevantes que determinam a mobilidade eletrônica [132]. Partindo da análise da Tabela 4.3, o módulo de elasticidade é maior no sistema CSe e menor no SnTe. No entanto, o módulo de elasticidade do CSe é inferior ao MoS2 138,05 N/m (ver apêndice D) e mais ainda distante em relação ao grafeno 340 N/m [133].

Ocorre uma assimetria entre os valores dos elétrons e buracos e uma alta anisotropia na mobilidade eletrônica, como mostra a Tabela D.3. A diferença nos valores da mobilidade eletrônica nas direções *armchair* (x) e *zigzag* (y) é uma indicação das propriedades mecânicas anisotrópicas intrínsecas no plano, facilitando a separação elétron/buraco. Para os buracos pode-se observar que quando um módulo do potencial de deformação for menor em comparação com os elétrons, há uma maior mobilidade dos buracos. Também é preciso considerar a massa efetiva dos buracos em relação a dos elétrons, que deve ser menor também.

Pequenas deformações estruturais na direção x ou y , em alguns materiais como GeO, GeS e SnX ($X = \text{O, S, Se, Te}$) tem relação com oscilações longitudinais dos fônons ao longo de um determinado eixo, portanto baixa deformação do potencial significa quase nenhum efeito sobre a função de onda causando pouca mudança em sua energia [132]. Além disso, materiais com baixa massa efetiva respondem melhor ao campo elétrico, como por exemplo o GeTe e SnTe.

Os óxidos GeO e SnO, apresentam uma alta mobilidade de elétrons na direção *zigzag* em y, a mobilidade intrínseca do SnO é cerca de $4,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, enquanto

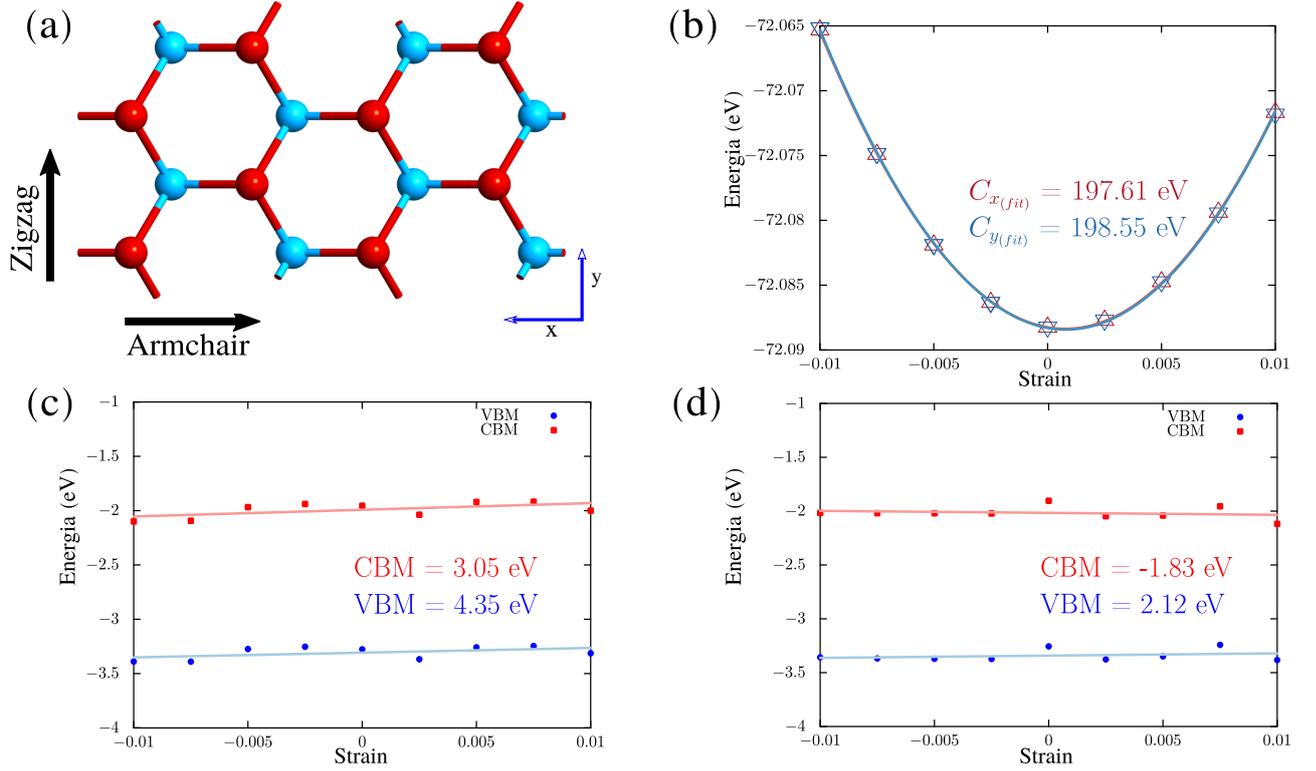


Figura 3.8: (a) Diagrama esquemático das direções das mobilidades eletrônicas calculadas na *nanosheet*. (b) Curvas de energia de deformação ao longo da direção *armchair* e *zigzag* para CTe. Ajustes lineares do CBM e VBM em função *strain* nas direções (c) *zigzag* e (d) *armchair*.

GeO $1,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Por essa razão os óxidos GeO e SnO, podem ser utilizados como transistores de filme fino por apresentar uma alta mobilidade eletrônica, levando a correntes de acionamentos mais altas e velocidades de operação do dispositivo mais rápidas. Transistores baseados em semicondutores de óxido transparente foram recentemente propostos [134–136]. Óxidos WBG podem ser dopados para aumentar ainda mais a mobilidade eletrônica como visto por Yonegaga et al. [137].

3.2.2 Fotocatálise

A fotocatálise pode ser entendida como uma fotossíntese artificial, que acontece em um catalisador que dissocia água ($2\text{H}_2\text{O}$) em suas partes constituintes, hidrogênio (2H_2) e oxigênio (O_2), usando luz artificial ou natural. Termodinamicamente, a reação global de divisão da água é endotérmica com uma variação padrão de energia livre de Gibbs (ΔG_0) de 237 kJ/mol ou $1,23 \text{ eV}$ (Figura 3.9).

Geralmente, uma reação fotocatalítica de divisão da água envolve três etapas principais [138–141]:

Tabela 3.4: Massa efetiva dos elétrons e buracos, respectivamente, m_e^* , m_h^* nas direções *armchair* (AC) em x e *zigzag* (ZZ) em y, C^{2D} módulo elástico (N/m) e potencial de deformação (eV) para todos os sistemas estáveis IV-VI

| 2D IV-VI | m_h^* | | m_e^* | | C_x^{2D} | C_y^{2D} | E_x | | E_y | |
|----------|---------|-------|---------|--------|------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| | AC(x) | ZZ(y) | AC(x) | ZZ (y) | | | VBM | CBM | VBM | CBM |
| CSe | 0,79 | 1,06 | 1,00 | 0,76 | 97,34 | 97,27 | 2,51 | 3,31 | 2,06 | -3,10 |
| CTe | 0,95 | 1,16 | 1,10 | 0,89 | 82,08 | 82,47 | 4,35 | 3,05 | 2,12 | -1,83 |
| GeO | 2,43 | 1,30 | 0,58 | 0,64 | 51,72 | 52,75 | 1,70 | 2,10 | -1,35 | 0,98 |
| GeS | 1,36 | 1,25 | 0,95 | 2,51 | 40,71 | 40,67 | -0,47 | 2,58 | -0,87 | -4,03 |
| GeSe | 1,55 | 1,28 | 0,71 | 0,90 | 33,61 | 33,67 | -4,52 | 1,71 | -2,61 | -3,48 |
| GeTe | 0,40 | 0,54 | 0,52 | 0,16 | 28,21 | 28,24 | -6,83 | 1,84 | -7,43 | -7,27 |
| SnO | 2,00 | 0,85 | 0,33 | 0,61 | 40,39 | 40,05 | 2,43 | 2,07 | -1,39 | 0,57 |
| SnS | 0,87 | 2,63 | 0,56 | 0,42 | 27,43 | 27,45 | -1,75 | -1,46 | -0,73 | -2,31 |
| SnSe | 0,80 | 0,98 | 0,98 | 2,96 | 27,24 | 27,29 | -0,65 | 1,77 | -0,57 | -2,01 |
| SnTe | 0,70 | 0,70 | 0,48 | 0,50 | 21,74 | 22,12 | -3,57 | -0,63 | 12,49 | 1,35 |

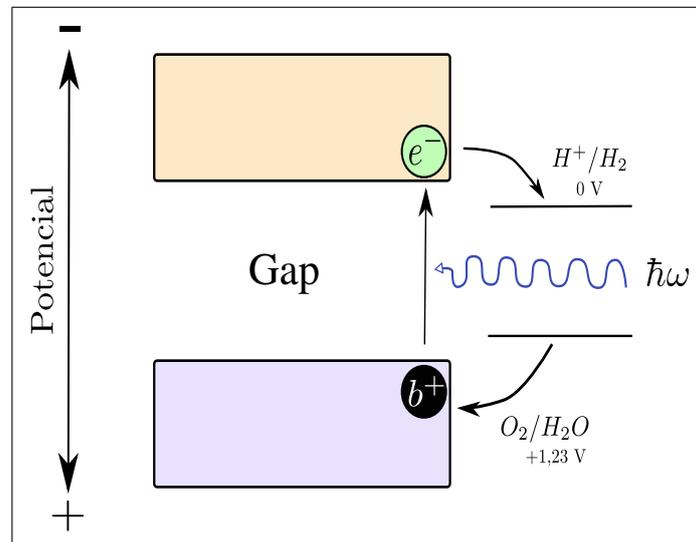


Figura 3.9: Mecanismo de separação da água fotocatalítica em um fotocatalizador baseado em um semicondutor

1. O fotocatalisador é fotoexcitado para gerar elétrons e buracos,
2. os elétrons e buracos fotoexcitados são separados e transferidos para a superfície do fotocatalisador,

Tabela 3.5: Mobilidade eletrônica nas direções x e y da super célula dos materiais estáveis IV-VI

| 2D IV-VI | μ_x | | μ_y | |
|----------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | Buracos | Elétrons | Buracos | Elétrons |
| CSe | $3,5 \cdot 10^2$ | $4,7 \cdot 10^1$ | $2,7 \cdot 10^2$ | $2,3 \cdot 10^2$ |
| CTe | $6,8 \cdot 10^1$ | $1,0 \cdot 10^2$ | $1,9 \cdot 10^2$ | $4,4 \cdot 10^2$ |
| GeO | $4,3 \cdot 10^1$ | $4,9 \cdot 10^2$ | $2,4 \cdot 10^2$ | $1,9 \cdot 10^3$ |
| GeS | $1,4 \cdot 10^3$ | $9,6 \cdot 10^1$ | $4,8 \cdot 10^2$ | $5,4 \cdot 10^0$ |
| GeSe | $9,7 \cdot 10^0$ | $3,2 \cdot 10^2$ | $2,9 \cdot 10^1$ | $4,8 \cdot 10^1$ |
| GeTe | $5,2 \cdot 10^1$ | $4,3 \cdot 10^2$ | $2,4 \cdot 10^1$ | $2,9 \cdot 10^2$ |
| SnO | $2,4 \cdot 10^1$ | $1,2 \cdot 10^3$ | $4,0 \cdot 10^2$ | $4,7 \cdot 10^3$ |
| SnS | $1,6 \cdot 10^2$ | $5,8 \cdot 10^2$ | $1,0 \cdot 10^2$ | $4,1 \cdot 10^2$ |
| SnSe | $1,4 \cdot 10^3$ | $1,2 \cdot 10^2$ | $1,2 \cdot 10^3$ | $1,0 \cdot 10^1$ |
| SnTe | $1,1 \cdot 10^2$ | $1,5 \cdot 10^3$ | $5,05 \cdot 10^0$ | $8,5 \cdot 10^2$ |

3. elétrons e buracos são capturados pelos sítios de reação e consumidos por reações catalíticas.

Para facilitar tanto a redução quanto a oxidação de H_2O por elétrons e buracos fotoexcitados, a correspondência do *gap* é importante. Em síntese quando a energia do fóton da luz incidente é equivalente ou maior que o *gap*, os elétrons na banda de valência (VB) são excitados para a banda de condução (CB), enquanto os buracos são deixados na valência. Os elétrons e os buracos fotoexcitados são posteriormente relaxados e transportados para a superfície onde ocorrem as reações de redução e oxidação, respectivamente.

Para converter eficientemente energia solar por fotocatalisador baseado em semicondutor, o fotocatalisador deve possuir intervalo de banda adequado. O requisito mínimo de energia livre de Gibbs para separação da água é de 1,23 eV, correspondente a uma faixa ótica de $\sim 1000 \text{ nm}$.

Um bom semicondutor para separação da água deve apresentar um intervalo de banda que excede a energia livre de divisão da água, em torno de 1,23 eV. Além disso, a energia do CBM deve ser maior que o potencial de redução H^+/H_2 , e VBM deve ser menor que o potencial de oxidação do O_2/H_2O . Os valores usuais para a redução e oxidação (pH = 0,0 da água) são $E_{red}^{H^+/H_2} = -4,44 \text{ eV}$ e $E_{red}^{O_2/H_2O} = -5,67 \text{ eV}$. Para outros valores de pH, os potenciais redox seguem a equação de Nernst. A relação fica

$$E_{red}^{H^+/H^2} = (-4,44 + pH \times 0,059) \text{ eV} \quad E_{red}^{O_2/H_2O} = (-5,67 + pH \times 0,059) \text{ eV} \quad [142].$$

As evoluções dos *gaps* e *offsets* dos materiais hexagonais estáveis em comparação com os potenciais redox da água na faixa de pH de 0 a 14 são mostradas na Fig 3.10, com o objetivo de verificar a capacidade de tais materiais para geração eficiente de hidrogênio por separação fotocatalítica.

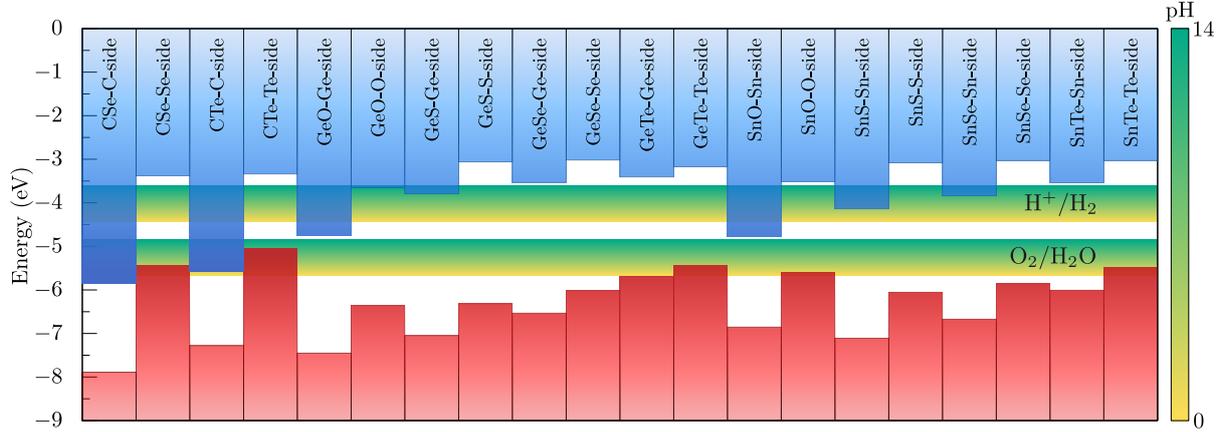


Figura 3.10: *Band edges* para todos os materiais Janus hexagonais do grupo IV-VI. Todos são apresentados com alinhamentos em relação aos lados dos materiais. Há também o potencial de redução/oxidação da água em função do valor do pH (região verde e amarela)

É importante notar que boa parte dos materiais preenche as condições para serem bons materiais fotocatalisadores (*gap* maior que 1,23 eV). A alta mobilidade do portador facilita a migração rápida e a separação eficiente dos pares elétron-buraco foto-gerados. Além disso, as distinções óbvias entre a mobilidade do elétron e a mobilidade do buraco podem reduzir a probabilidade de recombinação de portadores foto-gerados, melhorando significativamente a atividade fotocatalítica.

Destacam-se como excelentes fotocatalisadores o SnTe e o GeTe. Os outros materiais precisam de um potencial de polarização externo para se adequarem a faixa de pH, assim a maioria dos materiais funcionam para toda a faixa de pH, conforme indicado pelas regiões verde-amarelas para os potenciais de redução e oxidação. Deve-se notar também que uma das características fundamentais dos calcogenetos é a alta estabilidade em um ambiente ácido, especialmente se em combinação com outros metais de transição [143].

3.3 Propriedades Ópticas

É de conhecimento que as excitações eletrônicas constituem um parâmetro essencial para desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. Em materiais de baixa dimensão,

os efeitos de muitos corpos, ou seja, as correlações elétron-elétron e as interações elétron-buraco são de suma importância para compreensão das propriedades excitadas, como a absorção e a emissão.

Como já relatado, a DFT geralmente falha em descrever corretamente as propriedades do estado excitado. A este respeito, o MBPT manifesta-se como uma estratégia altamente disponível para a compreensão das interações elétron-buraco. Na estrutura do MBPT, a solução da Equação BSE em cima das correções de autoenergia GW tem obtido sucesso na predição de espectros ópticos de materiais 2D.

Os espectros de absorção óptica são determinados pela parte imaginária da função dielétrica macroscópica, equação 1.52 ($\text{Im } \epsilon_2$). GW-RPA(sem interação elétron-buraco) e GW-BSE(efeitos excitônicos incluídos) são calculadas a partir das funções dielétricas com decomposição das principais transições excitônicas, obtidas a partir da diagonalização do Hamiltoniano BSE, onde a altura da barra (*Oscillator Strength* - OS), mostradas na Figura 3.11) indica a intensidade óptica relativa das excitações.

As correlações elétron-buraco modificam dramaticamente o perfil do espectro óptico. Para todos os materiais estáveis, os picos de absorção excitônico são deslocados para o vermelho e a característica do espectro é completamente diferente em comparação com o espectro GW-RPA com um aumento principal em sua intensidade de absorção relativa.

A intensidade de absorção relativa é um parâmetro chave na descrição do coeficiente de absorção. Ele pode ser determinado por meio de experimentos, cálculos *ab initio* e semi-empíricos. O OS tem sua origem na abordagem clássica para determinar o índice de refração(n) em um meio dispersivo, dada a presença de um campo elétrico, partindo de pressupostos de polarizabilidade. Dentro da abordagem GW-BSE, obtém-se o OS a partir da expressão do espectro de absorção óptica da equação 1.53.

Todos os materiais, exceto GeO e GeS, apresentam o picos de absorção na região do espectro visível e no infravermelho (NIR)¹, o que é evidente a partir dos picos de alta absorção em aproximadamente 1,87 e 3,14 eV na região visível de seus respectivos espectros. Resultados semelhantes para GeSe (3,00 eV) e SnS (3,03 eV) podem ser vistos em [111, 124].

Como os comprimentos de onda da luz (advindas do sol) que chegam à Terra estão nas regiões ultravioleta ao infravermelho, alguns desses materiais se destacam como componentes promissores para várias aplicações ópticas, fotovoltaicas e fotocatalíticas.

A energia de ligação de um exciton (E_b) é definida como a diferença entre a energia do exciton e a energia de transição banda-a-banda dominante, onde ocorre a transição

¹NIR - Infravermelho Próximo

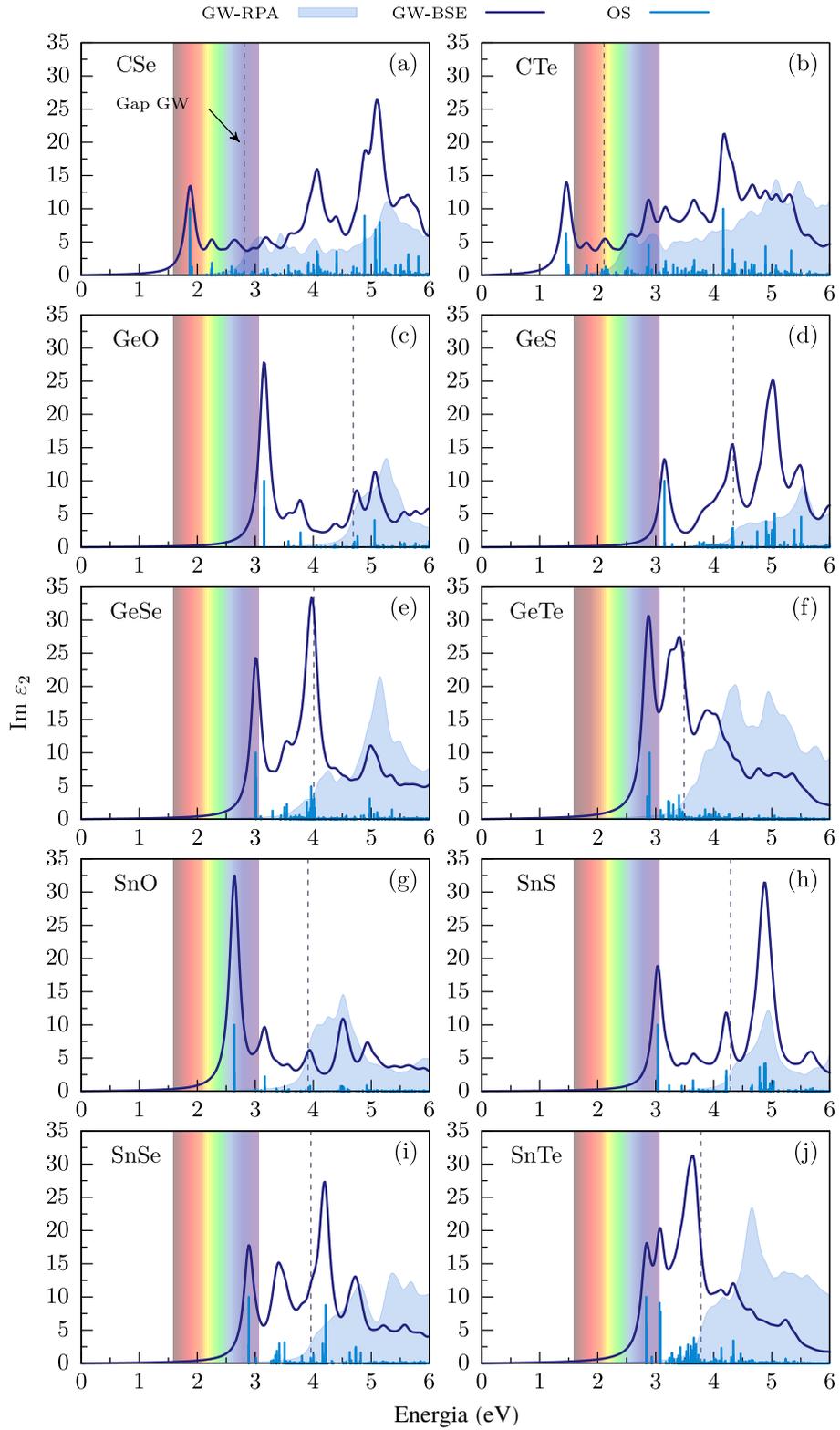


Figura 3.11: Parte imaginária da função dielétrica calculada com GW e GW+BSE e o *oscillator strenght* de estados excitados individuais (barras azuis) para materiais hexagonais do grupo IV-VI dinamicamente e termicamente estáveis. C-VI (a,b); Ge-VI (c-f); Sn-VI (g-j). As linhas tracejadas pretas indicam *gap* GW

direta de menor energia. Foi verificado a existência de excitons de Mott-Wannier fortemente ligados em todas as monocamadas hexagonais estáveis do grupo IV-VI, o que indica que os excitons são termicamente estáveis à temperatura ambiente. Esses efeitos desempenham um papel crucial na resposta óptica.

Existe uma relação diretamente proporcional entre o *gap* GW (E_g) e a energia de ligação do éxciton, isto é, quanto maior o E_g maior será a energia de ligação [144]. Para um sistema com E_g grande, a blindagem é fraca e o éxciton liga-se fortemente, dando origem a uma extensão espacial relativamente estreita (Veja a Figura 3.12). Em contraste, para um sistema com um E_g menor, a blindagem é mais robusta e o éxciton se liga a uma extensão espacial relativamente ampla.

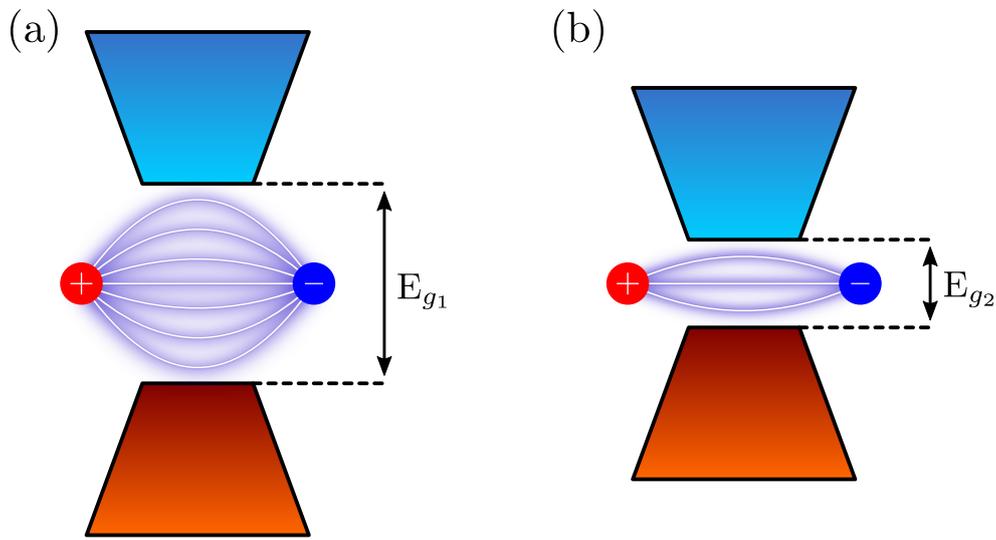


Figura 3.12: Ilustração da relação entre o *gap* e a Energia de ligação do éxciton: (a) E_g grande e (b) E_g pequeno.

Para corroborar com os resultados, foi utilizado a teoria semiclássica de Mott-Wannier [145]. Em alguns semicondutores tradicionais em sua forma *bulk* os elétrons fotoexcitados e seus buracos se comportam como partículas separadas. No entanto, estados de Mott-Wannier, são caracterizados por estados hidrogênicos deslocalizados, ou seja, existe uma energia de ligação entre o buraco e o elétron que se propaga por várias células unitárias. A energia de ligação pode ser calculada da seguinte forma:

$$E_0 = \frac{\eta e^4}{8(\epsilon h)^2} = \frac{\eta^*}{\epsilon_r^2} \frac{m_o e^4}{8(\epsilon_0 h)^2} \approx \frac{\eta^*}{\epsilon_r^2} \times 13,605 \text{ eV} \quad (3.2)$$

Onde $\eta = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ e $\eta^* = \frac{1}{m_o} \left(\frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \right)$ são a massa efetiva reduzida e a massa efetiva reduzida escalonada do par elétron-buraco, respectivamente. A massa efetiva m_i^* ($i = \text{buracos}(h), \text{elétrons}(e)$) é determinada pela curvatura do extremo da banda energia na transição óptica entre VBM e CBM, seguindo a referência [146, 147]. Por último m_o é

a massa de repouso do elétron. Os valores podem ser vistos na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Massa efetiva dos elétrons (e) e dos buracos (h) m_i^* ($i = h, e$), massa efetiva reduzida escalonada (η^*) e a constante dielétrica (ϵ).

| 2D IV-VI | m_h^* | m_e^* | η^* | ϵ |
|----------|---------|---------|----------|------------|
| CSe | 1,51 | 0,16 | 0,14 | 3,60 |
| CTe | 1,22 | 0,14 | 0,12 | 3,80 |
| GeO | 1,16 | 0,44 | 0,31 | 2,43 |
| GeS | 2,04 | 0,22 | 0,20 | 2,83 |
| GeSe | 1,66 | 0,19 | 0,17 | 3,27 |
| GeTe | 0,53 | 0,22 | 0,15 | 3,93 |
| SnO | 0,76 | 0,60 | 0,33 | 2,79 |
| SnS | 0,91 | 0,40 | 0,27 | 2,96 |
| SnSe | 2,14 | 0,23 | 0,21 | 3,16 |
| SnTe | 0,66 | 0,37 | 0,23 | 3,61 |

O raio de Bohr para o estado fundamental é adequado para uma aproximação para o tamanho mínimo do éxciton:

$$a_r = \frac{\epsilon h^2}{\eta \pi e^2} = \frac{\epsilon_r}{\eta^*} \frac{\epsilon_0 h^2}{m_e \pi e^2} = \frac{\epsilon_r}{\eta^*} a_0 \approx \frac{\epsilon_r}{\eta^*} \times 0,52918 \text{Å}. \quad (3.3)$$

Para a maioria dos semicondutores *bulk* clássicos que têm pequenas massas efetivas e grandes constantes dielétricas, as energias de ligação são bem pequenas.

Em geral, os éxcitons se estendem no espaço tridimensional. Para filmes finos e monocamadas, as constantes dielétricas (ϵ) no plano e fora do plano diferem significativamente. No limite estritamente bidimensional, a equação de energia de ligação MW (2D) para o nível fundamental fica:

$$E_{MW}^{2D} = 4E_0. \quad (3.4)$$

Observe que na equação 3.2 a energia de ligação é inversamente proporcional à constante dielétrica ao quadrado. As massas efetivas e as constantes dielétricas são empregadas nos cálculos da energia de ligação do exciton Mott-Wannier. As constantes dielétricas (ϵ) são menores em materiais com menor blindagem eletrônica. Na Tabela 3.7,

podem ser vistos os valores do picos e suas energias de ligações E_b e também a energia de ligação utilizando a teoria semiclássica de Mott-Wannier (E_b^{MW}).

Tabela 3.7: Energias (GW-BSE and GW-RPA) e Energia de Ligação (em eV) do primeiro pico excitônico.

| 2D IV-VI | E^{GW-BSE} (eV) | E^{GW-RPA} (eV) | E_b (eV) | E_b^{MW} |
|----------|-------------------|-------------------|------------|------------|
| CSe | 1,87 | 2,81 | 0,94 | 0,61 |
| CTe | 1,45 | 2,11 | 0,66 | 0,48 |
| GeO | 3,14 | 4,69 | 1,55 | 2,93 |
| GeS | 3,14 | 4,34 | 1,20 | 1,37 |
| GeSe | 3,00 | 4,01 | 1,01 | 0,88 |
| GeTe | 2,87 | 3,57 | 0,70 | 0,56 |
| SnO | 2,64 | 3,91 | 1,27 | 2,39 |
| SnS | 3,03 | 4,29 | 1,26 | 1,72 |
| SnSe | 2,88 | 3,96 | 1,08 | 1,12 |
| SnTe | 2,83 | 3,78 | 0,95 | 0,98 |

Tabela 3.8: Raios do éxciton (\AA) no espaço real utilizando GW-BSE (a_r^{GW-BSE}) e a teoria semiclássica de Mott-Wannier (a_r^{MW}).

| 2D IV-VI | a_r^{GW-BSE} | a_r^{MW} |
|----------|----------------|------------|
| CSe | 12,32 | 12,98 |
| CTe | 15,12 | 15,51 |
| GeO | 5,98 | 4,03 |
| GeS | 9,03 | 7,38 |
| GeSe | 11,03 | 9,91 |
| GeTe | 14,00 | 13,12 |
| SnO | 8,17 | 4,40 |
| SnS | 9,42 | 5,61 |
| SnSe | 11,70 | 7,89 |
| SnTe | 12,51 | 8,05 |

Independente do grupo IV, a energia de ligação do exciton diminui em função do aumento do átomo calcogeneto, o que indica um aumento na blindagem eletrônica.

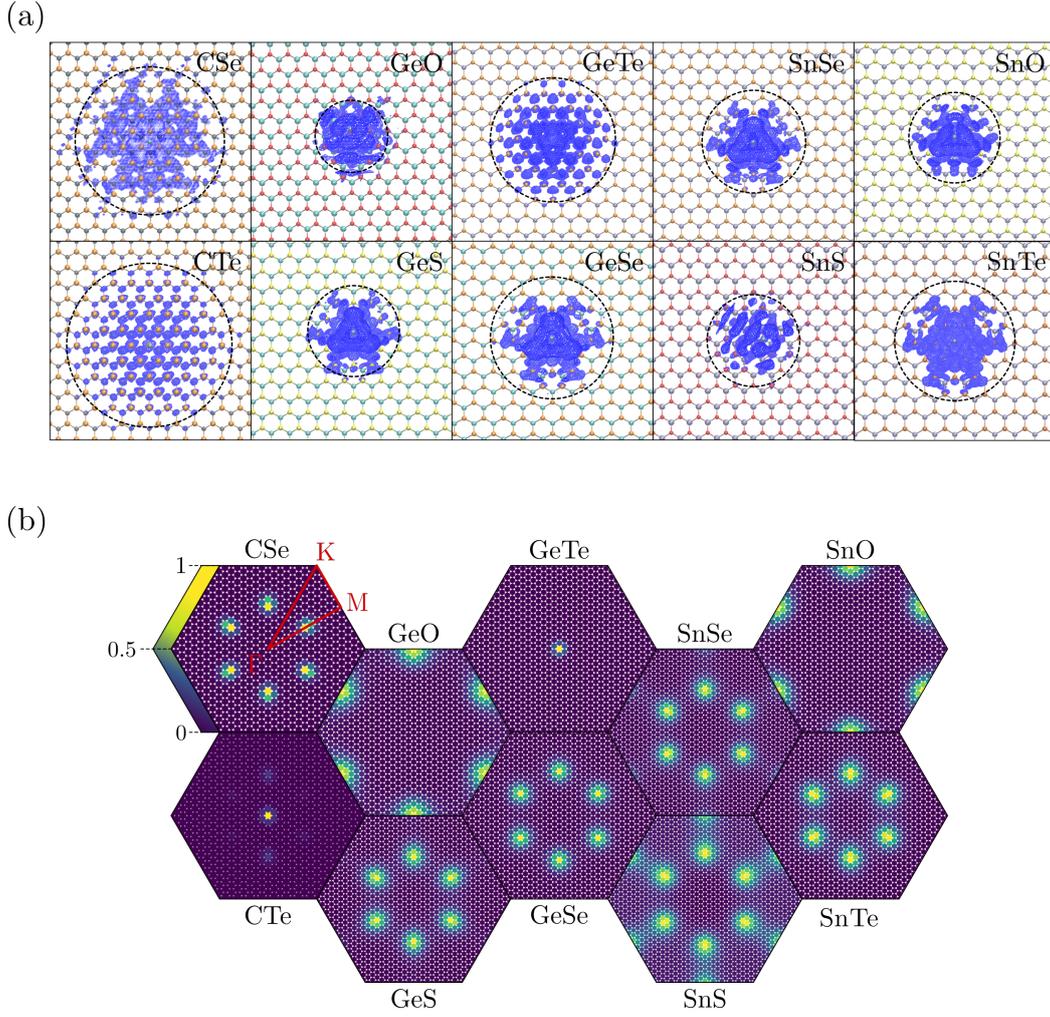


Figura 3.13: (a) Distribuição real e dos (b) espaços de k das funções de onda do éxciton, usando GW-BSE.

Fisicamente, quanto maior o *gap* de energia, mais fraca se torna a blindagem. A blindagem mais fraca corresponde naturalmente a um raio de éxciton menor e, portanto, à energia de ligação mais alta.

Os resultados indicam que os óxidos GeO e SnO apresentam valores elevados, 1,55 eV e 1,27, para as energias de ligação do éxciton. Para as energias de ligação utilizando MW, há uma superestimação dos valores para os óxidos. Isso se deve ao fato da incerteza da constante dielétrica ϵ , uma vez que na equação 3.3 é elevada ao quadrado. Em consonância com essa hipótese, matérias que têm blindagem eletrônica mais baixa, a teoria semiclássica de MW tem maior dificuldade em obter resultados precisos [146]. A medida que aumenta a blindagem eletrônica, a E_b^{MW} se torna mais efetiva. Importante ressaltar que os cálculos semelhantes de energias de ligação do éxciton de monocamadas na estrutura ortorrômbica [148, 149] indica que a rede cristalina desempenha um papel fundamental na determinação do comportamento das propriedades ópticas desses materiais.

A Figura 3.13(a) mostra a distribuição no espaço real, isto é, a amplitude quadrada das primeiras funções de onda do éxciton de Mott-Wannier. No espaço real, a distribuição espacial do primeiro éxciton brilhante torna-se mais ampla em função do átomo do grupo IV ($O \rightarrow Te$) (ver Figura 3.13). O éxciton de baixa energia é mais espacialmente localizado quanto maior for a energia de ligação E_b e mais iônico são os átomos de calcogênio, o que reduz a blindagem eletrônica (valores numéricos da extensão dos éxcitons se encontram na Tabela 3.8).

Na Figura 3.13(b), podemos ver que a principal contribuição para o primeiro pico de éxcitons, para CTe e GeTe vem da transição entre valência mais alta e as bandas de condução mais baixas próximas ao ponto Γ . O caráter do éxciton corresponde ao primeiro pico, em CTe, GeTe e refletem os orbitais do grupo IV p_z dos estados na banda de condução. Em materiais óxidos como GeO e SnO, o éxciton está localizado em M, enquanto nos outros materiais (GeS, GeSe, SnS, SnSe e SnTe) a transição do primeiro éxciton é entre M- Γ . No Apêndice E, são mostrados os éxcitons na estrutura da banda eletrônica.

Para os materiais C-VI, a aproximação de MW é bem apropriada. Como já verificado, em materiais que tem baixa blindagem eletrônica, o modelo subestima o raio do éxciton. Em suma, a aproximação MW apresentou uma boa descrição na tendência das energias de ligações e nos raios atômicos.

Capítulo 4

Puckered Ortorrômbico do Grupo IV-VI

A estrutura *Puckered* Ortorrômbico do grupo IV-VI conta como uma estrutura do tipo “enrugada”, por essa razão do nome *puckered*, essa estrutura é semelhante ao fósforo negro, adotando uma rede cristalina ortorrômbica de grupo espacial *pnma*. Nota-se que o Ge-VI e Sn-VI de poucas camadas foram sintetizados experimentalmente [150–152].

Em comparação com outros materiais 2D, espera-se que os sistemas IV-VI ortorrômbicos, exibam certas propriedades atraentes que podem ser exploradas para aplicações tecnológicas. Por exemplo, prevê-se que esses sistemas tenham flexibilidade mecânica superior, alta absorção óptica e um alto coeficiente termoelétrico [150–152]. Além disso, espera-se que suas estruturas semelhantes ao fosforeno dêem origem à anisotropia na mobilidade do portador, condutividade térmica e absorção óptica.

No entanto, ao contrário do fosforeno, os sistemas *puckered* ortorrômbico do grupo IV-VI são compostos binários, constituídos por dois tipos de elementos das colunas IV e VI da tabela periódica, respectivamente. Como resultado, uma divisão spin-órbita dependente da direção ocorre na estrutura de banda devido à quebra da simetria de inversão [149]. Além disso, trabalhos teóricos recentes previram a coexistência de ferroeletricidade e ferroelasticidade [153], sugerindo potencial aplicação em memória não volátil. Os cálculos de primeiros princípios previram também que os sistemas *puckered* ortorrômbico do grupo IV-VI são mais estáveis e mais resistentes à oxidação do que o fosforeno [148], o que é importante para aplicações práticas, pois o fosforeno sofre de baixa estabilidade estrutural e vulnerabilidade à oxidação quando exposto ao ar.

4.1 Propriedades Estruturais

A forma da estrutura do grupo IV-VI (IV = C, Si, Ge, Sn ; VI = S, Se, Te) considerada neste capítulo é similar ao fósforo negro ortorrômbico. A estrutura unitária é uma camada de quatro átomos (Figura 4.1) que exibe uma camada atômica enrugada com a hibridização sp^3 [154]. Cada átomo do grupo IV liga-se a dois átomos (S, Se, Te) adjacentes na mesma camada atômica a um átomo na próxima camada atômica vizinha.

As Figuras 4.1-a e 4.1-b, mostram a monocamada IV-VI nas direções *zigzag* (y) e *armchair* (x), e a zona de Brillouin 2D correspondente (BZ) é mostrada na Figura 4.1-e com os pontos de alta simetria denotados. Semelhante ao fosforeno, existe uma anisotropia estrutural que resulta na anisotropia da mobilidade dos portadores de carga, que será discutida com mais detalhes no estudo das propriedades eletrônicas.

Para verificar a estabilidade do sistema, é necessário analisar as curvas de dispersões de fônons (ver Figura 4.2), como no sistema Janus Hexagonal o CO e CS não apresentaram uma estabilidade dinâmica. Entretanto o sistema Si-VI (exceto SiO) mantém uma estabilidade dinâmica, isso pois existem poucos módulos de frequências negativas próximo ao ponto Γ . Os óxidos do grupo IV-VI ortorrômbico não são estáveis, isso se deve ao fato da grande diferença de eletronegatividade que distorce a estrutura. Como visto na Figura 4.2, não foi calculado a estrutura Ge,Sn-(S,Se,Te), pois já existem diversos estudos que mostram a estabilidade dinâmica e térmica [155–157].

Na dispersão de fônons da Figura 4.2 existem 3 acústicos e 9 ópticos, ou seja, 12 ramos de fônons correspondentes aos 4 átomos por célula unitária. Os três ramos de fônons mais baixos são acústicos, ou seja, o ramo acústico de flexão fora do plano (FA), transversal no plano (TA) e longitudinal no plano (LA). As dispersões de fônons do sistema Ge,Sn-(S,Se,Te) [158], são bem similares aos sistemas estáveis da Figura 4.2.

Na Figura 4.3 é apresentado o resultado da dinâmica molecular, a fim de averiguar se o sistema ainda continua estável em temperatura ambiente. Diante do último passo calculado (estrutura exposta no centro), pode-se concluir que os sistemas não sofreram nenhuma alteração estrutural, indicando uma estabilidade térmica, nesse caso foi exposto apenas as flutuações da energia potencial total (ΔE).

Os parâmetros de rede dos sistemas estáveis do grupo IV-VI (IV = C, Si, Ge, Sn; VI = S, Se, Te) se encontram na Tabela 4.1. As estruturas estão de acordo com alguns resultados previstos para Ge-VI e Sn-VI em estudos anteriores [159–161]. Foi verificado também o fator de anisotropia k , que é definido como $(b - a)/(b + a)$, a monocamada SiS apresenta maior fator de anisotropia, isso está intimamente ligado com os parâmetros de rede, em seguida verifica-se que o SiTe apresenta o menor fator anisotrópico.

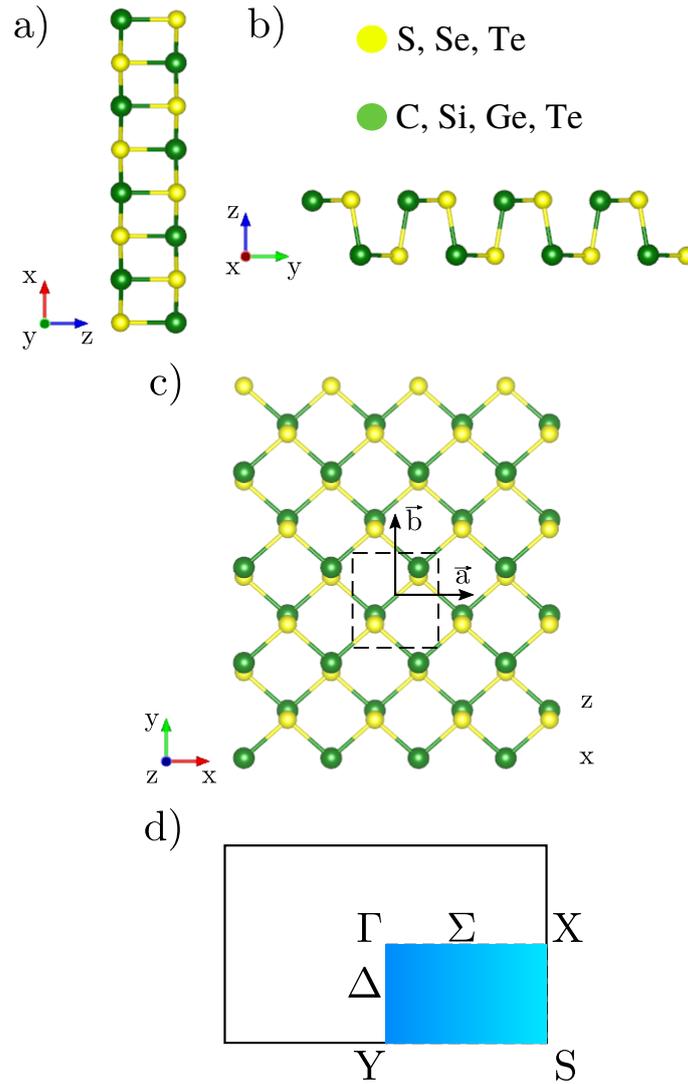


Figura 4.1: (a) Visão lateral ao longo da direção y (b) visão lateral ao longo da direção direção x , (c) visão superior, com os vetores de (\vec{a} e \vec{b}) (d) primeira zona de Brillouin com pontos de alta simetria.

O comprimento médio da ligação entre Ge e seus respectivos calcogenetos (S, Se, Te) é de 2,40 Å, 2,56 Å e 2,75 Å, o que está de acordo com alguns resultados de outros estudos [112, 165, 166]. Os parâmetros de rede do sistema SiS, SiSe, SnS e SnSe estão em concordância com estudos anteriores [10, 167, 168].

4.2 Propriedades Eletrônicas

As propriedades eletrônicas do grupo IV-VI são verificadas por meio das estruturas de bandas. Como visto na Figura 4.4, foi utilizado DFT-PBE e o MBPT- G_0W_0 , mostrando que existe uma diferença significativa no valor do *gap*, assim conclui-se que

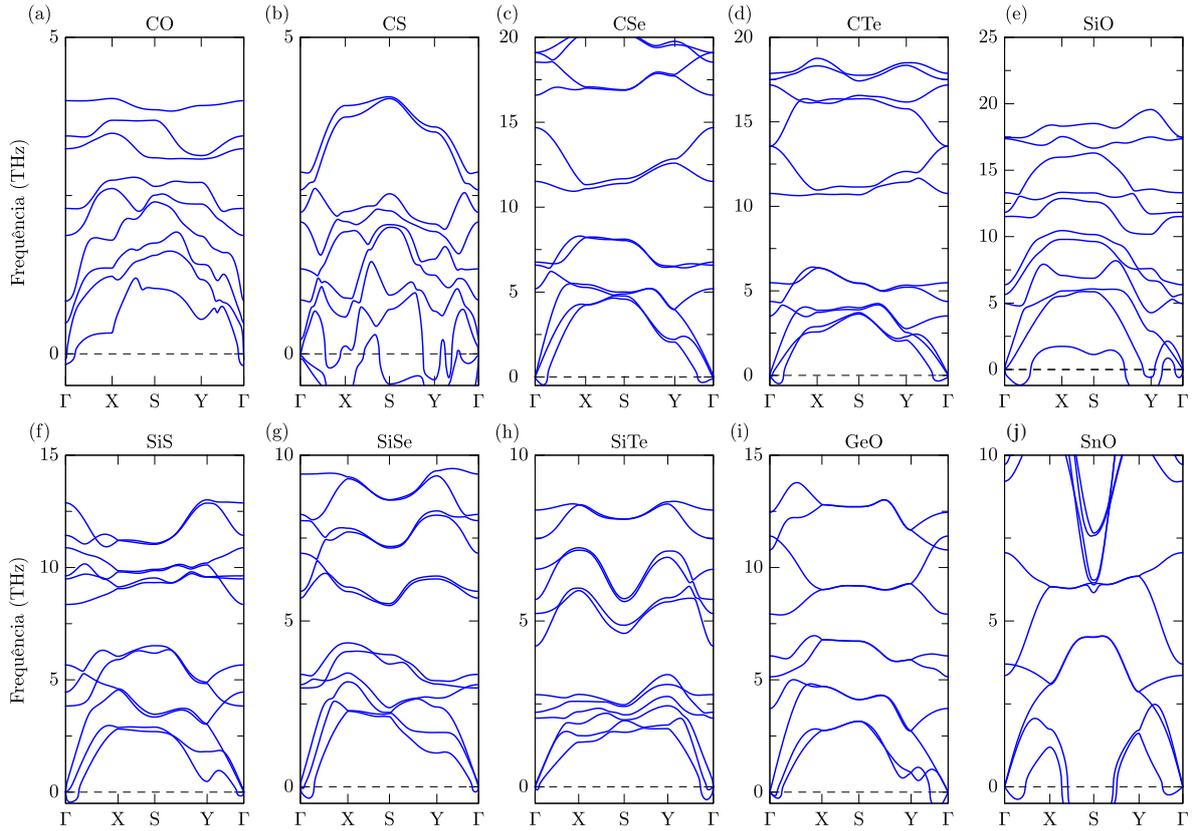


Figura 4.2: Dispersão de Fônons: (a-d) C-VI, (d-g) Si-VI, (h) GeO e (j) SnO

os efeitos excitônicos são consideráveis. A aproximação GW é considerado o estado da arte do mais preciso método, pois estima a auto-energia do elétron a partir de cálculos de energia de quasipartículas em termos de teoria de perturbação.

O confinamento quântico leva a um aumento do *gap* eletrônico. No caso do grupo IV-VI com características altamente anisotrópicas em alguns sistemas, é interessante notar que as formas das bandas são imperceptíveis à escolha de aproximações de troca-correlação, o que dificilmente afeta a dispersão das bandas.

Nota-se que os *gaps* de banda das camadas variam ao longo de uma ampla faixa de energia, como pode ser visto na Tabela 4.2. Por exemplo, a variação é de 1,15 - 3,10 eV (G_0W_0), já os cálculos com o funcional híbrido Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) 0,62 - 2,35 eV.

Diante dos resultados, é possível de observar que o CSe tem *gap* indireto, existe uma pequena diferença no VBM no ponto Δ e Γ cerca de 43 meV, essa diferença aumenta com G_0W_0 em aproximadamente 200 meV. A distinção entre o *gap* G_0W_0 e PBE é cerca de 1,00 eV. Por essa razão é relevante a aproximação de quasipartícula. O *gap* do sistema CTe é indireto ($\Delta - \Gamma$), com o valor de 1,21 eV para G_0W_0 e 1,05 com o funcional HSE06, o que pode ser interessante para aplicações em dispositivos eletrônicos.

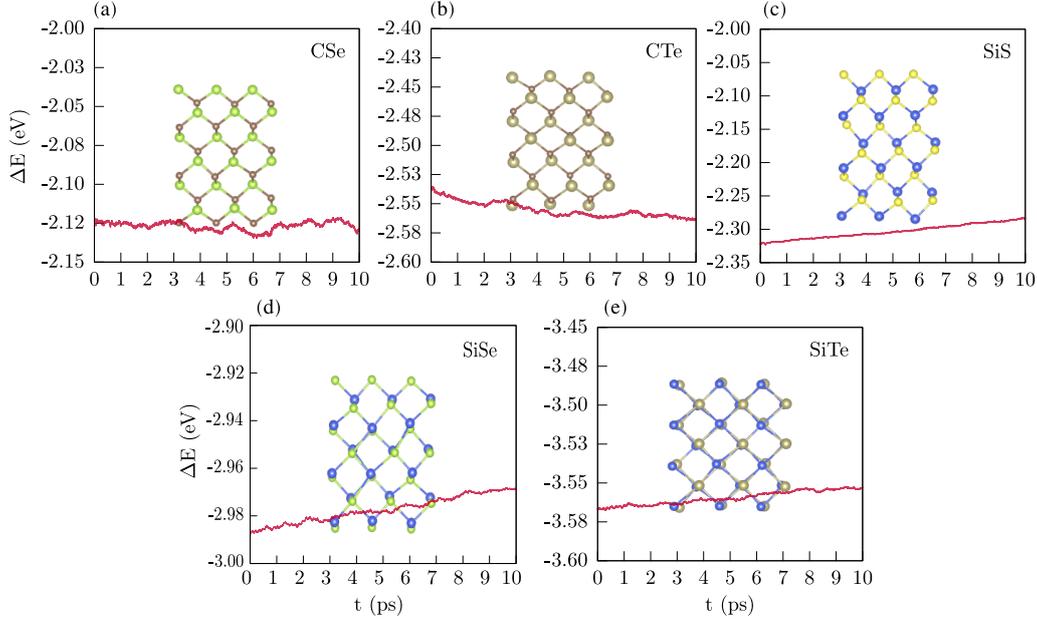


Figura 4.3: Flutuação de energia total durante as simulações AIMD (com temperatura de 300K) dos materiais dinamicamente estáveis, com as inserções das estruturas cristalinas a 10 ps. Sendo (a) CSe, (b) CTe, (c) SiS, (d) SiSe e (e) SiTe.

O sistema Si (S-Se) apresenta *gap* indireto, com valores (G_0W_0), SiS (2,85 eV) e SiSe (1,40), sendo o primeiro um semiconductor de características WBG. O SiTe apresenta um *gap* direto no ponto Σ entre $\Gamma - X$, o que pode ser profícuo em dispositivos optoeletrônicos.

A monocamada de GeS tem transição eletrônica indireta, onde o fundo da banda de condução (CBM) está localizado em Σ ao longo de $\Gamma - X$ e o topo da banda de valência está localizado em Δ ao longo de $\Gamma - Y$. O *bulk* tem transição direta, com valor do *gap* de 1,74 eV [162], isso evidencia como os materiais 2D podem ter características alteradas por causa do confinamento quântico. O sistema de monocamada GeSe caracteriza *gap* direto, ambos CBM e VBM estão localizados em Δ . Com o aumento do número de camadas a transição eletrônica passa a ser indireta [149]. Por fim, GeTe monocamada tem *gap* indireto, com o CBM e VBM localizado em Σ e Δ , respectivamente. Já sua contraparte *bulk* mantém o *gap* indireto. Embora a estrutura do cristal seja notavelmente diferente ao longo da direção *zig-zag* e da direção *armchair*, a dispersão das bandas próxima ao *gap* é quase a mesma ao longo das direções $\Gamma - X$ e $\Gamma - Y$. Por último o sistema Si-(S,Se) apresenta *gap* indireto com valores (G_0W_0), SnS (2,83 eV), o que está bem próximo do material SiS (2,85 eV), no entanto a transição está entre $\Delta - \Sigma$.

O SnSe também tem os mesmos pontos de transição do SnS e o *bulk* tem transição indireta. O SnTe apresenta um *gap* direto no ponto Δ entre $Y - \Gamma$, enquanto o SiTe compartilha a transição direta no ponto Σ entre $\Gamma - X$, o que pode revelar um contraste

Tabela 4.1: Os parâmetros de rede a , b relaxadas e fator de anisotropia k .

| Sistema | Número de Camadas | a (Å) | b (Å) | k |
|---------|-------------------|------------|------------|-------|
| CSe | 1 | 3,04 | 3,98 | 0,133 |
| | ∞ | * | * | * |
| CTe | 1 | 3,38 | 3,83 | 0,062 |
| | ∞ | * | * | * |
| SiS | 1 | 3,34 | 4,76 | 0,175 |
| | ∞ | * | * | * |
| SiSe | 1 | 3,77 | 4,29 | 0,105 |
| | ∞ | * | * | * |
| SiTe | 1 | 4,30 | 4,11 | 0,002 |
| | ∞ | * | * | * |
| GeS | 1 | 3,61 | 4,38 | 0,096 |
| | ∞ | 3,64 [162] | 4,30 [162] | |
| GeSe | 1 | 3,87 | 4,26 | 0,048 |
| | ∞ | 3,82 [160] | 4,38 [160] | |
| GeTe | 1 | 4,14 | 4,33 | 0,022 |
| | ∞ | 4,13 [163] | 4,51 [163] | |
| SnS | 1 | 3,92 | 4,55 | 0,074 |
| | ∞ | 4,04 [164] | 4,35 [164] | |
| SnSe | 1 | 4,26 | 4,50 | 0,027 |
| | ∞ | 4,20 [164] | 4,44 [164] | |
| SnTe | 1 | 4,55 | 4,67 | 0,013 |
| | ∞ | * | * | * |

na absorção óptica.

Na Figura 4.2 apresenta-se as estruturas de bandas projetadas em seus respectivos átomos. A estrutura de banda do CSe (4.2-a) e do CTe (4.2-b), tem a composição do car-

Tabela 4.2: G_0W_0 é a energia do *gap* calculado via aproximação de quasipartícula, a energia do *gap* via funcional híbrido HSE06 e por último o *gap* utilizando GGA-PBE.

| Sistema | Número de Camadas | G_0W_0 (eV) | HSE06 (eV) | PBE (eV) |
|----------------|--------------------------|------------------|---------------|-------------|
| CSe | 1 | 1,86 | 1,60 | 0,87 |
| | ∞ | * | * | * |
| CTe | 1 | 1,21 | 1,05 | 0,57 |
| | ∞ | * | * | * |
| SiS | 1 | 2,85 | 2,15 | 1,40 |
| | ∞ | * | * | * |
| SiSe | 1 | 1,40 | 1,09 | 0,60 |
| | ∞ | * | * | * |
| SiTe | 1 | 1,15 | 0,62 | 0,48 |
| | ∞ | * | * | * |
| GeS | 1 | 3,10 | 2,35 | 1,69 |
| | ∞ | 1,74 [162] | 1,81 [25] | 1,58 [30] |
| GeSe | 1 | 1,75 | 1,59 | 1,12 |
| | ∞ | 1,16 [160] | 1,07 [25] | 1,02 [30] |
| GeTe | 1 | 1,57 | 1,07 | 0,88 |
| | ∞ | 0,61 [163] | 0,65 [163] | 0,61 [169] |
| SnS | 1 | 2,83 | 2,28 | 1,60 |
| | ∞ | 1,26 [162] | 1,24 [25] | 0,82 [25] |
| SnSe | 1 | 1,75 | 1,63 | 1,10 |
| | ∞ | 1,22 [163] | 1,20 [156] | 0,92 [160] |
| SnTe | 1 | 1,41 | 1,15 | 0,83 |
| | ∞ | * | * | * |

bono em sua VBM, já em CBM existe um compartilhamento entre carbono-calcogeneto.

No restante dos materiais estáveis do grupo IV-VI, majoritariamente as bandas de

PBE ——— GW ———

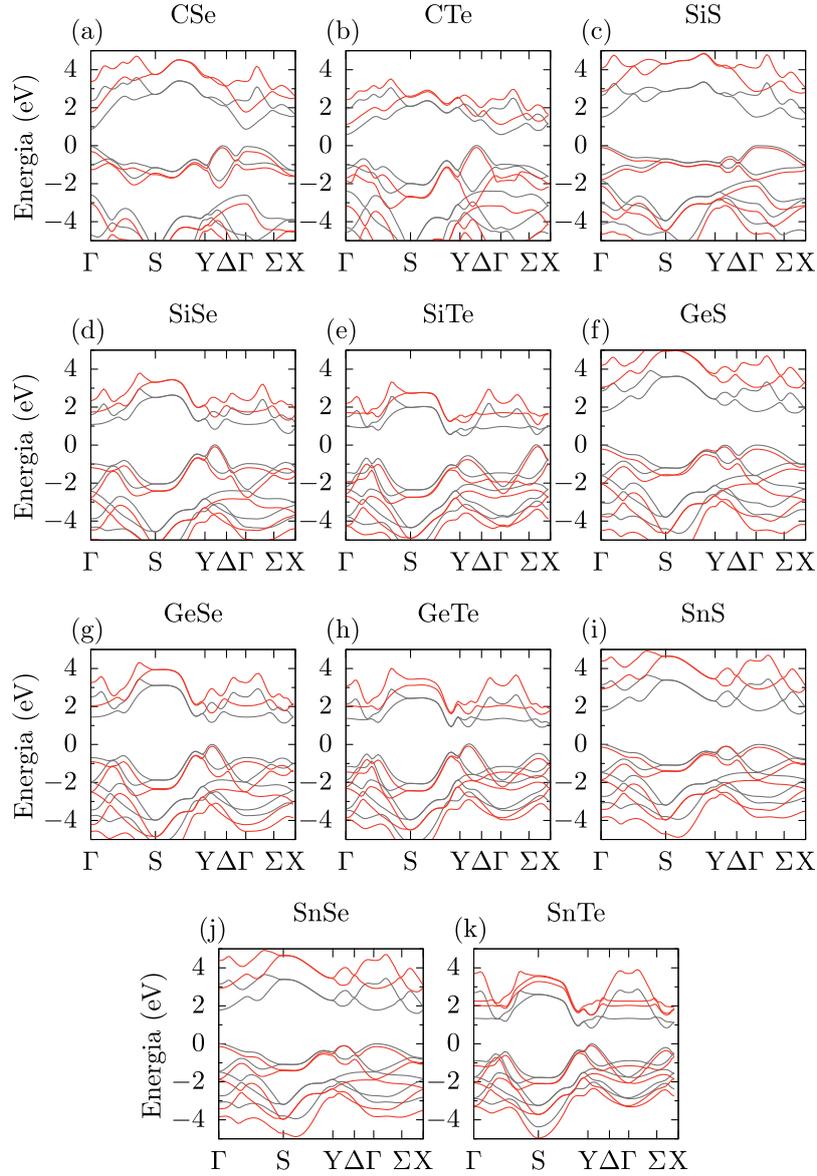


Figura 4.4: As linhas vermelhas representam a estrutura de banda de quasipartícula (G_0W_0) obtidas pelo YAMBO Code. As linhas cinzas representam o funcional GGA-PBE. O topo da banda de valência está em 0.

condução (CB) são atreladas ao grupo IV (Si, Ge, Sn) e os calcogenetos (S, Se e Te) estão na composição da banda de valência (VB).

Diante dos resultados das estruturas de bandas projetadas em seus átomos, foi analisado também as bandas eletrônicas projetadas em seus respectivos orbitais (ver Figura 4.6). Na figura é apresentado apenas o Ge-VI (S, Se, Te), da qual pode-se generalizar para todo o sistema estável do grupo IV-VI (o resto do sistema está no Apêndice B.2). As estru-

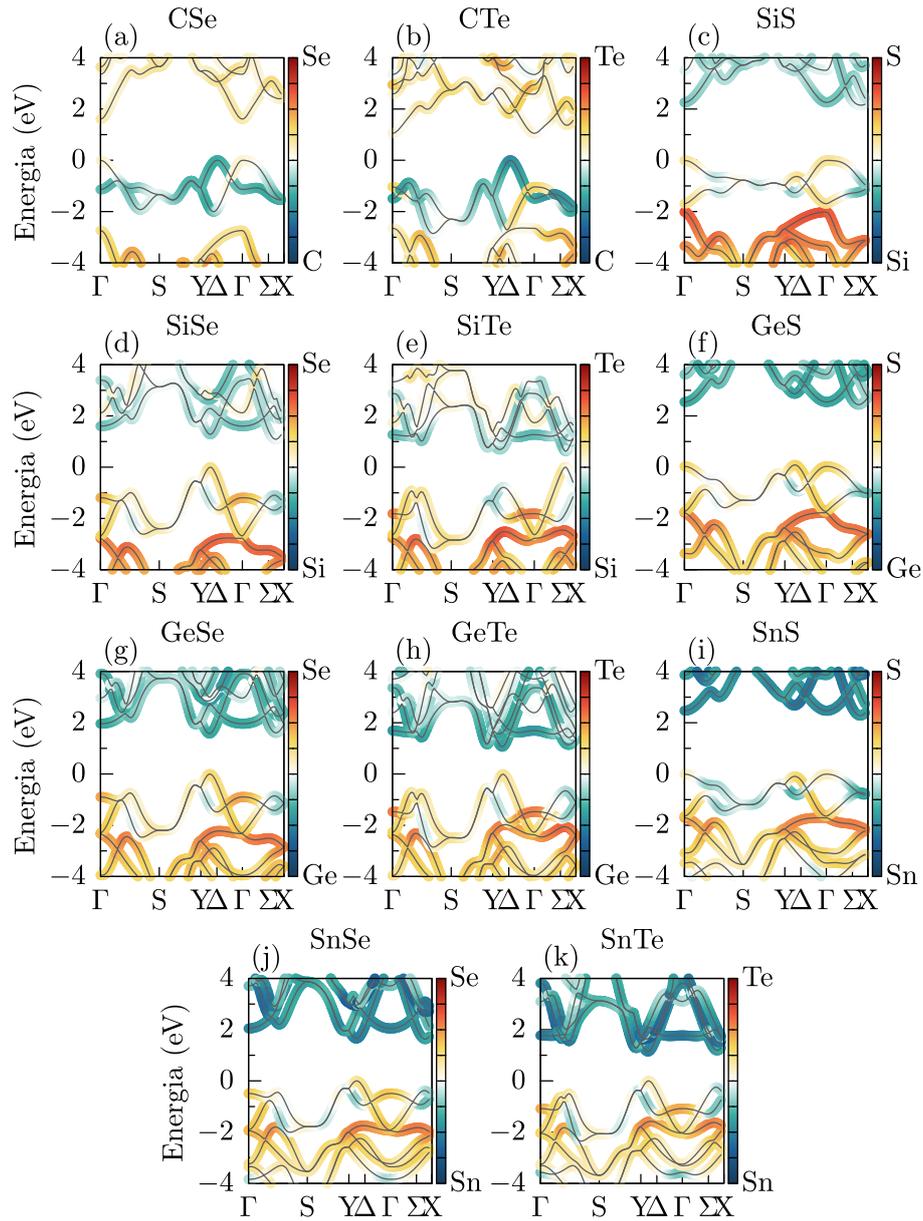


Figura 4.5: Estruturas de bandas eletrônicas projetadas em seus respectivos átomos dos materiais estáveis do grupo IV-VI com o funcional híbrido HSE06. O topo da banda de valência (VBM) foi definida na energia em 0.

turas de banda projetadas foram obtidas usando o funcional híbrido HSE06. Observa-se uma hibridização s - p na banda de valência (VB) onde existe uma dominação do orbital p pelos átomos de calcogeneto, sendo VBM composto por orbital p_{xy} . Na banda de condução em CBM é dominado também pelo orbital p_{xy} , contudo, pelos átomos do grupo IV (C,Si,Ge,Sn).

Para cada família do grupo IV, o gap aumenta com a diminuição do tamanho dos átomos de calcogênio. A hibridização s - p mais forte para os átomos de calcogênio menores e os materiais correspondentes do grupo IV aumentam a divisão entre os estados ligante

e antiligante e, portanto, abre o *gap*, o que ocorre também com o Janus Hexagonal.

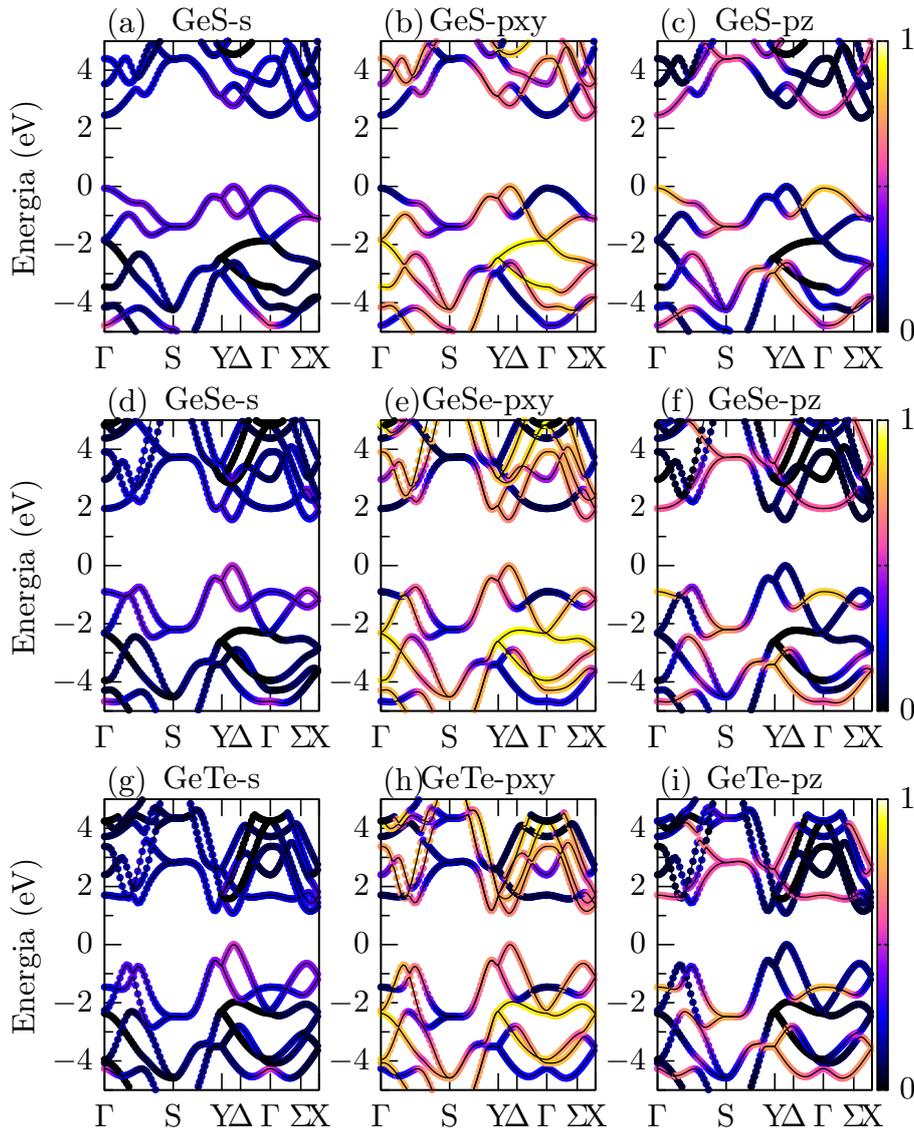


Figura 4.6: Estruturas de bandas projetadas em seus orbitais (s, pxy e pz) do sistema Ge-VI (S, Se, Te) sendo GeS (a-c), GeSe (d-f) e GeTe (g-i).

4.2.1 Mobilidade Eletrônica

A mobilidade do portador (μ_h e μ_e , elétrons e buracos respectivamente) é uma das propriedades mais importantes dos semicondutores. Basicamente define a rapidez do elétron ou buraco dentro do material. Experimentalmente, a mobilidade do portador em materiais 2D pode ser medida em FETs (mobilidade de efeito de campo) ou pelo efeito Hall (mobilidade Hall), e estes não são diretamente comparáveis e são altamente dependentes da temperatura [170].

A aproximação da teoria do potencial de deformação (DPT) é baseada na teoria da elasticidade, para analisar o DPT é necessário analisar o espalhamento acústico longitudinal e óptico de fônons, a qual foi utilizada para os cálculos do Janus do grupo IV-VI hexagonal do capítulo anterior.

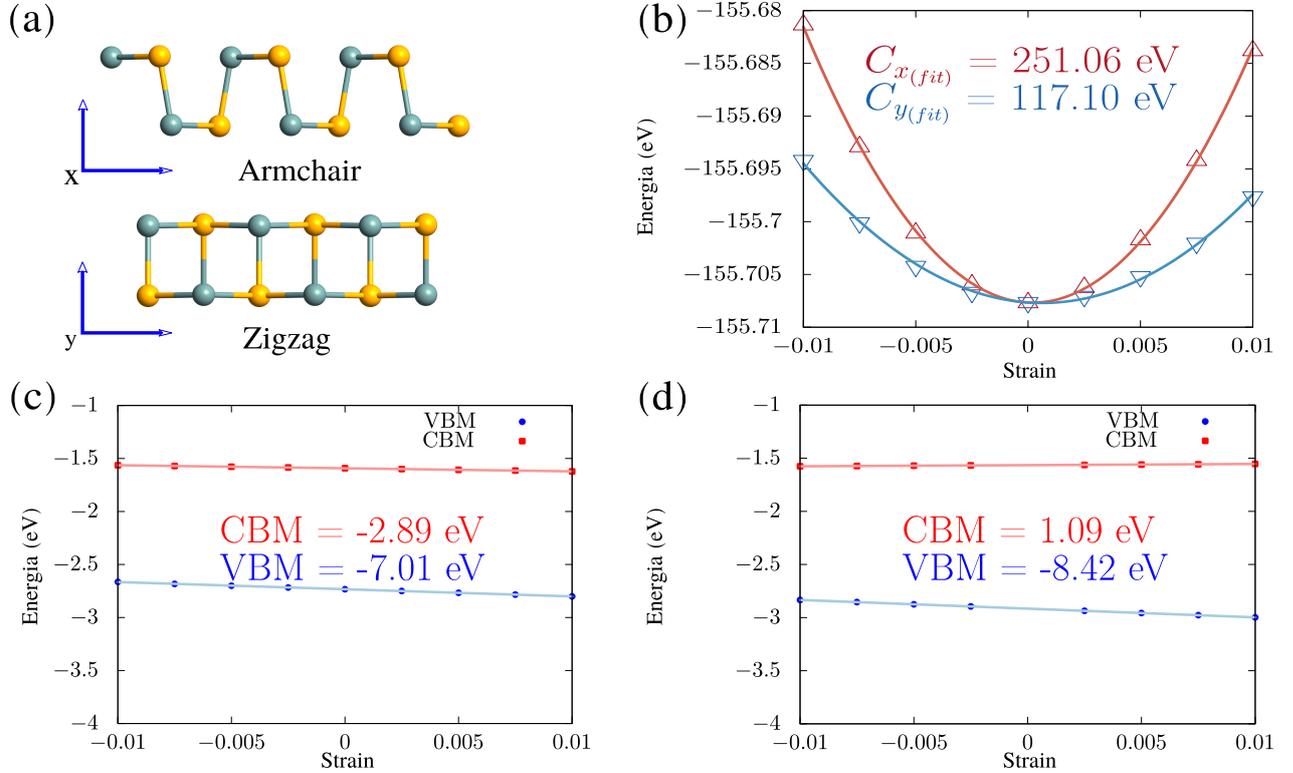


Figura 4.7: (a) Diagrama esquemático das direções das mobilidades eletrônicas calculadas na *nanosheet*. (b) Curvas de energia de deformação ao longo da direção *armchair* e *zigzag* para GeSe. Ajustes lineares do CBM e VBM em função *strain* nas direções (c) *zigzag* e (d) *armchair*.

A mobilidade é limitada pelas interações dos portadores com defeitos ou impurezas ou com fônons. A mobilidade intrínseca limitada por fônons é de maior interesse porque, em última análise, torna-se o limite teórico da mobilidade quando a qualidade do material é alta.

Pode-se observar que a massa efetiva na direção y (ZZ) é menor que na direção x (AC), isso indica um comportamento anisotrópico ao longo das direções *armchair* e *zigzag*. No entanto a deformação do potencial (E_{xy}) não tem tanta diferença, o que indica um comportamento em termos de mobilidade eletrônica de mesma magnitude - outros estudos corroboram com essa hipótese [166, 171, 172].

O módulo de elasticidade pode ser considerado um parâmetro para medir a deformação elástica ($C_{x,y}^{2D}$). Quanto maior o valor, maior a força necessária para produzir a deformação elástica, e mais duro é o material. Existe uma anisotropia muito grande em comparação com o sistema Janus Hexagonal (Veja a Figura 4.7). Essa diferença é maior

quando compara-se a constante de anisotropia, ou seja, CSe apresenta uma anisotropia do módulo de elasticidade 159,78 N/m em x e 23,40 N/m em y . Fato interessante é a mobilidade eletrônica que foi tão alterada, isso se deve ao potencial de deformação (E_{xy}) - os valores podem ser vistos na Tabela 4.3 e na Tabela D.3.

No geral, a faixa da mobilidade de buracos e elétrons a 300K são da ordem de 10^1 e $10^4 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, sendo que todos os materiais do grupo IV-VI apresentam uma mobilidade eletrônica maior, diferente do Janus Hexagonal IV-VI, em que alguns materiais apresentam maiores mobilidades de buracos. Uma hipótese levantada é que a mobilidade dos buracos é amplamente determinada pelo fônon acústico longitudinal, enquanto a mobilidade de elétrons é dominada principalmente pelo espalhamento óptico de fônons [173]. Para colocar esses valores em perspectiva, eles são menores do que a mobilidade do grafeno, que pode chegar a $2,0 \cdot 10^5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Os resultados aqui calculados mostram que o sistema *puckered* ortorrômbico tem maior mobilidade eletrônica do que o Janus Hexagonal, no entanto alguns materiais Janus apresentam uma alta mobilidade de buracos. Sobre a constante elástica (C_{xy}) dos sistemas, destaca-se o sistema C-IV, com uma diferença significativa, principalmente na direção x .

4.2.2 Fotocatálise

Observa-se que o sistema - CTe, SiSe, SiTe, GeTe e SnTe - não superaram 1,23 eV com o funcional híbrido HSE06, o *gap* mínimo necessário para a separação fotocatalítica da água. O GeSe tem *gap* direto, e em princípio é mais eficiente em absorver a radiação visível. No entanto, conforme relatado por Zhang *et. al*, os materiais de *gap* indireto são mais adequados para a atividade fotocatalítica [174]. Isso vem do fato que os elétrons excitados emitem fótons para eventualmente voltar à banda de valência. A presença de diferentes vetores k para CBM e o VBM reduzem a possibilidade de recombinação dos elétrons e dos buracos fotogerados.

Na Figura 4.8, se encontram os alinhamentos das bandas ou *Band edges* do grupo IV-VI, junto com os valores dos potenciais de redução/oxidação da água em função do pH. Pode-se verificar que CSe e o SiS são excelentes fotocatalisadores, os outros materiais (GeS, GeSe, SnS e SnSe) precisam de um potencial de polarização externo para ajustar a faixa redução (HER - *Hydrogen Evolution Reaction*) e oxidação (OER - *Oxygen Evolution Reaction*), como na maioria dos materiais Janus Hexagonal. Os sistemas CTe, SiSe, SiTe, GeTe e SnTe que não atingiram a condição mínima para a reação de fotocatalise podem ser utilizados como catalisadores para a produção de hidrogênio (HER).

O CSe e o SiS, possuem também boas mobilidades de portadores e a mobilidade

Tabela 4.3: Massa efetiva dos elétrons e buracos, respectivamente, m_e^* , m_h^* nas direções *armchair* (AC) em x e *zigzag* (ZZ) em y, C^{2D} módulo elástico (N/m) e potencial de deformação E_{xy} (eV) para todos os sistemas estáveis IV-VI.

| 2D IV-VI | m_h^* | | m_e^* | | C_x^{2D} | C_y^{2D} | E_x | | E_y | |
|----------|---------|-------|---------|--------|------------|------------|--------|-------|--------|-------|
| | AC(x) | ZZ(y) | AC(x) | ZZ (y) | | | VBM | CBM | VBM | CBM |
| CSe | 2,52 | 0,87 | 0,31 | 0,16 | 159,78 | 23,40 | -2,83 | -3,17 | -8,00 | -2,82 |
| CTe | 0,87 | 0,55 | 0,35 | 0,20 | 122,49 | 23,87 | -8,85 | -2,81 | -6,85 | -2,13 |
| SiS | 0,40 | 1,23 | 0,53 | 0,48 | 47,35 | 16,41 | -6,34 | -3,43 | -7,34 | -2,24 |
| SiSe | 0,57 | 0,32 | 0,20 | 0,34 | 50,80 | 18,95 | -6,23 | -5,01 | -11,72 | -1,34 |
| SiTe | 0,54 | 0,50 | 0,33 | 0,23 | 39,88 | 62,95 | -6,45 | -5,01 | -11,94 | -1,36 |
| GeS | 1,33 | 0,46 | 0,56 | 0,58 | 43,41 | 12,62 | -2,71 | 1,76 | -4,21 | -0,85 |
| GeSe | 0,53 | 0,15 | 0,26 | 0,14 | 52,70 | 24,58 | -8,42 | 1,09 | -7,01 | -2,89 |
| GeTe | 0,31 | 0,15 | 0,25 | 0,17 | 54,74 | 32,49 | -10,17 | 0,83 | -5,47 | -2,95 |
| SnS | 0,43 | 0,41 | 0,21 | 0,29 | 39,85 | 18,09 | -7,34 | -2,24 | -6,34 | -3,43 |
| SnSe | 0,84 | 0,61 | 0,21 | 0,26 | 41,55 | 23,46 | -7,42 | 0,93 | -6,47 | -2,19 |
| SnTe | 0,33 | 0,20 | 0,15 | 0,13 | 45,17 | 28,36 | -6,46 | -1,49 | -5,03 | 0,72 |

eletrônica é maior do que a mobilidade de lacunas, o que pode gerar uma menor taxa de recombinação do par elétron-buraco, e ser benéfico para um fotocatalisador [166].

4.3 Propriedades Ópticas

Para analisar as propriedades ópticas é essencial calcular os efeitos excitônicos por meio do espectro óptico resolvendo a equação de Bethe-Salpether - como no capítulo anterior. Nessa etapa é considerado a aproximação de fase aleatória (GW-RPA), onde a interação elétron-buraco é excluída. Nas Figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 são apresentados a parte imaginária da função dielétrica macroscópica, que está diretamente relacionada ao espectro de absorção, com a luz incidente linearmente polarizada ao longo das direções x e y , por fim mostrada a representação do primeiro éxciton na zona de Brillouin e no espaço real.

Como pode ser visto, o espectro ao longo da direção x é distintamente diferente daquele ao longo da direção y para todos os materiais. Nota-se uma associação da aniso-

Tabela 4.4: Mobilidade eletrônica nas direções x e y da super célula dos monocalcogenetos GeX(X = S, Se, Te).

| Materiais | μ_x | | μ_y | |
|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Buracos | Elétrons | Buracos | Elétrons |
| CSe | $4,4 \cdot 10^1$ | $2,3 \cdot 10^3$ | $6,8 \cdot 10^1$ | $1,6 \cdot 10^3$ |
| CTe | $2,9 \cdot 10^1$ | $1,7 \cdot 10^3$ | $2,3 \cdot 10^1$ | $1,8 \cdot 10^3$ |
| SiS | $1,0 \cdot 10^2$ | $2,0 \cdot 10^2$ | $2,8 \cdot 10^1$ | $2,0 \cdot 10^3$ |
| SiSe | $5,3 \cdot 10^1$ | $7,1 \cdot 10^2$ | $1,8 \cdot 10^1$ | $1,2 \cdot 10^3$ |
| SiTe | $4,6 \cdot 10^1$ | $2,0 \cdot 10^2$ | $2,5 \cdot 10^1$ | $9,1 \cdot 10^3$ |
| GeS | $4,7 \cdot 10^1$ | $6,3 \cdot 10^2$ | $4,7 \cdot 10^1$ | $7,3 \cdot 10^3$ |
| GeSe | $3,7 \cdot 10^1$ | $9,3 \cdot 10^3$ | $3,1 \cdot 10^2$ | $2,1 \cdot 10^3$ |
| GeTe | $7,8 \cdot 10^1$ | $1,8 \cdot 10^4$ | $3,3 \cdot 10^2$ | $3,9 \cdot 10^4$ |
| SnS | $5,6 \cdot 10^1$ | $2,5 \cdot 10^3$ | $3,8 \cdot 10^1$ | $1,4 \cdot 10^3$ |
| SnSe | $1,5 \cdot 10^1$ | $1,5 \cdot 10^3$ | $2,1 \cdot 10^1$ | $1,0 \cdot 10^3$ |
| SnTe | $1,4 \cdot 10^2$ | $1,2 \cdot 10^3$ | $3,9 \cdot 10^2$ | $4,5 \cdot 10^4$ |

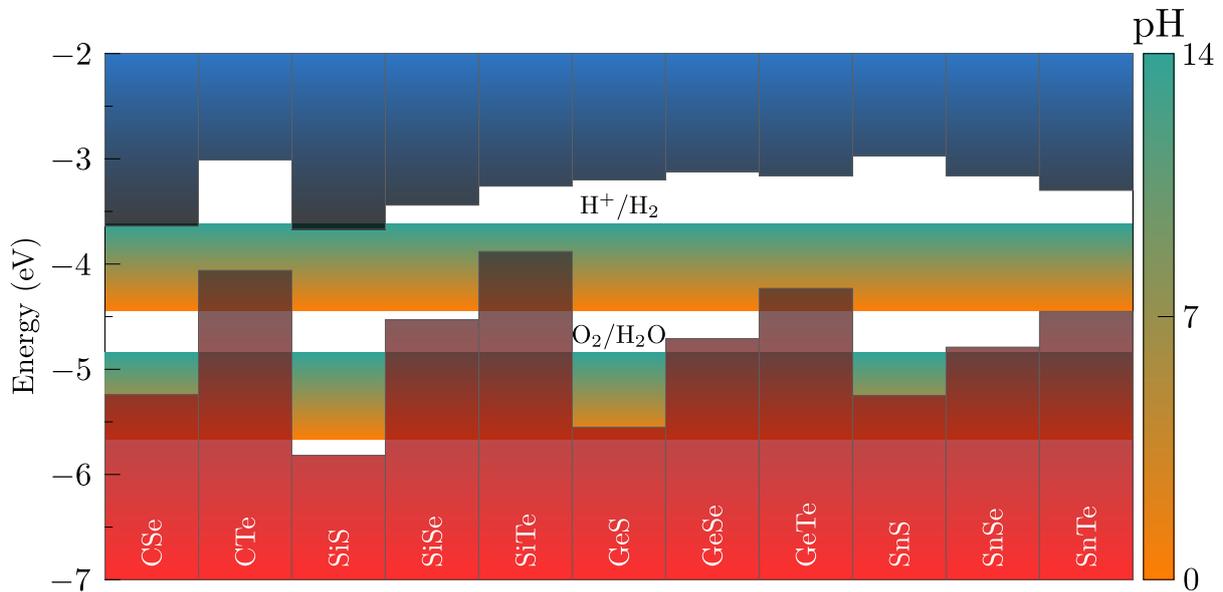


Figura 4.8: *Band edges* do grupo IV-VI (IV = C, Si, Ge, Sn; VI = S, Se, Te). Há também o potencial de redução/oxidação da água em função do valor do pH (região verde e amarela), usando o funcional híbrido HSE06.

tropia do espectro óptico como consequência da estrutura anisotrópica, basta verificar o fator de anisotropia k na Tabela 4.1.

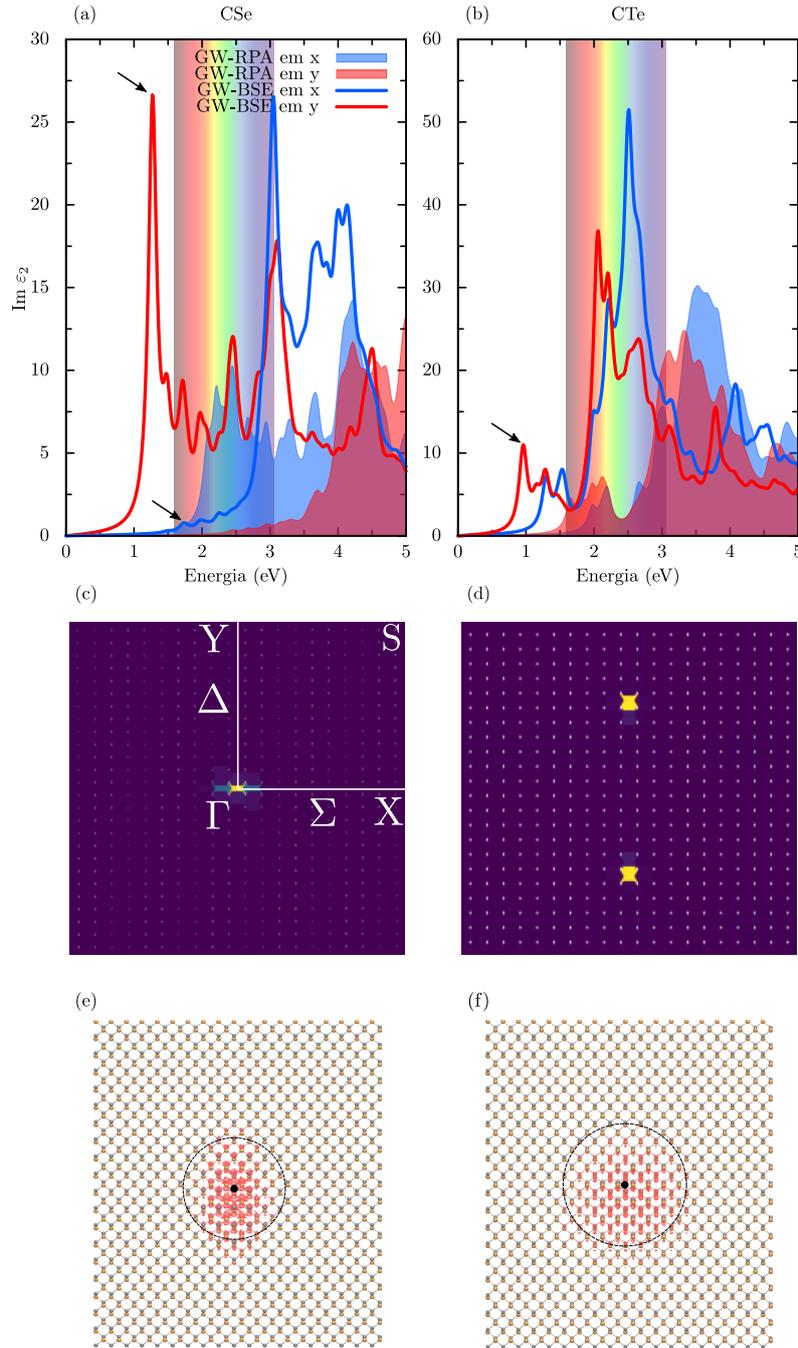


Figura 4.9: O espectro óptico do GW-RPA (sem interação elétron-buraco) e GW-BSE (com interação elétron-buraco), com luz polarizada ao longo do eixo x e y do CSe (a) e CTe (b). Distribuição dos espaços de \mathbf{k} das funções de onda do éxciton usando GW-BSE do CSe (c) e CTe (d). Função de onda do éxciton ao quadrado normalizada (o buraco é fixado no centro) do CSe (e) e do CTe (f).

Além disso, comparando os espectros do GW-RPA e do GW-BSE de todos os sistemas, observa-se os espectros ópticos completamente reformulados quando a interação Coulombiana com o elétron-buraco é incluída. Isso significa que os efeitos excitônicos são significativos e as características ópticas são dominadas pelos estados excitônicos.

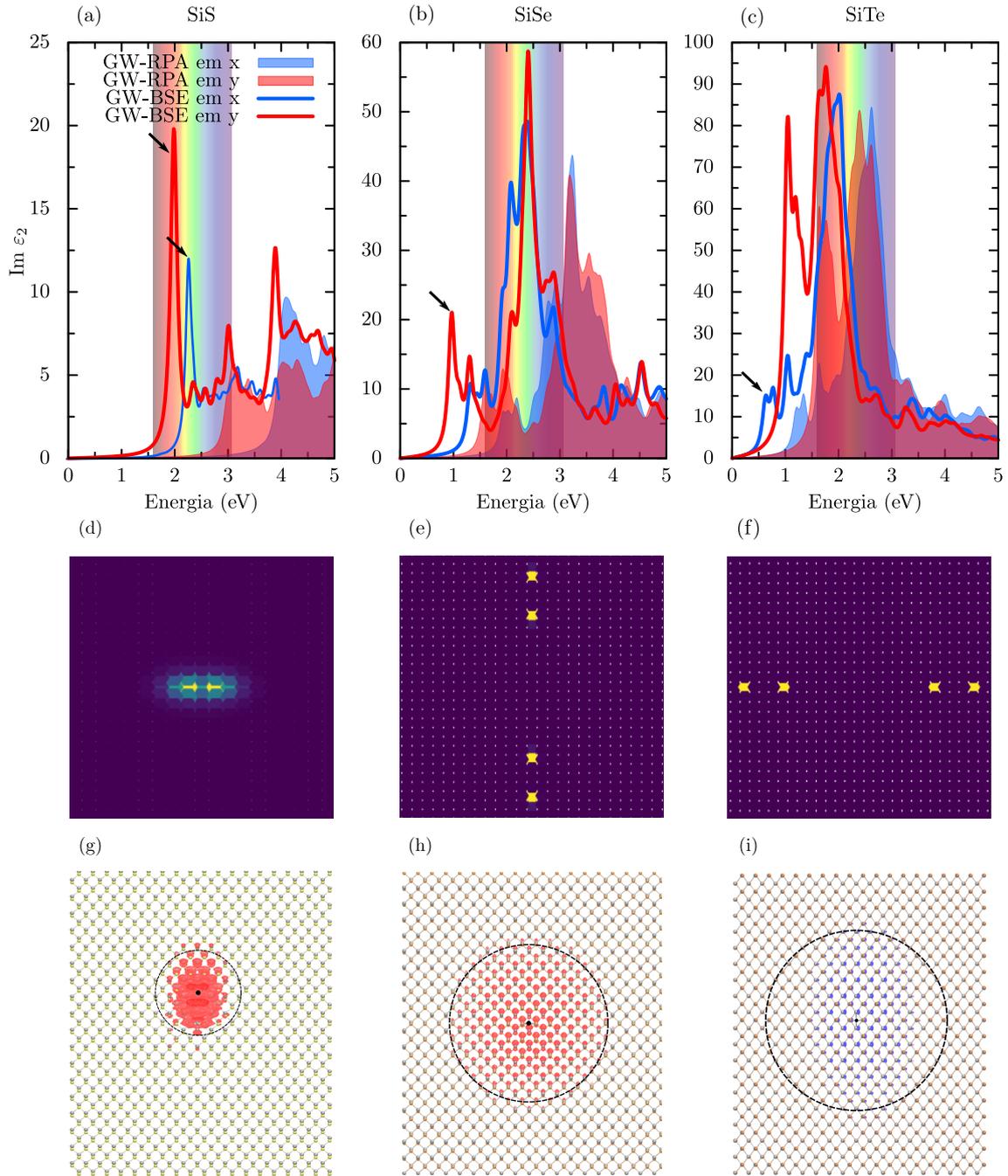


Figura 4.10: O espectro óptico do GW-RPA (sem interação elétron-buraco) e GW-BSE (com interação elétron-buraco), com luz polarizada ao longo do eixo x e y do SiS (a), SiSe (b) e SiTe (c). Distribuição dos espaços de \mathbf{k} das funções de onda do éxciton usando GW-BSE do SiS (d), SiSe (e) e SiTe (f). Função de onda do éxciton ao quadrado normalizada (o buraco é fixado no centro) do SiS (g), SiSe (h) e SiTe (i).

É importante ressaltar que o método GW-BSE é limitado a excitação direta da banda (*gap direto*). Tomando o espectro óptico do sistema CSe na Figura 4.9-a, o primeiro pico de absorção está indicado pela seta no valor de 1,26 eV (ver Tabela 4.5), pode-se observar um éxciton na direção de y (ZZ) no ponto Γ , o que pode ser visto na Figura 4.9-

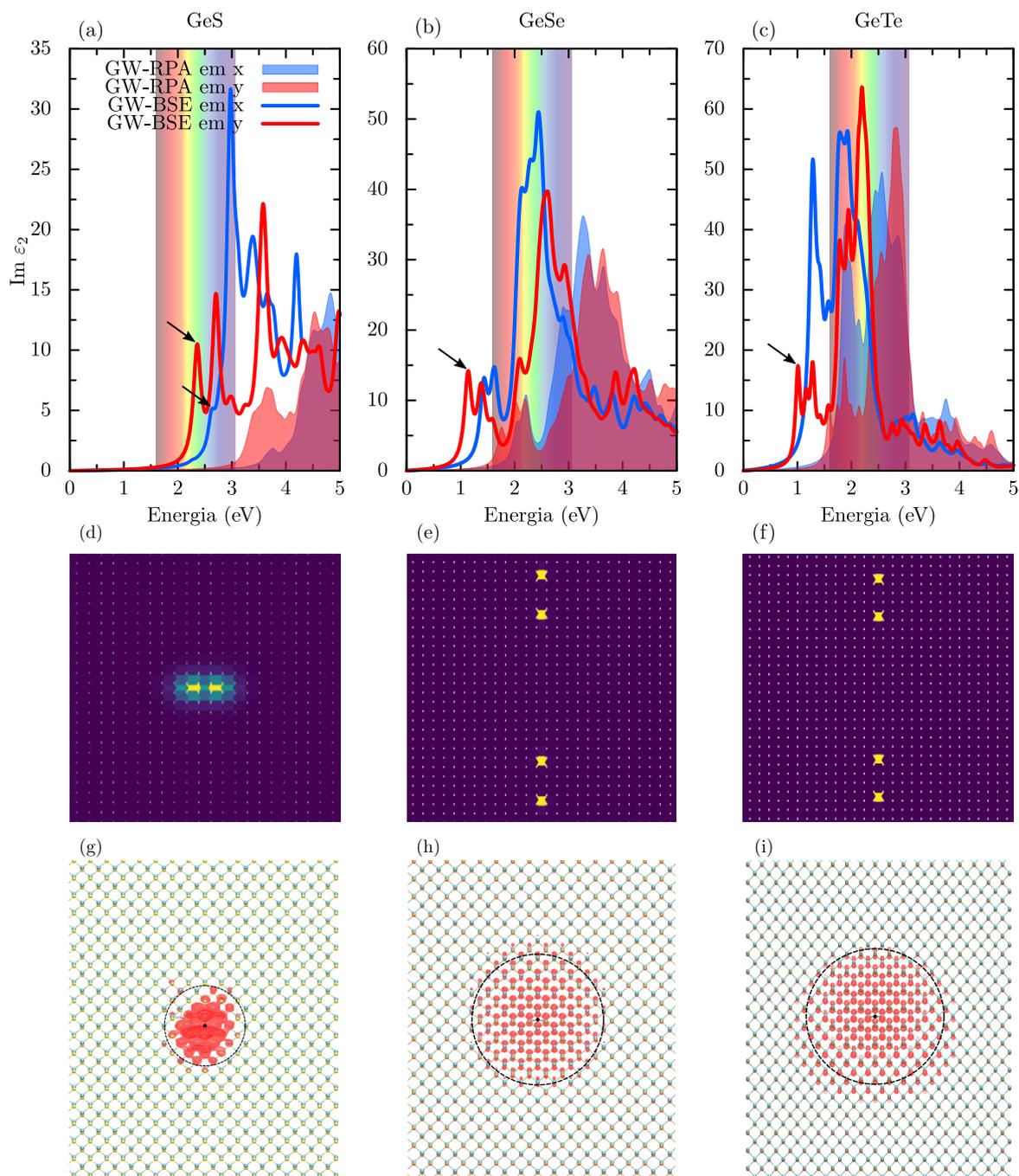


Figura 4.11: O espectro óptico do GW-RPA (sem interação elétron-buraco) e GW-BSE (com interação elétron-buraco), com luz polarizada ao longo do eixo x e y do GeS (a), GeSe (b) e GeTe (c). Distribuição dos espaços de \mathbf{k} das funções de onda do éxciton usando GW-BSE do GeS (d), GeSe (e) e GeTe (f). Função de onda do éxciton ao quadrado normalizada (o buraco é fixado no centro) do GeS (g), GeSe (h) e GeTe (i).

c no espaço recíproco (mais detalhes da formação dos éxcitons encontram-se no Apêndice E). A transição $\Gamma - \Gamma$ é o *gap* direto (E^{GW-RPA}) para CSe, com 2,07 eV, com essas duas informações *gap* E^{GW-RPA} e o valor da posição do pico (E^{GW-BSE}), é possível obter a energia de ligação do éxciton (E_b) que é de 0,81 eV. A teoria semiclássica de Mott-Wannier

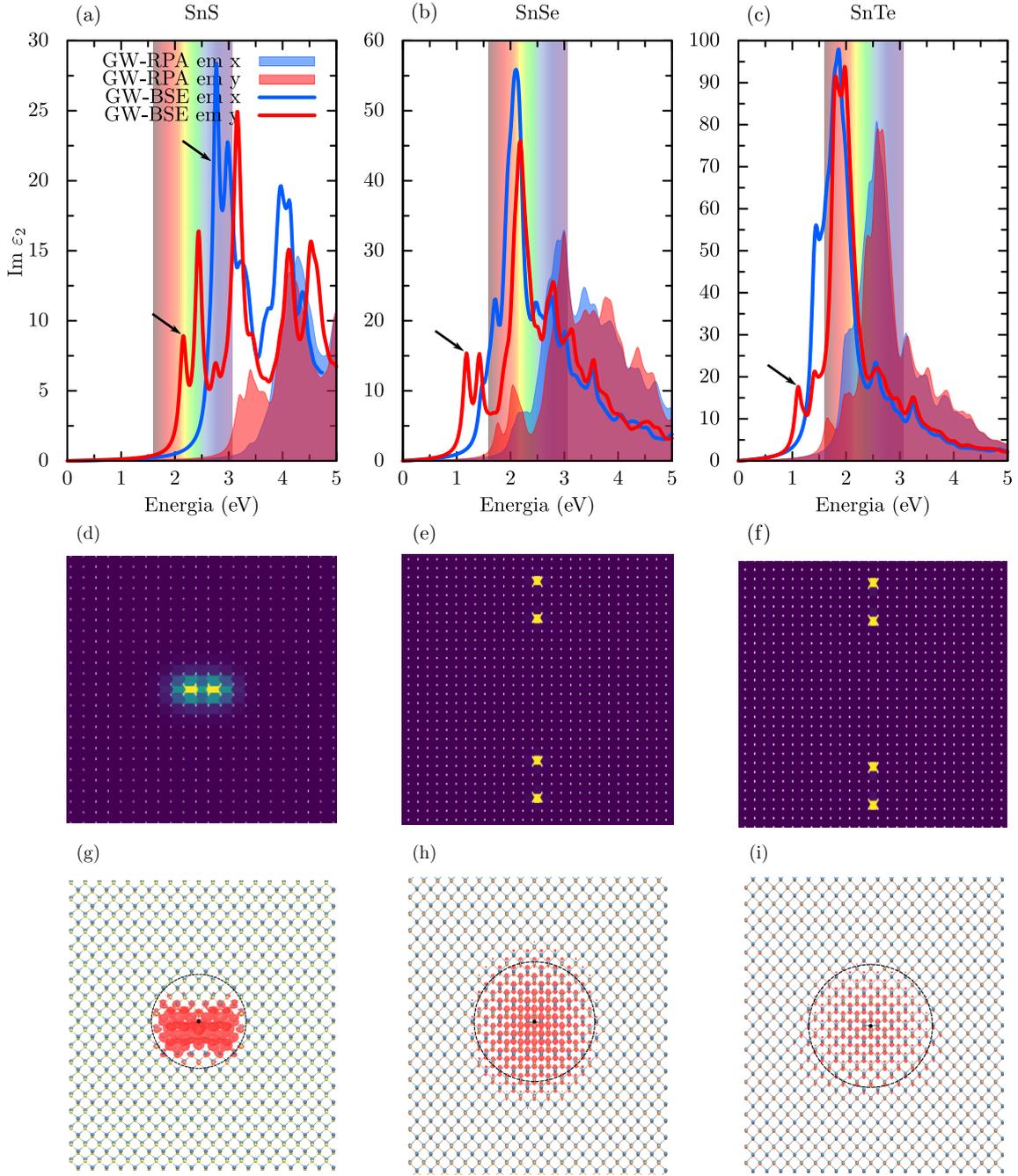


Figura 4.12: O espectro óptico do GW-RPA (sem interação elétron-buraco) e GW-BSE (com interação elétron-buraco), com luz polarizada ao longo do eixo x e y do SnS (a), SnSe (b) e SnTe (c). Distribuição dos espaços de \mathbf{k} das funções de onda do éxciton usando GW-BSE do SnS (d), SnSe (e) e SnTe (f). Função de onda do éxciton ao quadrado normalizada (o buraco é fixado no centro) do SnS (g), SnSe (h) e SnTe (i).

(E^{MW}), apresentou resultados satisfatórios com uma diferença de 0,16 eV. Existe também uma transição entre $\Gamma - X$, o que também pode ser visto no espaço recíproco com pouco detalhe, pois a energia de ligação é bem fraca (0,58 eV). É muito importante ressaltar que a transição não ocorre exatamente no mesmo ponto k , mas próximos o suficiente para

Tabela 4.5: Valores do *gap* GW (E_{GW}), BSE *gap* óptico (E_{opt}), energia de ligação excintônica (E_{BSE}), todos os valores se referem as direções x e y .

| Material | Direção | E^{GW-RPA} (eV) | E^{GW-BSE} (eV) | E_b (eV) | E_b^{MW} (eV) |
|----------|---------|----------------------|----------------------|---------------|--------------------|
| CSe | x | $\approx 2,07$ | 1,49 | 0,58 | 0,55 |
| | y | $\approx 2,07$ | 1,26 | 0,81 | 0,65 |
| CTe | x | * | * | * | * |
| | y | 1,65 | 0,96 | 0,69 | 0,60 |
| SiS | x | $\approx 2,95$ | 2,24 | 0,71 | 1,15 |
| | y | $\approx 2,95$ | 1,98 | 0,97 | 1,03 |
| SiSe | x | * | * | * | * |
| | y | 1,56 | 0,96 | 0,60 | 0,52 |
| SiTe | x | 1,15 | 0,63 | 0,52 | 0,38 |
| | y | * | * | * | * |
| GeS | x | $\approx 3,25$ | 2,64 | 0,61 | 0,98 |
| | y | $\approx 3,25$ | 2,35 | 0,90 | 1,05 |
| GeSe | x | * | * | * | * |
| | y | 1,75 | 1,14 | 0,61 | 0,36 |
| GeTe | x | * | * | * | * |
| | y | 1,50 | 1,00 | 0,50 | 0,26 |
| SnS | x | $\approx 3,06$ | 2,55 | 0,55 | 1,07 |
| | y | $\approx 3,06$ | 2,15 | 0,91 | 1,35 |
| SnSe | x | * | * | * | * |
| | y | 1,75 | 1,17 | 0,58 | 0,32 |
| SnTe | x | * | * | * | * |
| | y | 1,61 | 1,10 | 0,51 | 0,24 |

serem considerados em uma primeira aproximação.

A Figura 4.9-e mostra a distribuição da função de onda do éxciton ao quadrado

normalizada, demonstrando ser um éxciton de Mott-Wannier. Como em todos os materiais aqui estudados, os valores dos espaços localizados dos éxcitons se encontram na Tabela 4.6.

Para o material CTe, o éxciton também está na direção de y (ZZ), no entanto, entre $Y - \Gamma$ no ponto Δ , como visto na Figura 4.9-d, diferentemente do CSe, não existe transição em $\Gamma - X$. O primeiro pico de absorção está em 0,96 eV com uma energia de ligação do éxciton menor (0,69 eV) do que sua contraparte CSe, tendência já conhecida por causa do tamanho do calcogeneto, conseqüentemente o éxciton é menos localizado (ver Figura 4.9-f).

O sistema Si-VI (S, Se, Te), é bem distinto. O material SiS apresenta éxcitons tanto na direção x (2,24 eV) quanto na direção y (1,98 eV). Nessa última direção apresenta uma energia de ligação do éxciton bem alta 0,97 eV: é o maior valor dos sistemas aqui apresentados do grupo IV-VI. O primeiro pico de absorção (ver Figura 4.10-a) está no visível, região do vermelho, enquanto o segundo pico está na região do amarelo. O éxciton na direção x tem uma energia de ligação mais baixa de aproximadamente de 0,71 eV, o modelo semiclássico de Mott-Wannier não conseguiu acessar de maneira precisa o valor da energia de ligação. Como a constante dielétrica não altera, o que vai mudar é a massa efetiva, mas mesmo assim o valor previsto está bem longe do resultado GW-BSE.

O sistema SiSe, apresenta apenas éxcitons na direção $\Gamma - Y$ (0,96 eV), como mostrado na Figura 4.10-e. O presente trabalho se restringiu apenas a analisar o primeiro éxciton, apesar da evidência de um segundo éxciton na direção de y , pois o objetivo foi estudar o limiar da absorção óptica. O material SiSe, tem uma energia de ligação relativamente baixa de 0,60 eV, no entanto, com uma intensidade bem parecida com SiS.

Por último o SiTe, o único material do grupo IV-VI a apresentar um éxciton na direção de x . Por ter um *gap* direto pode favorecer a transição fotoeletrônica, indicando uma excelente aplicação em optoeletrônica, com uma energia de ligação relativamente baixa de 0,52 eV.

Tomando o espectro óptico da monocamada GeS, perscrutando a absorção óptica ao longo da direção y (ver Figura 4.11-a), o primeiro pico de absorção tem energia de 2,35 eV, o que está coerente com outros estudos [148, 161], bem como o valor do *gap* (3,25 eV) e a energia de ligação (0,90 eV), que pode ser evidenciado em um éxciton bem localizado (Figura 4.11-g). O primeiro éxciton tem uma energia de ligação forte e é atribuído a transição direta próximo a Γ . O primeiro pico (pequeno *shoulder* indicado pela seta na direção x) também próximo a Γ , mostrando-se assim uma fraca energia de ligação com 0,61 eV. Existe uma anisotropia na absorção do visível, o que pode ser interessante na aplicação de fotodetectores. A fotodeteção é um processo de conversão de sinais de luz em sinais elétricos, consistindo em três mecanismos físicos: captação de luz, separação de

excitons e transportes de portadores de carga para os respectivos eletrodos. O material GeS atende muito bem esses requisitos.

Na monocamada GeSe (Figura 4.11-b), os resultados são distintos comparando com o GeS, uma vez que a transição é direta em Δ com um *gap* óptico (E^{GW-BSE}) de 1,14 eV e energia de ligação de 0,61 eV, muito mais fraca que no GeS. O sistema GeSe torna-se um candidato atraente para células fotovoltaicas, variando parte do infravermelho ao visível, com uma energia ligação do éxciton adequada. O éxciton é bastante extenso (ver Figura 4.11-h) com uma modulação periódica ao longo da direção y com um raio de (17,46 Å- mais detalhes na Tabela 4.6), bem característico de um éxciton do tipo MW.

Investigando o espectro de absorção do GeTe monocamada, percebe-se que contempla de forma congênere o GeSe, no entanto com uma energia de ligação ligeiramente menor (0,50 eV). Em determinadas aplicações ópticas que requerem a separação de elétrons e buracos, a grande energia de ligação do éxciton é indesejável, pois impede o processo de dissociação do éxciton e acelera o processo de recombinação $e-h$. O GeTe pode ser uma alternativa para aplicações que requerem uma energia de ligação mais baixa.

O sistema SnS tem características similares ao GeS, inclusive os picos de absorção tanto na direção x quanto na direção y . Como pode-se observar na Tabela 4.5, ambos apresentam um alto grau de anisotropia, isso se reflete nos aspectos ópticos (ver Figura 4.12-a). A característica do éxciton na distribuição no espaço real, também é similar (veja a Figura 4.12-g), apresentando uma grande energia de ligação do éxciton na direção y cerca de 0,91 eV, já na direção de x apresenta um energia de ligação menor, similar ao GeS, tal característica pode ser profícuo em dispositivos optoeletrônicos, pois em diferentes direções há uma energia de ligação do éxciton diferente, e isso é um pouco mais acentuado no material SnS, pois a diferença das energias é significativa.

A monocamada de SnSe, apresenta uma combinação da absorção óptica no visível na direção de x e éxciton na região do infravermelho, o que indica uma promissora aplicação em células solares ultrafinas, com uma energia de ligação relativamente baixa (0,58 eV). O SnTe tem mas as mesmas características do SnSe, porém com um *gap* ligeiramente menor.

Para melhorar a absorção de luz em dispositivos que semicondutores 2D ultrafinos, como é observado em alguns materiais aqui estudados, são necessários projetos de captura de luz, como o uso de partículas de metal plasmônico ou ressonadores para amplificar a fotocorrente e a fotoluminescência [175]. Para aplicações fotovoltaicas, uma estratégia muito comum é a introduzir um filme fino, na qual um metal altamente refletivo (por exemplo, Au ou Ag) é usado como parte de uma “cavidade aberta” para aumentar a absorção devido às interações de luz dentro do semicondutor [176].

Tabela 4.6: Raios do éxciton (\AA) no espaço real utilizando GW-BSE (a_r^{GW-BSE}) e a teoria semiclássica de Mott-Wannier (a_r^{MW}).

| 2D IV-VI | a_r^{GW-BSE} | a_r^{MW} |
|----------|----------------|------------|
| CSe | 10,63 | 9,53 |
| CTe | 13,67 | 13,58 |
| SiS | 8,45 | 9,77 |
| SiSe | 13,19 | 15,01 |
| SiTe | 19,37 | 24,03 |
| GeS | 7,22 | 6,45 |
| GeSe | 17,46 | 19,95 |
| GeTe | 20,72 | 23,12 |
| SnS | 11,76 | 6,20 |
| SnSe | 23,46 | 30,89 |
| SnTe | 25,02 | 35,09 |

Nota-se que os efeitos excintônicos são significativos para todas as monocamadas, e a energia de ligação do éxciton varia de 0,50 a 0,97 eV. Além disso, a energia de ligação do éxciton diminui com a troca do átomo de calcogênio, semelhante à tendência observada em dicalcogenetos de metais de transição [177].

Conclusões

O Janus Hexagonal 2D do Grupo IV-VI se apresentou como um sistema promissor para aplicações em optoeletrônica e transistores de efeito de campo. Os resultados, aqui, analisados mostraram que CO, CS e todos os materiais à base de Si são dinamicamente instáveis. Já o restante dos materiais são estáveis dinamicamente e termicamente.

Os formalismos DFT-HSE06 e G_0W_0 mostraram que o Janus Hexagonal do grupo IV-VI estáveis apresentam um alto valor de *gap*, corroborado com a teoria semiclássica de Mott-Wannier, podendo classificar esses materiais como semicondutores de grandes *gaps* (WBG). Além disso, os cálculos apontam para a existência de excitons de Mott-Wannier fortemente ligados, indicando que os excitons são termicamente estáveis à temperatura ambiente.

Existe a possibilidade de criar heteroestrutura vdW, se utilizando da incompatibilidade de rede. Por exemplo entre os materiais CSe-GeO/SnO, CTe-GeS/SnO, GeS-GeSe, SnS-GeSe/GeTe e SnSe-GeTe a incompatibilidade da rede é inferior 6,5 % permitindo a realização experimental de tais heteroestruturas.

As heteroestruturas podem ser mais favoráveis na eficiência da fotocatalise, isso porque teoricamente há um aumento da blindagem eletrostática, diminuindo o *gap* eletrônico e conseqüentemente a energia de ligação do exciton. O potencial do Janus Hexagonal do grupo IV-VI estáveis é grande, e esse estudo teórico servirá de apoio para futuros trabalhos experimentais, principalmente no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

Diante dos resultados, o sistema *puckered* ortorrômbico apresentou uma ampla faixa de *bandgaps* eletrônicos e mobilidades de portadores de carga relevantes, e sua anisotropia estrutural leva a modificações profundas na absorção óptica. No entanto, diferente do Janus Hexagonal, os óxidos não apresentaram uma estabilidade estrutural, além de que o material CS não é estável. O grupo C-VI e Si-VI, mostrou-se promissor para aplicações fotocatalíticas e no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e ópticos, abrindo assim uma possibilidade da utilização desse material.

Ao comparar os dois sistemas Janus Hexagonal e *Puckered* Ortorrômbico, o Janus apresenta uma faixa de *bandgap* superior ao *puckered*. No entanto a mobilidade eletrônica do *puckered* é um pouco maior e ambos apresentam espectros de absorção que podem ter aplicações em dispositivos ópticos.

O próximo passo é explorar uma outra estrutura desse mesmo grupo (IV-VI) com fase tetragonal, analisar aspectos estruturais, eletrônicos e ópticos. Resultados preliminares mostraram que tal estrutura apresenta coeficiente de Poisson negativo, também chamado de materiais auxéticos, ou seja, materiais auxéticos são aqueles que apresentam reação contra-intuitiva à força aplicada, o que significa que, em contraste com os materiais que afinam transversalmente sob a força de tração axial, esses materiais engrossam. O intuito é explorar de maneira aprofundada os tipos de estruturas à luz dos cálculos *ab initio*, para expor as possibilidades para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e ópticos.

Apêndice A

Testes de Convergência

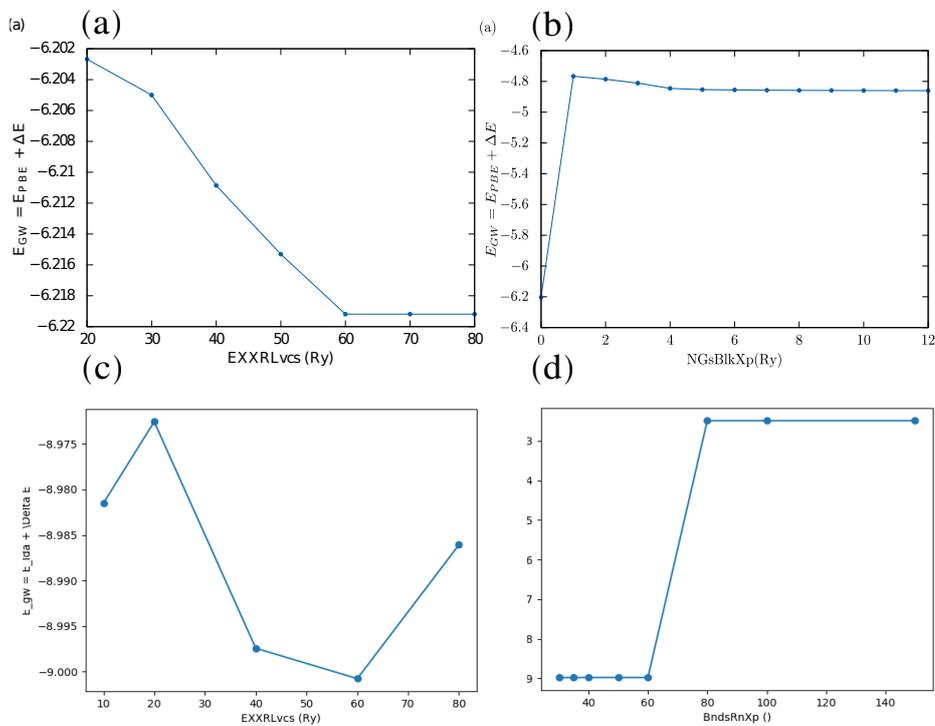


Figura A.1: Testes de convergência para otimização no YAMBO Code do material SnTe (Janus Hexagonal) - os parâmetros foram estendidos para todos os materiais). (a) Especificação do números de ondas planas no cálculo de auto-energia de troca. (b) Cálculo da dimensão no espaço recíproco da função resposta. (c) e (d) são para o sistema SnTe (*Puckered* Ortorrômico.)

Apêndice B

Estruturas de Bandas Projetadas

B.1 Janus Hexagonal

As bandas projetadas do Janus Hexagonal do grupo IV-VI:

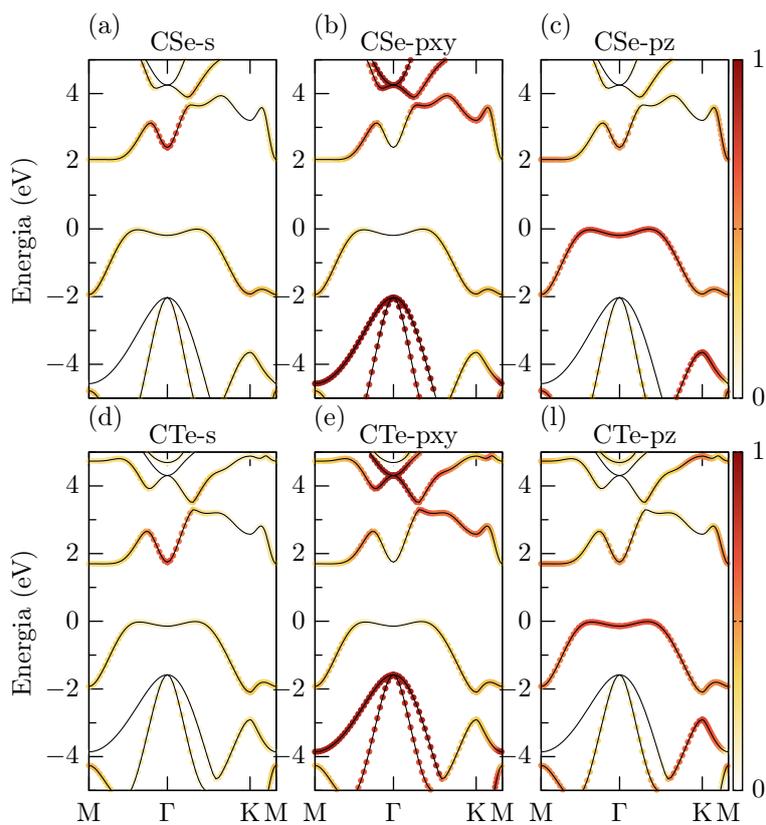


Figura B.1: Estruturas das bandas projetadas do Sistema C-VI

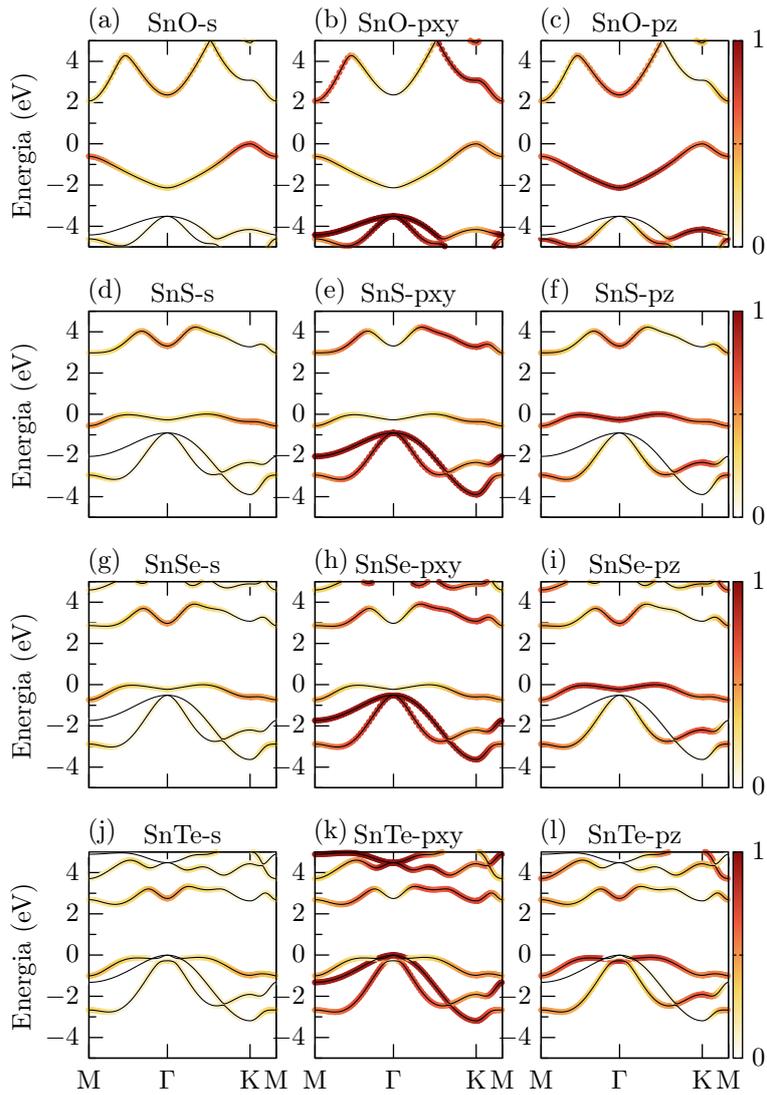


Figura B.2: Estruturas das bandas projetadas do Sistema Sn-VI

B.2 Ortorrômbico grupo IV-VI

As bandas projetadas da estrutura Ortorrômbica do grupo IV-VI:

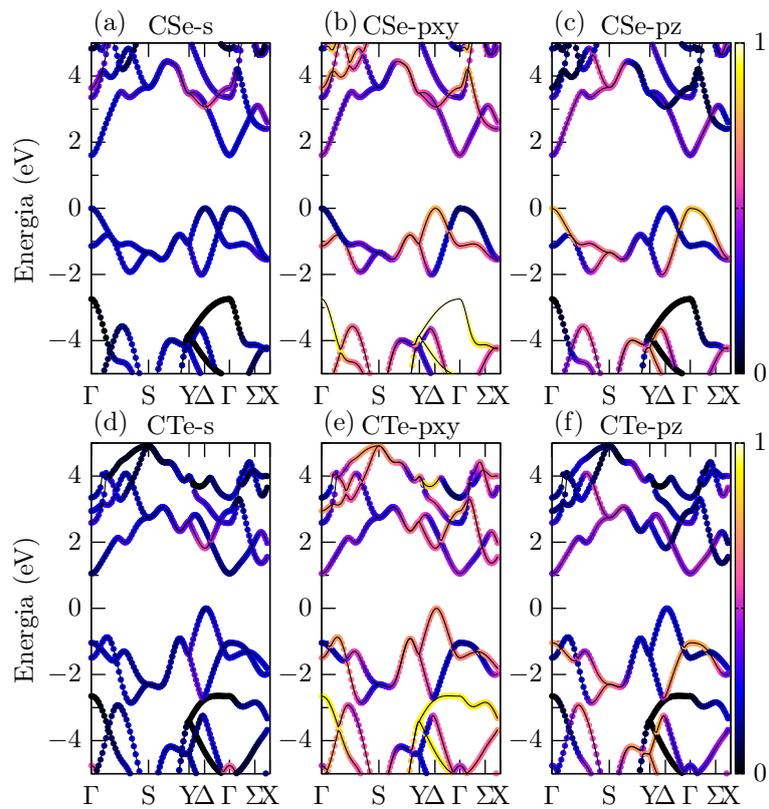


Figura B.3: Estruturas das bandas projetadas do Sistema C-VI

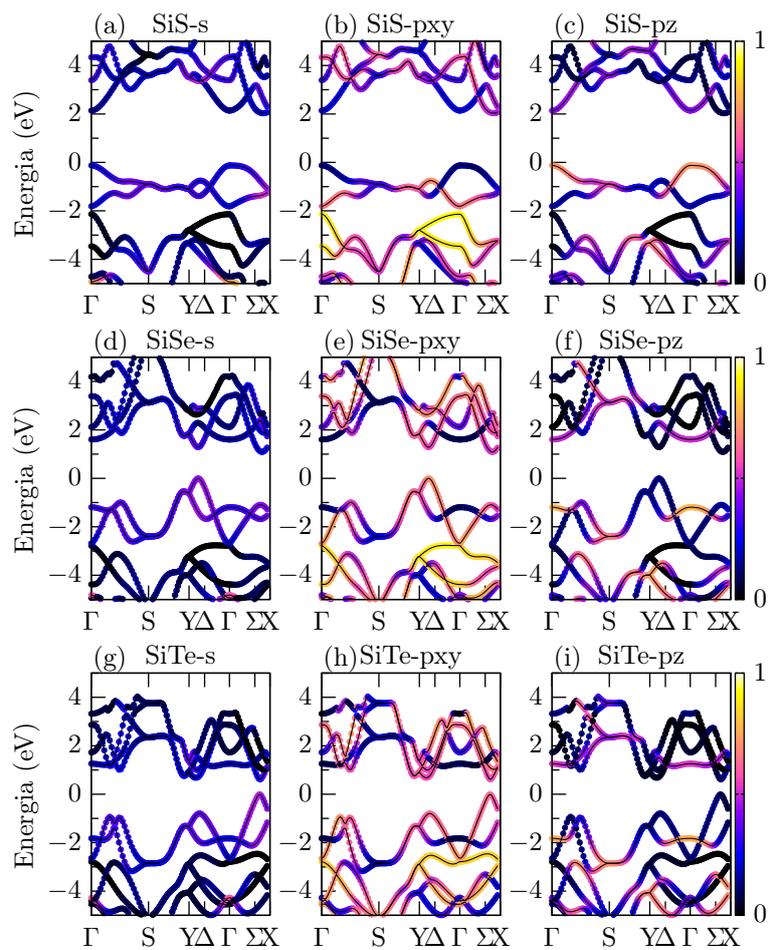


Figura B.4: Estruturas das bandas projetadas do Sistema Si-VI

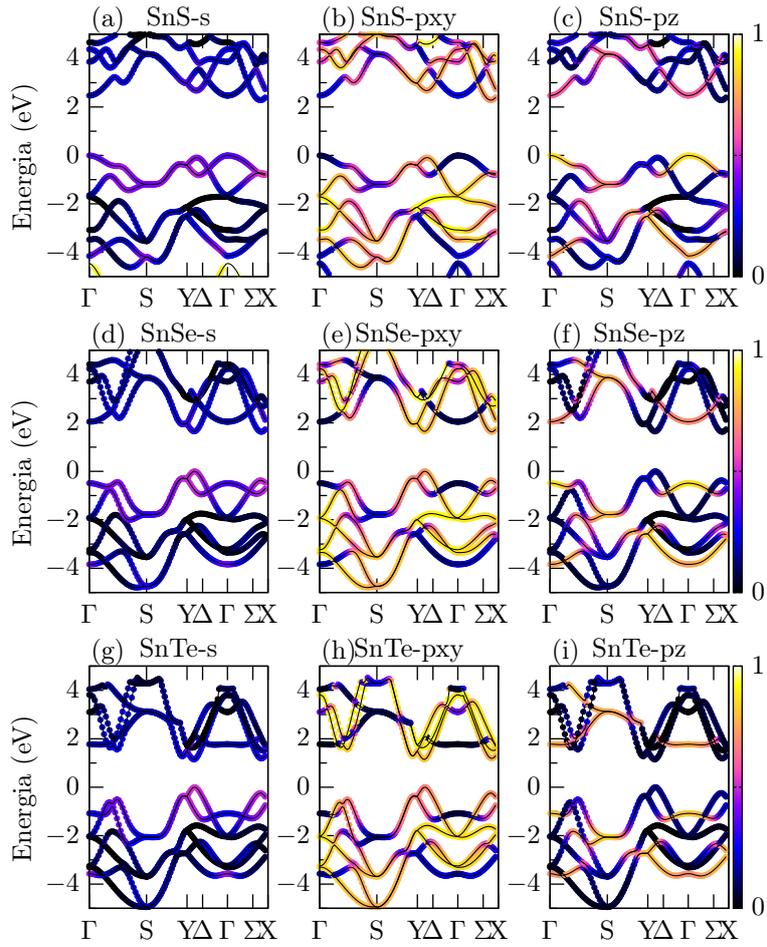


Figura B.5: Estruturas das bandas projetadas do Sistema Sn-VI

Apêndice C

Potencial de Deformação e Constante Elástica

C.1 Janus Hexagonal do Grupo IV-VI

Nesta seção é apresentado o cálculo do Potencial de deformação (DP) e da Constante Elástica de todos os materiais estáveis do Janus Hexagonal do Grupo IV-VI.

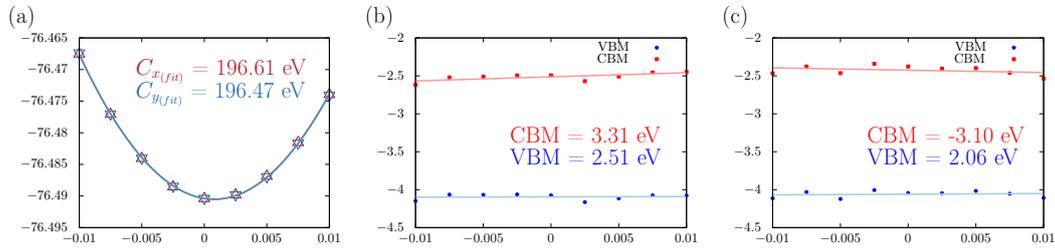


Figura C.1: CSe: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *arm-chair* (x) e (c) *zigzag* (y).

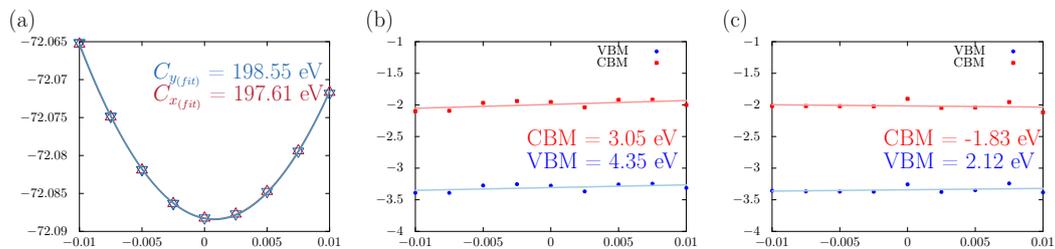


Figura C.2: CTe: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *arm-chair* (x) e (c) *zigzag* (y).

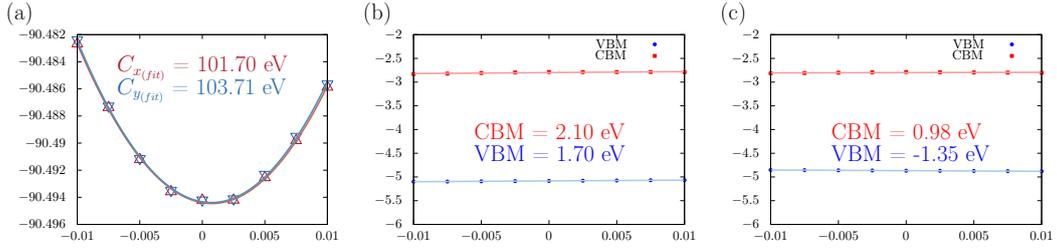


Figura C.3: GeO: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *armchair* (x) e (c) *zigzag* (y).

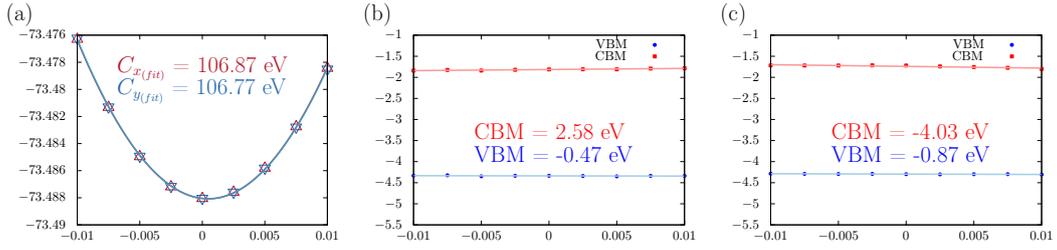


Figura C.4: GeS: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *armchair* (x) e (c) *zigzag* (y).

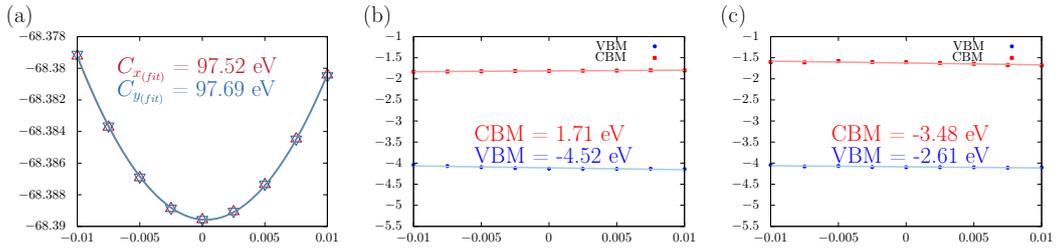


Figura C.5: GeSe: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *armchair* (x) e (c) *zigzag* (y).

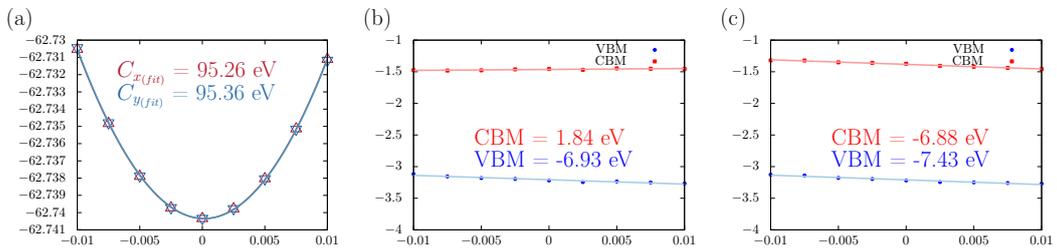


Figura C.6: GeTe: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *armchair* (x) e (c) *zigzag* (y).

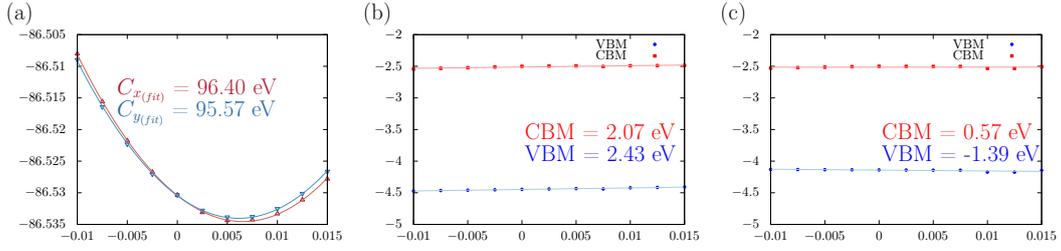


Figura C.7: SnO: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *armchair* (x) e (c) *zigzag* (y).

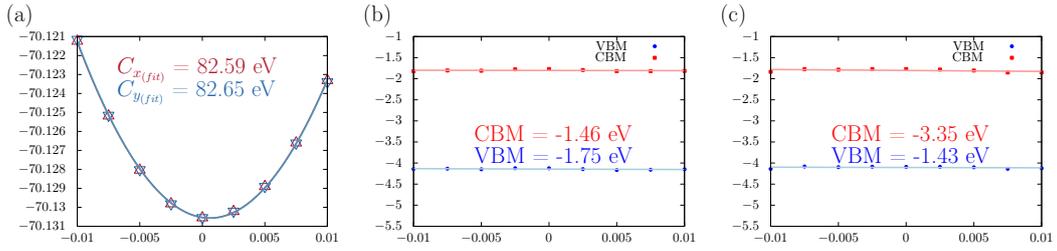


Figura C.8: SnS: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *armchair* (x) e (c) *zigzag* (y).

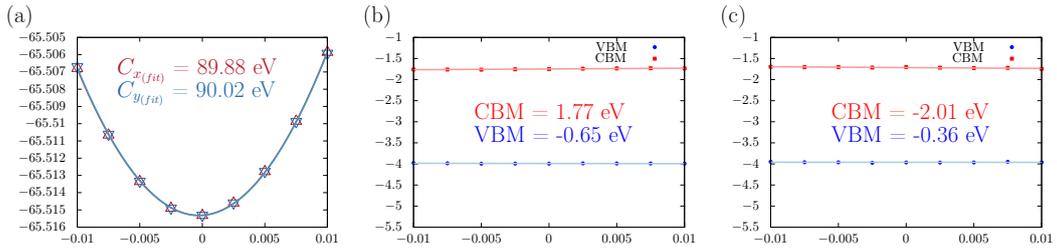


Figura C.9: SnSe: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *armchair* (x) e (c) *zigzag* (y).

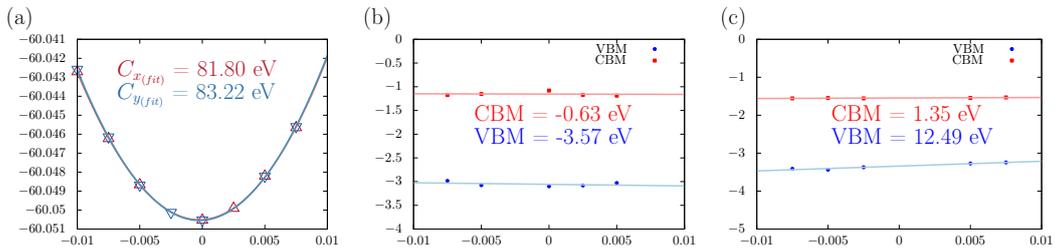


Figura C.10: SnTe: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *armchair* (x) e (c) *zigzag* (y).

C.2 *Puckered* Ortorrômico do Grupo IV-VI

Nesta seção é apresentado o cálculo do Potencial de deformação (DP) e da Constante Elástica de todos os materiais estáveis do *Puckered* Ortorrômico do Grupo IV-VI.

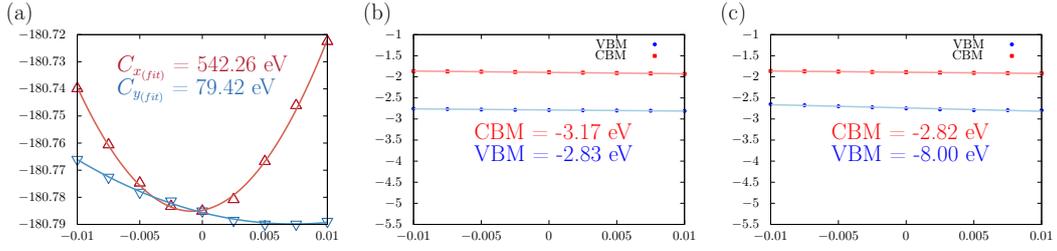


Figura C.11: CSe: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *arm-chair* (x) e (c) *zigzag* (y).

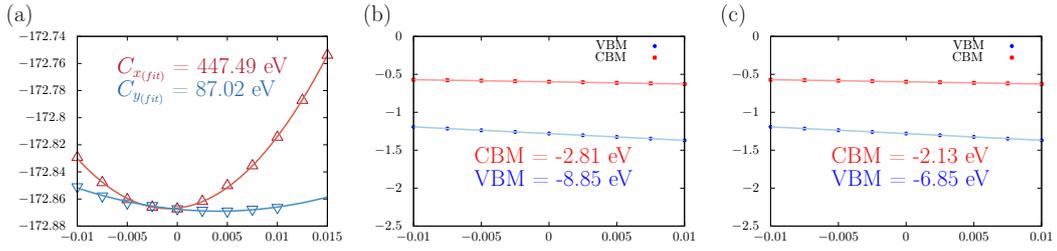


Figura C.12: CTe: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *arm-chair* (x) e (c) *zigzag* (y).

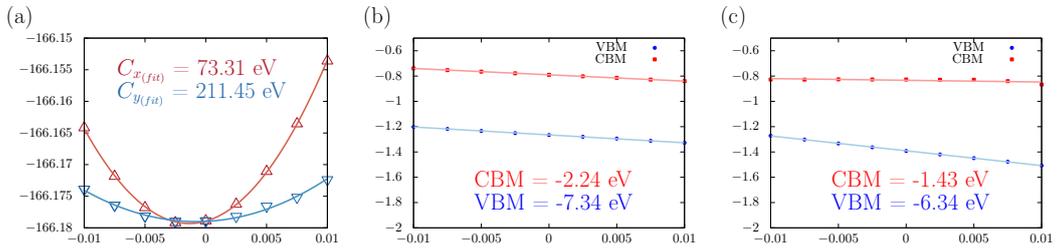


Figura C.13: SiS: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *arm-chair* (x) e (c) *zigzag* (y).

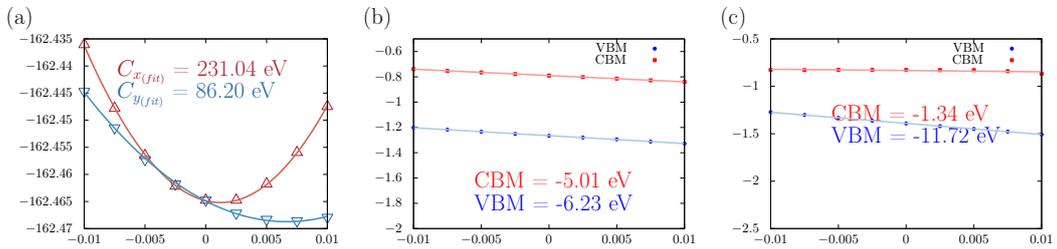


Figura C.14: SiSe: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *arm-chair* (x) e (c) *zigzag* (y).

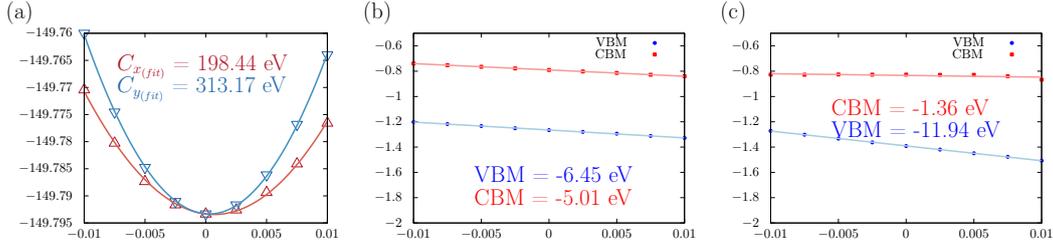


Figura C.15: SiTe: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *armchair* (x) e (c) *zigzag* (y).

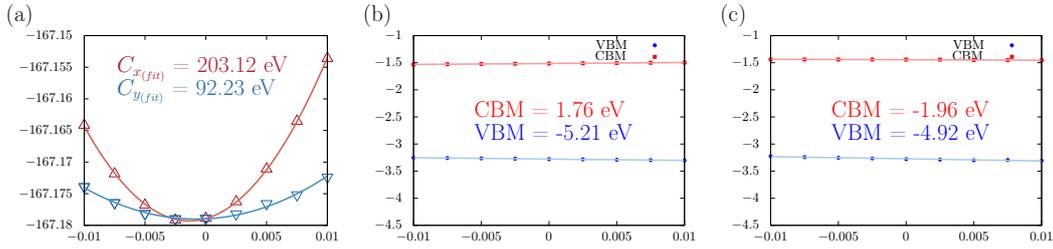


Figura C.16: SnS: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *armchair* (x) e (c) *zigzag* (y).

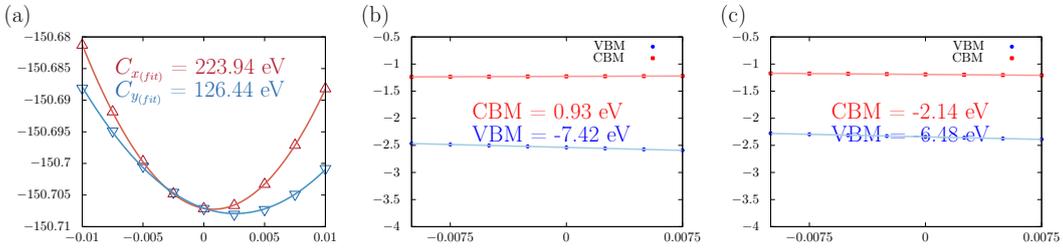


Figura C.17: SnSe: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *armchair* (x) e (c) *zigzag* (y).

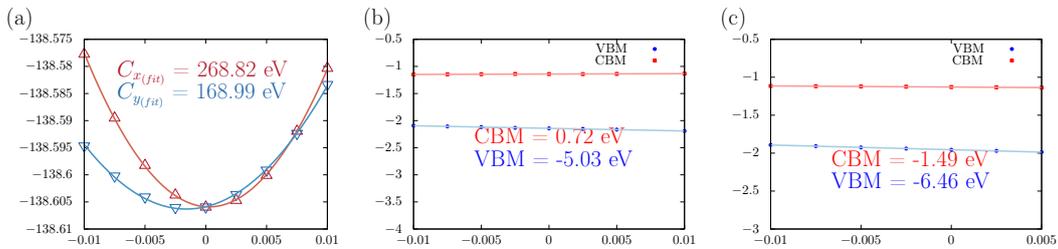


Figura C.18: SnTe: (a) Constante Elástica, (b) Potencial de Deformação na direção *armchair* (x) e (c) *zigzag* (y).

Apêndice D

MoS2-2D

O MoS2-2D é um dicalcogeneto de metal de transição de uma camada que se destaca por sua forte interação luz-matéria e tem notáveis efeitos excitônicos [178].

Neste contexto, cálculos *ab initio* confiáveis dos espectros são necessários para fornecer uma interpretação correta dos resultados experimentais relatados. Nesta seção iremos reproduzir alguns cálculos de propriedades de estados excitados como G_0W_0 e BSE e também de mobilidade eletrônica. Por se tratar de um material extensivamente estudado, o MoS2 é um excelente parâmetro para verificarmos se nossas simulações estão com um grau de confiabilidade satisfatório.

Seguindo a metodologia [179] para otimizar os parâmetros estruturais. Obtemos $a = 3,16\text{\AA}$, parâmetro de rede está de acordo com experimento ($a = 3,16\text{\AA}$ [180]), veja a Figura (D.2).

As energias e funções de onda são obtidas a partir do DFT implementado no Quantum Espresso [67] usando a aproximação LDA e pseudopotenciais relativísticos de norma conservada [96]. Os pseudopotenciais são gerados com base nos parâmetros do PseudoDojo [181]. O corte de energia de onda plana nos cálculos do estado fundamental é de 80 Ry. Usando pseudopotenciais relativísticos; elétrons do semicore Mo (4s e 4p) são tratados como estados de valência nos cálculos. A distância do vácuo é cerca de 15 Å. Para obter os autovalores da quasipartículas, as energias LDA são corrigidas pela aproximação GW one-shot (G_0W_0), conforme implementado no código YAMBO [81].

As energias de quasipartículas são calculadas em uma grade de $42 \times 42 \times 1$ k, centrada em Γ . O mesmo número de *k-points* foi utilizado para o espectro de absorção óptica.

Para evitar a interação de longo alcance entre as cópias periódicas ao longo da direção vertical, é necessário truncar o potencial de Coulomb.

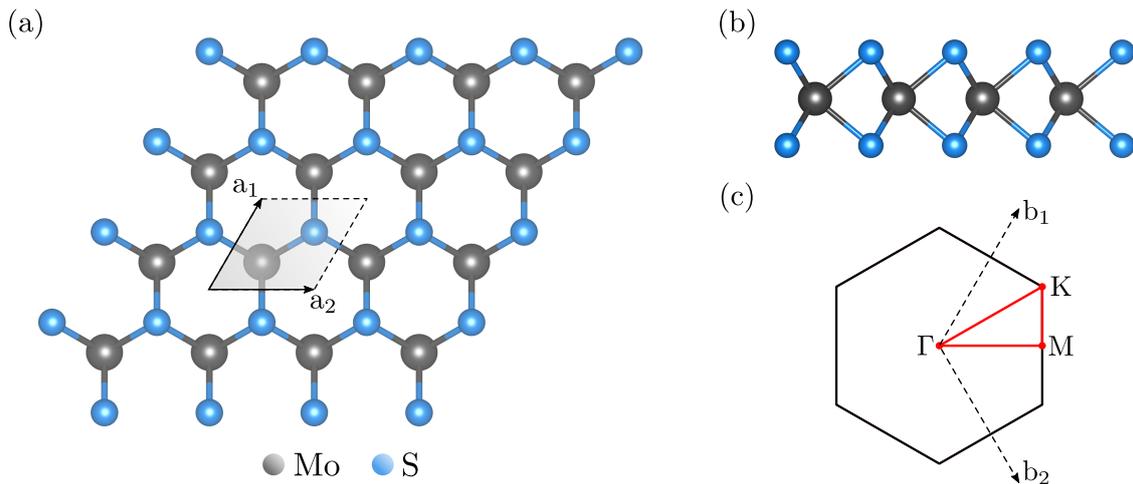


Figura D.1: (a) Visão superior com a definição dos vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 e (b) Visão lateral do MoS₂. (c) Representação esquemática da zona de Brillouin, com os pontos de alta simetria para os cálculos de estrutura de bandas.

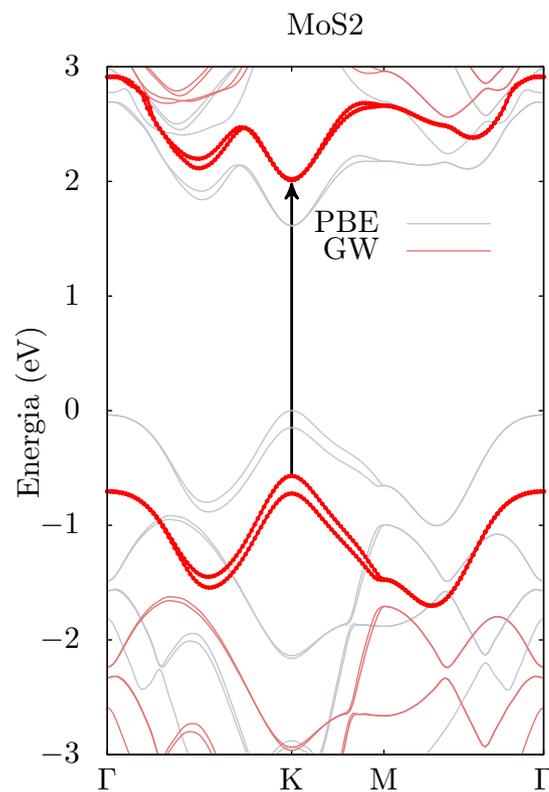


Figura D.2: Estrutura da banda eletrônica do MoS₂ monocamada, as linhas em vermelho indica o cálculo GW - *one shot*, em escala de cinza é utilizando o pseudopotencial PBE norma conservada. Ambos os cálculos com *spin* órbita acoplados (SOC). A seta indica o *gap* direto.

Utilizamos 180 bandas para a autoenergia e 180 bandas para a blindagem dielétrica

dinâmica, na qual utilizamos para acelerar a convergência dos estados vazios, um método proposto por Bruneval e Gonze (BG) [182].

Para os cálculos GW-BSE incluímos cinco bandas de valência (mais altas) e 5 bandas de condução (mais baixas).

Tabela D.1: *Gap* GW, PBE, primeiro pico (éxciton A) e segundo pico (éxciton B).

| gap (eV) | | Éxciton A | Éxciton B |
|------------|------------|-----------------|-----------------|
| PBE | GW | | |
| 1,61 | 2,58 | 1,88 | 2,01 |
| 1,69 [183] | 2,41 [183] | exp. 1,85 [178] | exp. 1,98 [178] |
| 1,62 [184] | 2,54 [184] | | |

A Figura D.2 mostra a estrutura de banda, calculada com LDA e GW *one-shot*. A interação spin-órbita foi levada em consideração porque remove a degeneração do VBM (ponto K). MoS2 de uma camada é de *gap* direto (veja tabela D.1). A estrutura de banda calculada concorda muita bem com outros estudos [120, 183, 185].

Por ter uma quantidade grande de pontos k , calculamos a correção de quasipartícula na aproximação de *plasmon-pole* para todos os pontos da nossa amostragem, no entanto restringimos apenas ao CBM e ao VBM. Isso porque em cálculos de quasipartículas vemos o efeito da autoenergia GW que é a abertura maior entre CBM e VBM (em comparação com o LDA). Neste caso interpolamos as correções de quasipartículas nos caminhos de alta simetria. A abordagem é baseada em uma interpolação suave de Fourier [186], na qual também é implementada no wannier90 [187]. Para interpolação são necessárias dois conjuntos de entradas os autovalores de KS da qual são exportadas do Quantum Espresso, e as correções de quasipartículas, calculadas pelo Yambo Code. Esse método de interpolação da estrutura de banda se torna mais eficiente computacionalmente uma vez que só estamos interessados no *gap* eletrônico.

Para obter um espectro de absorção preciso, incluindo efeitos excitônicos, calculamos a equação de Bethe-Salpeter em cima do GW. Assim, foi obtido a interação elétron-buraco (e-h).

Na Figura D.3, foi calculado o espectro de absorção usando o GW-BSE com inclusão dos efeitos excitônicos e GW-RPA, usando apenas energias GW com a aproximação de fase aleatória (RPA). Os pontos em vermelho é o espectro obtido por experimento [178]. Se compararmos os dados experimentos com os teóricos, os resultados teóricos foram desviados apenas 30 meV para se estabelecer com o experimental. Essa discrepância está

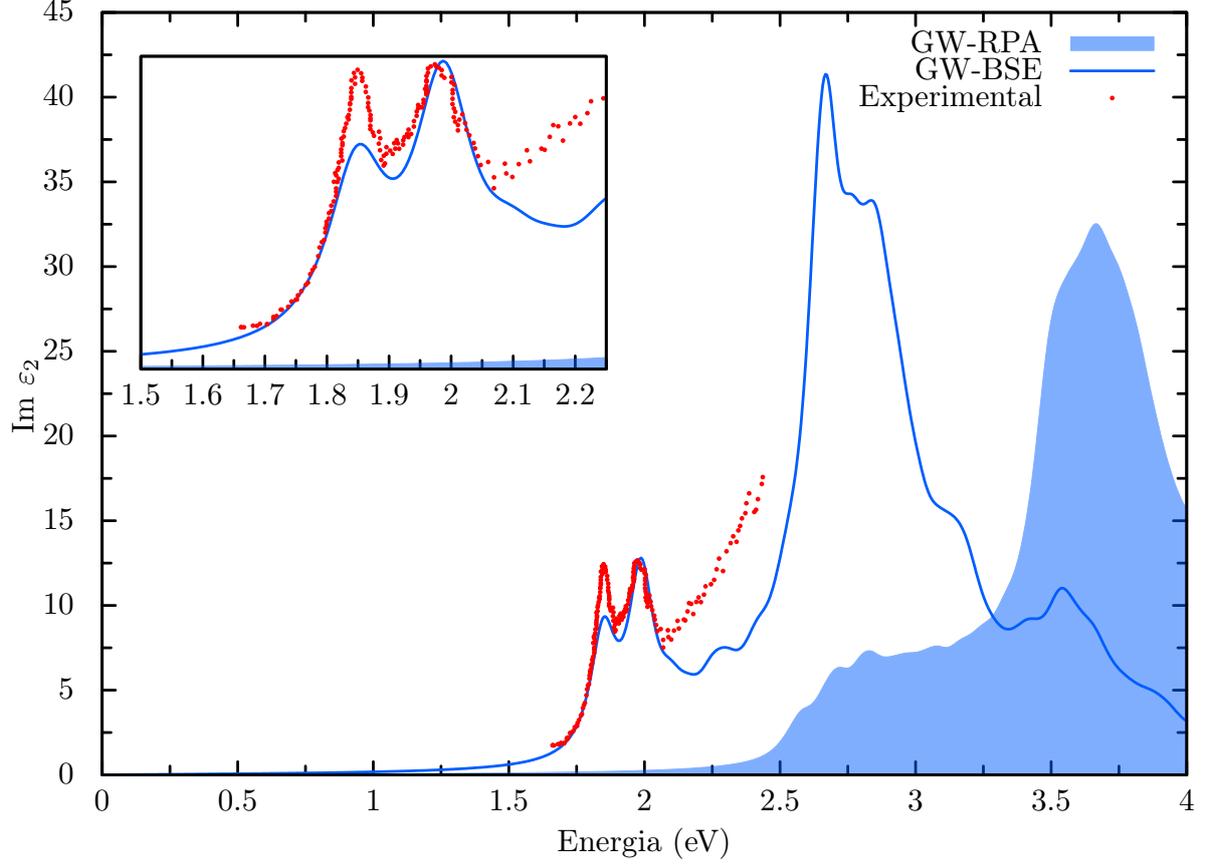


Figura D.3: Espectro óptico da monocamada MoS2, o espectro preenchido indica o cálculo GW-RPA e as linhas azuis com a correção GW-BSE. Os pontos vermelhos são os dados experimentais [178] com deslocamento de +30meV.

no erro de margem dos cálculos GW e BSE [183]. O que mostra que a metodologia e os parâmetros utilizados estão adequados com os dados experimentais. Mais detalhes dos valores se encontram na Tabela D.1.

Para os cálculos de mobilidade eletrônica, foi utilizando a teoria do potencial de deformação (DP) proposta por Bardeen e Shockley [130]. Com base na aproximação de massa efetiva, na forma da equação 3.1. Lembrando que k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura que no caso é 300K.

Na Figura D.4(a) mostra o diagrama esquemático das direções das mobilidades eletrônicas calculadas com uma *nanosheet* 2x2. Por meio dessa estrutura foi calculado a variação da energia total (E_{edge}) com a deformação uniaxial (δ) ao longo das direções *armchair* e *zigzag*. A rigidez no plano C^{2D} é obtida por meio do ajuste das curvas de energia-deformação, $C^{2D} = \frac{2\partial^2 E}{\partial \delta^2}$ (veja a Figura D.4-b). E por último (Figura D.4-c) mostra o deslocamento das *band edge* em função da deformação, aplica-se um *strain* ao longo das direções *armchair* e *zigzag* e posteriormente é calculado a constante da

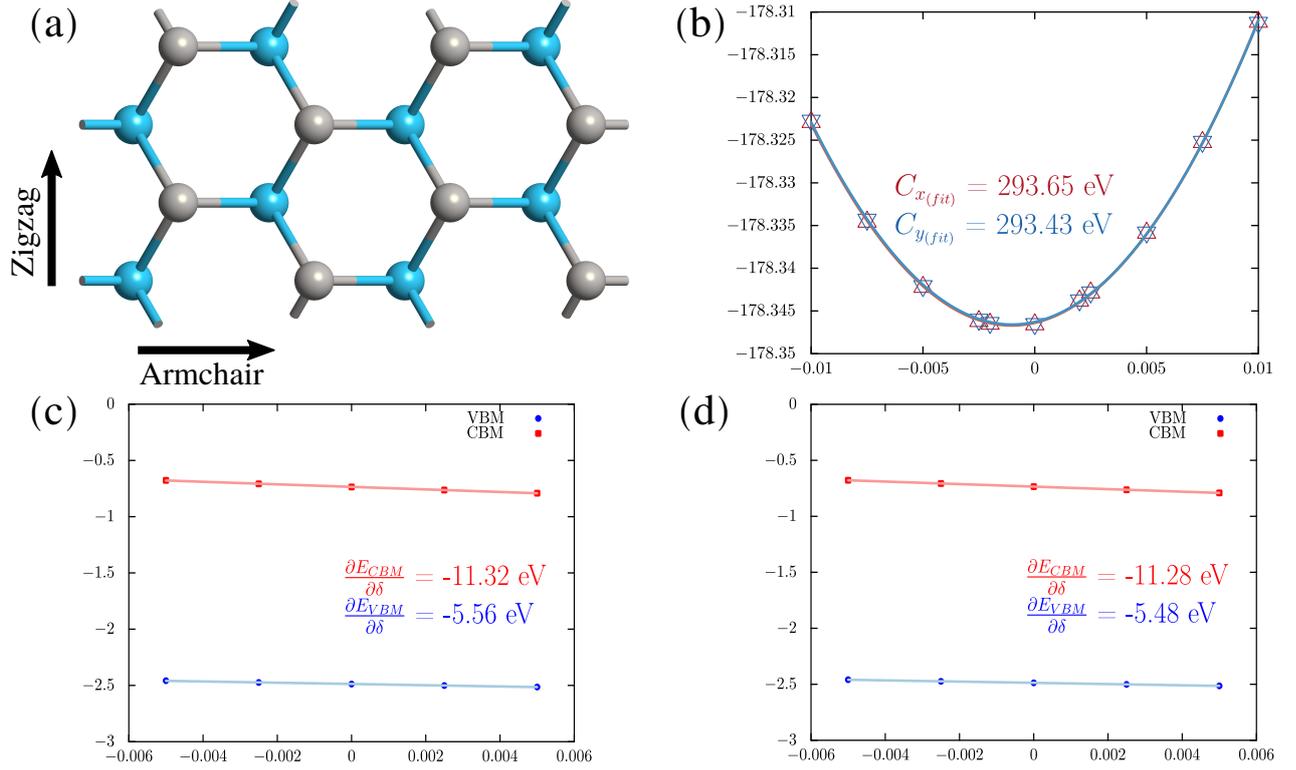


Figura D.4: (a) Diagrama esquemático das direções das mobilidades eletrônicas calculadas da *nanosheet*. (b) Curvas de energia de deformação ao longo da direção *armchair* e *zigzag* para MoS2. Ajustes lineares do CBM e VBM em função do *strain* nas direções (c) *zigzag* e (d) *armchair*.

deformação do potencial $E_1 = \frac{\partial E_{edge}}{\partial \delta^2}$, equivalente à regressão linear dos dados, onde E_{edge} é a energia da VBM e CBM da estrutura eletrônica da banda, seguindo a mesma metodologia [146, 147].

Tabela D.2: Massa efetiva dos elétrons e buracos, respectivamente, m_e^* , m_h^* nas direções *armchair* (AC) em x e *zigzag* (ZZ) em y, C^{2D} módulo elástico (N/m) e potencial de deformação (eV) do MoS2.

| m_h^* | | m_e^* | | C_x^{2D} | C_y^{2D} | E_x | | E_y | |
|---------|-------|---------|--------|------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| AC(x) | ZZ(y) | AC(x) | ZZ (y) | | | VBM | CBM | VBM | CBM |
| 0,61 | 0,57 | 0,50 | 0,48 | 138,05 | 138,28 | 5,56 | 11,32 | 5,48 | 11,28 |
| [128] | 0,57 | 0,46 | 0,60 | 127,16 | 128,44 | 5,29 | 10,88 | 5,77 | 11,36 |

Os valores se encontram na Tabela D.2. Os cálculos de massa efetiva $m_i^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_0(k)}{\partial k^2} \right)^{-1}$, foram analisados por meio das estruturas de bandas eletrônicas com o funcional GGA-PBE, uma vez que o *gap* de energia se torna irrelevante para esse tipo de operação.

O módulo C^{2D} (N/m) está de acordo com os outros dados teóricos de acordo com a Tabela D.2, como também os cálculos de massa efetiva e a deformação do potencial, isso significa que a metodologia está coerente.

Tabela D.3: Mobilidade eletrônica μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$) nas direções x e y da *nanosheet* MoS2.

| μ_x (AC) | | μ_y (ZZ) | |
|--------------|----------|--------------|----------|
| Buracos | Elétrons | Buracos | Elétrons |
| 195,16 | 61,18 | 201,22 | 66,97 |
| [128] 152,18 | 60,32 | 200,52 | 72,16 |

Na Tabela D.3, é o resultado da mobilidade eletrônica nas direções AC e ZZ, temperatura ambiente (300K), ambos os valores para os elétrons e buracos estão de acordo com dados teóricos, além de outros estudos [188]. Ao analisar os estudos experimentais, os resultados aqui calculados estão bem próximos [189, 190].

Apêndice E

Estruturas de Bandas Grupo IV-VI com Excítions

E.1 Janus Hexagonal

Na Figura a seguir [E.7](#) é a representação do excítions (em vermelho), na estrutura de bandas interpoladas com o pseudopotencial PBE.

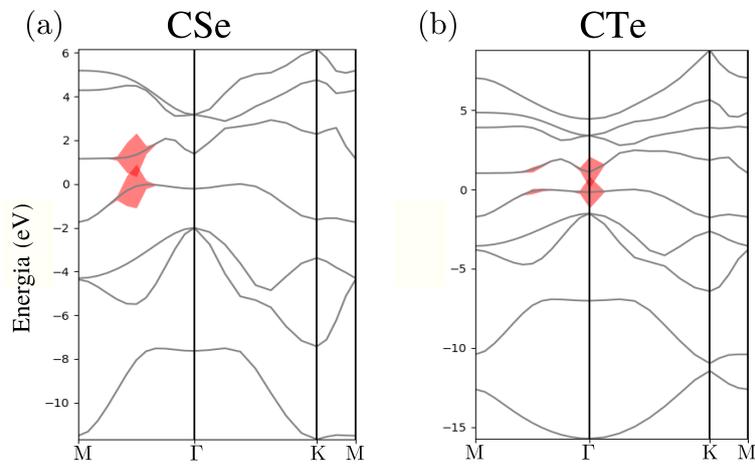


Figura E.1: Representação dos excítions na estrutura de banda eletrônica do C-VI Janus Hexagonal.

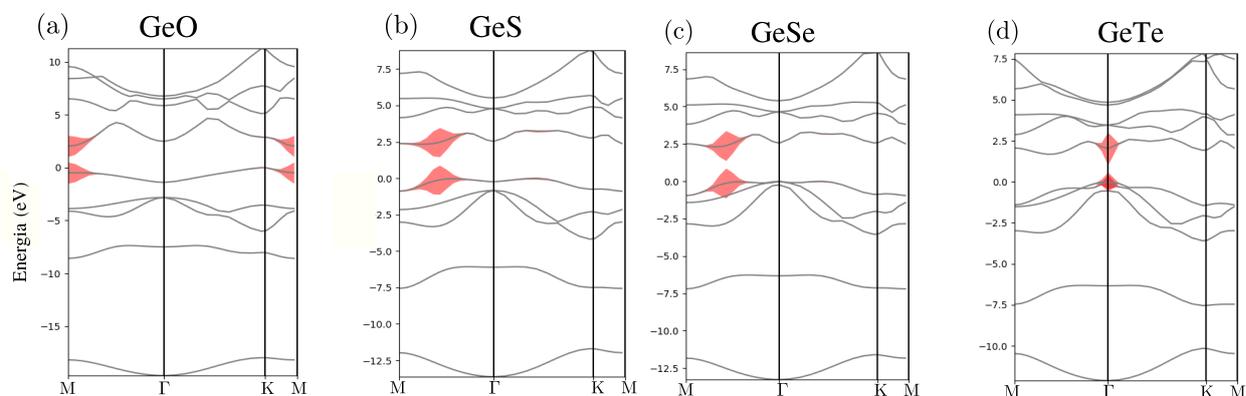


Figura E.2: Representação dos excítions na estrutura de banda eletrônica do Ge-VI Janus Hexagonal.

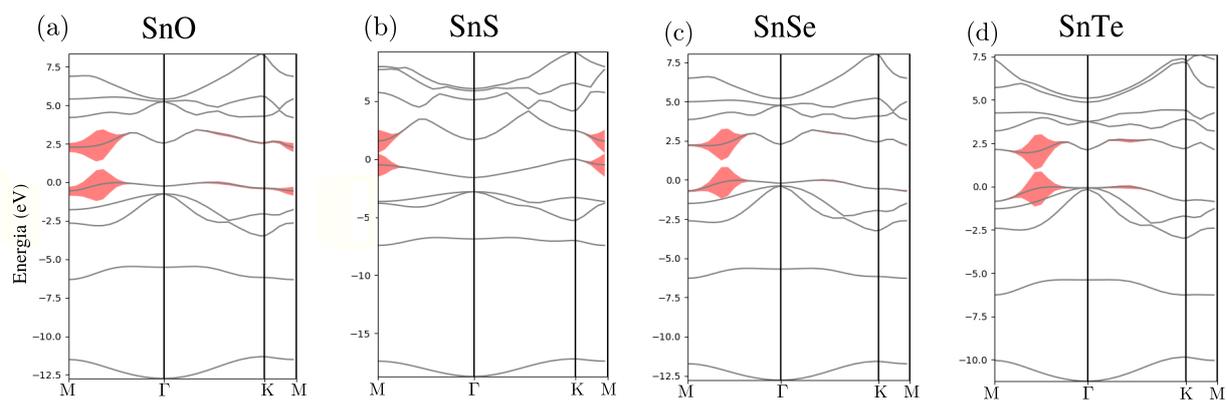


Figura E.3: Representação dos excítions na estrutura de banda eletrônica do Ge-VI Janus Hexagonal.

E.2 *Puckered* Ortorrômico

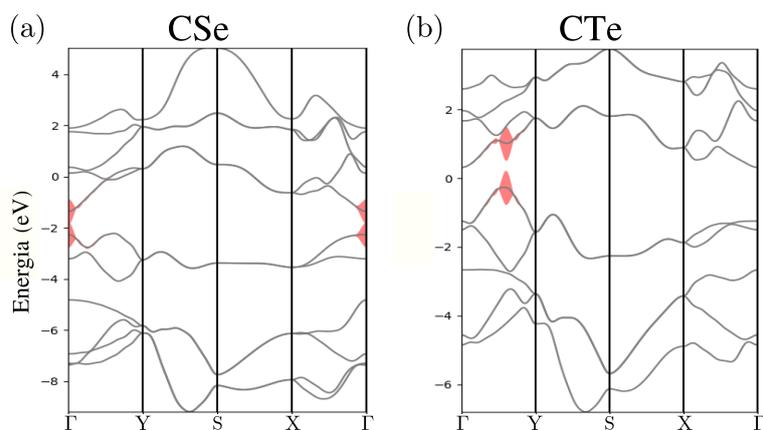


Figura E.4: Representação dos excítons na estrutura de banda eletrônica do CX-VI *Puckered* Ortorrômico.

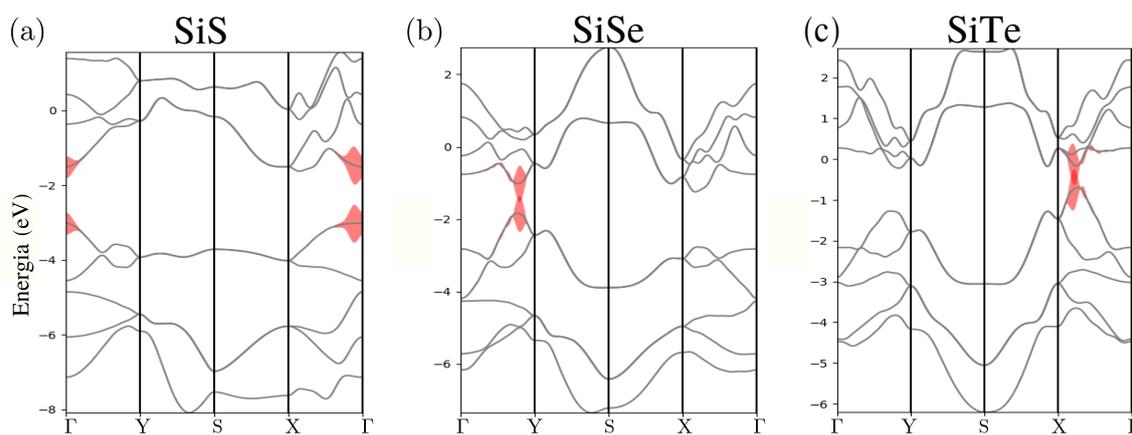


Figura E.5: Representação dos excítons na estrutura de banda eletrônica do SiX-VI *Puckered* Ortorrômico.

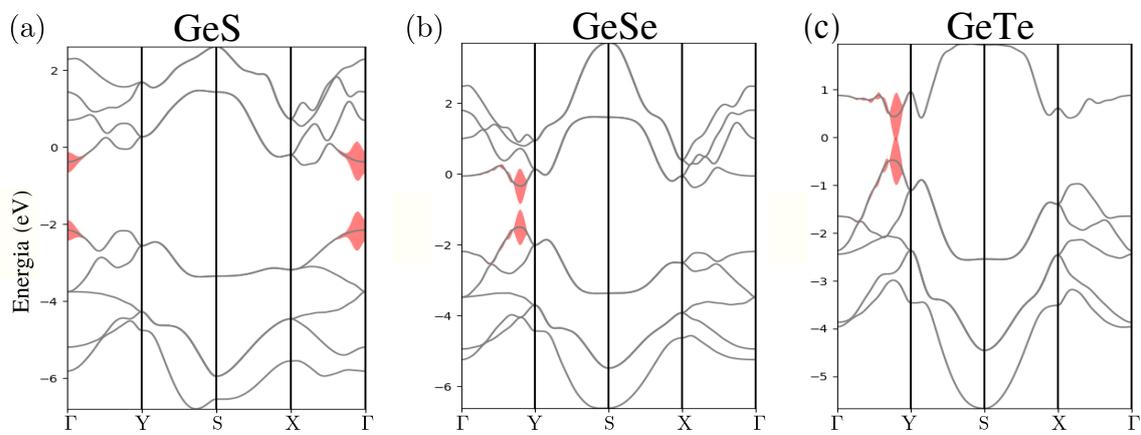


Figura E.6: Representação dos excítons na estrutura de banda eletrônica do GeX-VI *Puckered* Ortorrômico.

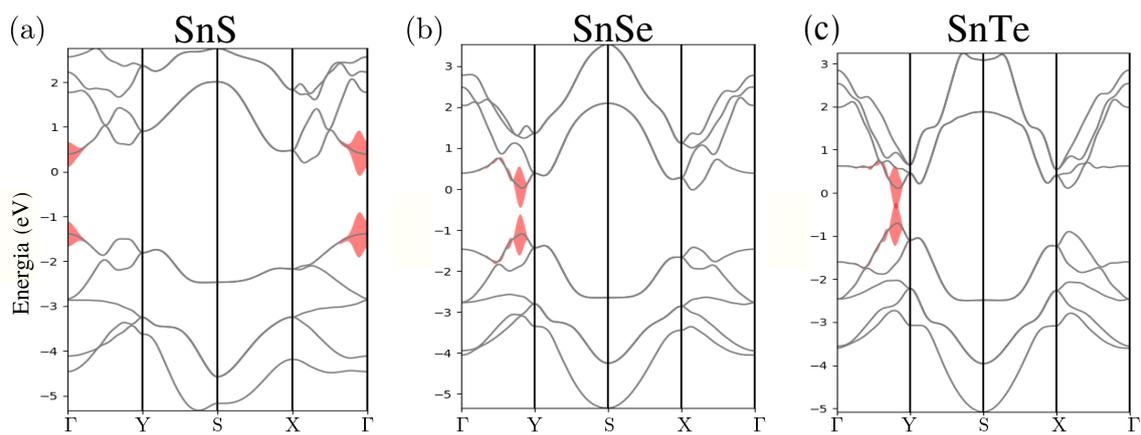


Figura E.7: Representação dos excítons na estrutura de banda eletrônica do SnX-VI *Puckered* Ortorrômico.

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] A. K. Geim, “Graphene: Status and prospects,” *Science*, vol. 324, no. 5934, pp. 1530–1534, 2009.
- [3] F. Schwierz, “Graphene transistors: Status, prospects, and problems,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 101, pp. 1567–1584, jul 2013.
- [4] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, Y. Zhang, S. Onishi, Y. Chen, W. Ruan, C. Ojeda-Aristizabal, H. Ryu, M. T. Edmonds, H.-Z. Tsai, A. Riss, S.-K. Mo, D. Lee, A. Zettl, Z. Hussain, Z.-X. Shen, and M. F. Crommie, “Characterization of collective ground states in single-layer NbSe₂,” *Nature Physics*, vol. 12, pp. 92–97, nov 2015.
- [5] H. Shi, R. Yan, S. Bertolazzi, J. Brivio, B. Gao, A. Kis, D. Jena, H. G. Xing, and L. Huang, “Exciton dynamics in suspended monolayer and few-layer MoS₂ 2d crystals,” *ACS Nano*, vol. 7, pp. 1072–1080, jan 2013.
- [6] K. Zhang, Y. Feng, F. Wang, Z. Yang, and J. Wang, “Two dimensional hexagonal boron nitride (2d-hBN): synthesis, properties and applications,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 46, pp. 11992–12022, 2017.
- [7] P. G. de Gennes, “Soft matter,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, pp. 645–648, jul 1992.
- [8] R. Li, Y. Cheng, and W. Huang, “Recent progress of janus 2d transition metal chalcogenides: From theory to experiments,” *Small*, vol. 14, p. 1802091, sep 2018.
- [9] P. D. Antunez, J. J. Buckley, and R. L. Brutchey, “Tin and germanium monochalcogenide IV–VI semiconductor nanocrystals for use in solar cells,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 6, p. 2399, 2011.
- [10] C. Chowdhury, S. Karmakar, and A. Datta, “Monolayer group IV–VI monochalcogenides: Low-dimensional materials for photocatalytic water splitting,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, pp. 7615–7624, Mar. 2017.

- [11] Z. Ma, B. Wang, L. Ou, Y. Zhang, X. Zhang, and Z. Zhou, "Structure and properties of phosphorene-like IV-VI 2d materials," *Nanotechnology*, vol. 27, p. 415203, Sept. 2016.
- [12] A. Seko, A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, "Structure and stability of a homologous series of tin oxides," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 045702, Jan 2008.
- [13] A. K. Singh, B. C. Revard, R. Ramanathan, M. Ashton, F. Tavazza, and R. G. Hennig, "Genetic algorithm prediction of two-dimensional group-iv dioxides for dielectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 155426, Apr 2017.
- [14] F. Zhang, J. Zhu, D. Zhang, U. Schwingenschlögl, and H. N. Alshareef, "Two-dimensional sno anodes with a tunable number of atomic layers for sodium ion batteries," *Nano Letters*, vol. 17, no. 2, pp. 1302–1311, 2017. PMID: 28098459.
- [15] C. Büchner and M. Heyde, "Two-dimensional silica opens new perspectives," *Progress in Surface Science*, vol. 92, no. 4, pp. 341–374, 2017.
- [16] E. Gao, B. Xie, and Z. Xu, "Two-dimensional silica: Structural, mechanical properties, and strain-induced band gap tuning," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 1, p. 014301, 2016.
- [17] S. Karmakar, C. Chowdhury, and A. Datta, "Two-dimensional group iv monochalcogenides: Anode materials for li-ion batteries," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 27, pp. 14522–14530, 2016.
- [18] X. Li, X. Zuo, X. Jiang, D. Li, B. Cui, and D. Liu, "Enhanced photocatalysis for water splitting in layered tin chalcogenides with high carrier mobility," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, pp. 7559–7566, 2019.
- [19] B. Mukherjee, Y. Cai, H. R. Tan, Y. P. Feng, E. S. Tok, and C. H. Sow, "Nir schottky photodetectors based on individual single-crystalline gese nanosheet," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 19, pp. 9594–9604, 2013. PMID: 24028388.
- [20] L. C. Gomes, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, "Enhanced piezoelectricity and modified dielectric screening of two-dimensional group-iv monochalcogenides," *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 214103, Dec 2015.
- [21] R. Guo, X. Wang, Y. Kuang, and B. Huang, "First-principles study of anisotropic thermoelectric transport properties of iv-vi semiconductor compounds snse and sns," *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 115202, Sep 2015.
- [22] Q. Tan, L.-D. Zhao, J.-F. Li, C.-F. Wu, T.-R. Wei, Z.-B. Xing, and M. G. Kanatzidis, "Thermoelectrics with earth abundant elements: low thermal conductivity and high thermopower in doped sns," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 17302–17306, 2014.

- [23] Y. Mao, C. Xu, J. Yuan, and H. Zhao, “Effect of stacking order and in-plane strain on the electronic properties of bilayer GeSe,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 10, pp. 6929–6935, 2018.
- [24] M. Brahma, A. Kabiraj, D. Saha, and S. Mahapatra, “Scalability assessment of group-IV mono-chalcogenide based tunnel FET,” *Scientific Reports*, vol. 8, Apr. 2018.
- [25] L. C. Gomes and A. Carvalho, “Phosphorene analogues: Isoelectronic two-dimensional group-IV monochalcogenides with orthorhombic structure,” *Physical Review B*, vol. 92, Aug. 2015.
- [26] C. Kamal, A. Chakrabarti, and M. Ezawa, “Direct band gaps in group iv-vi monolayer materials: Binary counterparts of phosphorene,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 125428, Mar 2016.
- [27] X.-Q. Tian, J.-Y. Duan, M. Kiani, Y.-D. Wei, N. Feng, Z.-R. Gong, X.-R. Wang, Y. Du, and B. I. Yakobson, “Hexagonal layered group iv–vi semiconductors and derivatives: fresh blood of the 2d family,” *Nanoscale*, vol. 12, pp. 13450–13459, 2020.
- [28] N. Fatahi, D. M. Hoat, A. Laref, S. Amirian, A. H. Reshak, and M. Naseri, “2d hexagonal snse monolayer: a quasi direct band gap semiconductor with strain sensitive electronic and optical properties,” *The European Physical Journal B*, vol. 93, p. 32, Feb 2020.
- [29] L. Li, Z. Chen, Y. Hu, X. Wang, T. Zhang, W. Chen, and Q. Wang, “Single-layer single-crystalline SnSe nanosheets,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, pp. 1213–1216, Jan. 2013.
- [30] D. D. Vaughn, R. J. Patel, M. A. Hickner, and R. E. Schaak, “Single-crystal colloidal nanosheets of GeS and GeSe,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, pp. 15170–15172, Oct. 2010.
- [31] M. Born and J. R. Oppenheimer, “Quantum theory of molecules,” *Adv. Phys.*, vol. 84, no. 29, p. 457, 1927.
- [32] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Proc. Camb. Phil. Soc*, vol. 23, p. 542, 1927.
- [33] E. Fermi, “A statistical method for the determination of some properties of atoms. ii. adv. phys.plication to periodic system of the elements,” *Z. Phys.*, vol. 48, p. 73, 1928.
- [34] P. Hohenberg and W. Kohn *prb*, vol. 136, p. 864, 1964.

- [35] W. Kohn and L. Sham *Phys. Rev. A*, vol. 140, no. 29, p. 1133, 1965.
- [36] R. M. Martin, *Electronic Structure - Basic Theory and Phys. Rev. Actical Methods*. Cambridge Universtiy Press, 2004.
- [37] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules - Theory and Computational Methods*. Cambridge Universtiy Press, 2006.
- [38] D. M. Ceperley and B. J. Alder *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 6, p. 566, 1980.
- [39] J. P. Perdew, “Density-functional aproximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas,” *American Physical Society*, vol. 33, no. 12, pp. 8822–8824, 1992.
- [40] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy aproximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, 1988.
- [41] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhorf, “The calculation of atomic fields,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [42] J. P. Perdew and Y. Wang *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [43] A. J. Cohen, P. Mori-Sanches, and W. Yang, “Insights into current limitations of density functional theory,” *Sciencel*, vol. 321, no. 5890, pp. 792–794, 2008.
- [44] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, and A. J. Freeman, “Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides: Density-functional theory LDA, GGA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations,” *Physical Review B*, vol. 63, Mar. 2001.
- [45] A. Shokri, A. Yazdani, and K. Rahimi, “Possible bandgap values of graphene-like ZnO in density functional theory corrected by the hubbard u term and HSE hybrid functional,” *Materials Today Communications*, vol. 22, p. 100756, Mar. 2020.
- [46] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened coulomb potential,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 8207–8215, May 2003.
- [47] 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, p. 224106, Dec. 2006.
- [48]
- [49] X. Gonze and M. Scheffler, “Exchange and correlation kernels at the resonance frequency: Implications for excitation energies in density-functional theory,” *Physical Review Letters*, vol. 82, pp. 4416–4419, may 1999.

- [50] D. Wing, J. B. Haber, R. Noff, B. Barker, D. A. Egger, A. Ramasubramaniam, S. G. Louie, J. B. Neaton, and L. Kronik, “Comparing time-dependent density functional theory with many-body perturbation theory for semiconductors: Screened range-separated hybrids and the $mml:math xmlns:mml="http://www.w3.org/1998/math/MathML"mml:mrowmml:mig/mml:mimml:miw/m$ plus bethe-salpeter approach,” *Physical Review Materials*, vol. 3, June 2019.
- [51] J. Chastain and R. C. King Jr, “Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy,” *Perkin-Elmer Corporation*, vol. 40, p. 221, 1992.
- [52] J. Grotendorst, *Computational nanoscience: do it yourself! winter school, 14 - 22 February 2006, Forschungszentrum Julich, Germany ; lecture notes*. Julich: NIC, 2006.
- [53] Y. Liang, “Quasiparticle energy and excitons in two-dimensional structures,” 2014.
- [54] G. Giuliani and G. Vignale, *Quantum Theory of the Electron Liquid*. Cambridge University Press, 2005.
- [55] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*. Springer US, 2000.
- [56] M. Pourfath, *The Non-Equilibrium Greens Function Method for Nanoscale Device Simulation*. Springer Vienna, 2014.
- [57] L. Hedin, “New method for calculating the one-particle greens function with application to the electron-gas problem,” *Physical Review*, vol. 139, pp. A796–A823, aug 1965.
- [58] H. J. de Groot, R. T. M. Ummels, P. A. Bobbert, and W. van Haeringen, “Lowest-order corrections to the RPA polarizability and GWself-energy of a semiconducting wire,” *Physical Review B*, vol. 54, pp. 2374–2380, jul 1996.
- [59] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, “Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies,” *Physical Review B*, vol. 34, pp. 5390–5413, oct 1986.
- [60] P. Larson, M. Dvorak, and Z. Wu, “Role of the plasmon-pole model in the GWapproximation,” *Physical Review B*, vol. 88, sep 2013.
- [61] M. L. Cohen and S. G. Louie, *Fundamentals of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, may 2016.
- [62] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, “Electronic excitations: density-functional versus many-body green’s-function approaches,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 74, pp. 601–659, jun 2002.

- [63] M. Rohlffing and S. G. Louie, “Electron-hole excitations and optical spectra from first principles,” *Physical Review B*, vol. 62, pp. 4927–4944, aug 2000.
- [64] A. L. Fetter, J. D. Walecka, and L. P. Kadanoff, “Quantum theory of many particle systems,” *Physics Today*, vol. 25, pp. 54–55, nov 1972.
- [65] S. Albrecht, L. Reining, R. D. Sole, and G. Onida, “Ab Initio Calculation of excitonic effects in the optical spectra of semiconductors,” *Physical Review Letters*, vol. 80, pp. 4510–4513, may 1998.
- [66] J. Hafner, “Materials simulations using VASP—a quantum perspective to materials science,” *Computer Physics Communications*, vol. 177, pp. 6–13, July 2007.
- [67] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 395502, Sept. 2009.
- [68] M. Crouzeix, B. Philippe, and M. Sadkane, “The davidson method,” *SIAM Journal on Scientific Computing*, vol. 15, pp. 62–76, Jan. 1994.
- [69] J. L. Nazareth, “Conjugate gradient method,” *WIREs Computational Statistics*, vol. 1, pp. 348–353, July 2009.
- [70] V. Heine, “The pseudopotential concept,” in *Solid State Physics*, pp. 1–36, Elsevier, 1970.
- [71] K. W. Böer and U. W. Pohl, “Quantum mechanics of electrons in crystals,” in *Semiconductor Physics*, pp. 1–31, Springer International Publishing, 2014.
- [72] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 43, pp. 1494–1497, Nov. 1979.
- [73] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, “Efficient linearization of the augmented plane-wave method,” *Physical Review B*, vol. 64, Oct. 2001.
- [74] P. E. Blöchl, J. Kästner, and C. J. Först, “Electronic structure methods: Augmented waves, pseudopotentials and the projector augmented wave method,” in *Handbook of Materials Modeling*, pp. 93–119, Springer Netherlands, 2005.

- [75] P. Blichl, “Projector augmented-wave method,” *Phys Rev B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
- [76] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Physical review b*, vol. 59, no. 3, p. 1758, 1999.
- [77] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188–5192, June 1976.
- [78] D. Golze, M. Dvorak, and P. Rinke, “The GW compendium: A practical guide to theoretical photoemission spectroscopy,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, July 2019.
- [79] R. W. Godby and R. J. Needs, “Metal-insulator transition in kohn-sham theory and quasiparticle theory,” *Physical Review Letters*, vol. 62, pp. 1169–1172, Mar. 1989.
- [80] F. Hüser, T. Olsen, and K. S. Thygesen, “Quasiparticle GW calculations for solids, molecules, and two-dimensional materials,” *Physical Review B*, vol. 87, June 2013.
- [81] A. Marini, C. Hogan, M. Grüning, and D. Varsano, “yambo: An ab initio tool for excited state calculations,” *Computer Physics Communications*, vol. 180, pp. 1392–1403, Aug. 2009.
- [82] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, “TheGWmethod,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, pp. 237–312, Mar. 1998.
- [83] P. Cudazzo, I. V. Tokatly, and A. Rubio, “Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphane,” *Physical Review B*, vol. 84, Aug. 2011.
- [84] S. Ismail-Beigi, “Truncation of periodic image interactions for confined systems,” *Physical Review B*, vol. 73, June 2006.
- [85] C. Freysoldt, P. Eggert, P. Rinke, A. Schindlmayr, and M. Scheffler, “Screening in two dimensions:GWcalculations for surfaces and thin films using the repeated-slab approach,” *Physical Review B*, vol. 77, June 2008.
- [86] H. Ehrenreich, *Solid state physics : advances in research and applications*. New York: Academic Press, 1980.
- [87] L. X. Benedict and E. L. Shirley, “Ab initio calculation of $\epsilon_2(\omega)$ including the electron-hole interaction: Application to GaN and CaF₂,” *Physical Review B*, vol. 59, pp. 5441–5451, Feb. 1999.
- [88] J. Hafner, “Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 29, pp. 2044–2078, Oct. 2008.

- [89] C. Møller and M. S. Plesset, “Note on an approximation treatment for many-electron systems,” *Physical Review*, vol. 46, pp. 618–622, Oct. 1934.
- [90] 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.
- [91] A. Togo and I. Tanaka, “First principles phonon calculations in materials science,” *Scr. Mater.*, vol. 108, pp. 1–5, Nov 2015.
- [92] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 1, pp. 511–519, 1984.
- [93] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan 1999.
- [94] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct. 1996.
- [95] M. Schlipf and F. Gygi, “Optimization algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials,” vol. 196, pp. 36–44, Nov. 2015.
- [96] D. R. Hamann, “Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials,” *Physical Review B*, vol. 88, Aug. 2013.
- [97] G. Strinati, “Dynamical shift and broadening of core excitons in semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, pp. 1519–1522, Nov 1982.
- [98] M. Rohlfing and S. G. Louie, “Electron-hole excitations and optical spectra from first principles,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 4927–4944, Aug 2000.
- [99] M. Palumbo, O. Pulci, R. Del Sole, A. Marini, P. Hahn, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt, “The bethe–salpeter equation: a first-principles approach for calculating surface optical spectra,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, pp. S4313–S4322, sep 2004.
- [100] S. Hirata and M. Head-Gordon, “Time-dependent density functional theory within the tamm–dancoff approximation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 314, no. 3, pp. 291–299, 1999.
- [101] *The Oxford Encyclopedia of Ancient Greece and Rome*. Oxford University Press, Jan. 2010.
- [102] C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphaël, and M. Veyssié, ““janus beads”: Realization and behaviour at water/oil interfaces,” *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 9, pp. 251–255, June 1989.

- [103] P. Xiao, C. Wan, J. Gu, Z. Liu, Y. Men, Y. Huang, J. Zhang, L. Zhu, and T. Chen, “2d janus hybrid materials of polymer-grafted carbon nanotube/graphene oxide thin film as flexible, miniature electric carpet,” *Advanced Functional Materials*, vol. 25, pp. 2428–2435, Feb. 2015.
- [104] Y. Wang, X. Chen, Y. Zhong, F. Zhu, and K. P. Loh, “Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 063302, Aug. 2009.
- [105] Y. Yi, L. Sanchez, Y. Gao, and Y. Yu, “Janus particles for biological imaging and sensing,” *The Analyst*, vol. 141, no. 12, pp. 3526–3539, 2016.
- [106] J. Gu, P. Xiao, J. Chen, J. Zhang, Y. Huang, and T. Chen, “Janus polymer/carbon nanotube hybrid membranes for oil/water separation,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, pp. 16204–16209, Sept. 2014.
- [107] H. Xie, Z.-G. She, S. Wang, G. Sharma, and J. W. Smith, “One-step fabrication of polymeric janus nanoparticles for drug delivery,” *Langmuir*, vol. 28, pp. 4459–4463, Feb. 2012.
- [108] Y. Chen, J. Liu, J. Yu, Y. Guo, and Q. Sun, “Symmetry-breaking induced large piezoelectricity in janus tellurene materials,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 3, pp. 1207–1216, 2019.
- [109] L. B. Drissi, K. Sadki, M.-H. Kourra, and M. Bousmina, “Strain-engineering of janus SiC monolayer functionalized with h and f atoms,” *Journal of Applied Physics*, vol. 123, p. 185106, May 2018.
- [110] W. Jin, S. Wu, and Z. Wang, “Structural, electronic and mechanical properties of two-dimensional janus transition metal carbides and nitrides,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 103, pp. 307–313, Sept. 2018.
- [111] L. Sun, Y. Cui, L. Peng, J. Du, S. Wang, and Y. Huang, “Two-dimensional blue-phosphorene-phase germanium monochalcogenide photocatalysts for water splitting: From ultraviolet to visible absorption,” *Journal of Catalysis*, vol. 373, pp. 67–74, May 2019.
- [112] W. Yu, Z. Zhu, S. Zhang, X. Cai, X. Wang, C.-Y. Niu, and W.-B. Zhang, “Tunable electronic properties of GeSe/phosphorene heterostructure from first-principles study,” *Applied Physics Letters*, vol. 109, p. 103104, Sept. 2016.
- [113] H. L. Zhuang, A. K. Singh, and R. G. Hennig, “Computational discovery of single-layer III-v materials,” vol. 87, Apr. 2013.
- [114] X. Gu and R. Yang, “First-principles prediction of phononic thermal conductivity of silicene: A comparison with graphene,” vol. 117, p. 025102, Jan. 2015.

- [115] A. Jain and A. J. H. McGaughey, “Strongly anisotropic in-plane thermal transport in single-layer black phosphorene,” vol. 5, Feb. 2015.
- [116] L. Lindsay, D. A. Broido, and N. Mingo, “Flexural phonons and thermal transport in graphene,” vol. 82, Sept. 2010.
- [117] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, pp. 511–519, July 1984.
- [118] W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions,” *Physical Review A*, vol. 31, pp. 1695–1697, Mar. 1985.
- [119] T. Cheiwchanchamnangij and W. R. L. Lambrecht, “Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂,” *Physical Review B*, vol. 85, May 2012.
- [120] D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, and S. G. Louie, “Optical spectrum of MoS₂: Many-body effects and diversity of exciton states,” *Physical Review Letters*, vol. 111, Nov. 2013.
- [121] A. Raja, A. Chaves, J. Yu, G. Arefe, H. M. Hill, A. F. Rigosi, T. C. Berkelbach, P. Nagler, C. Schüller, T. Korn, C. Nuckolls, J. Hone, L. E. Brus, T. F. Heinz, D. R. Reichman, and A. Chernikov, “Coulomb engineering of the bandgap and excitons in two-dimensional materials,” *Nature Communications*, vol. 8, May 2017.
- [122] Y. Ji, M. Yang, H. Dong, T. Hou, L. Wang, and Y. Li, “Two-dimensional germanium monochalcogenide photocatalyst for water splitting under ultraviolet, visible to near-infrared light,” vol. 9, no. 25, pp. 8608–8615, 2017.
- [123] C. Liu, S. Guan, H. Yin, W. Wan, Y. Wang, and Y. Zhang, “-GeSe: A two-dimensional ferroelectric material with doping-induced ferromagnetism,” *Applied Physics Letters*, vol. 115, p. 252904, Dec. 2019.
- [124] H. Yang, Y. Ma, S. Zhang, H. Jin, B. Huang, and Y. Dai, “GeSe@SnS: stacked janus structures for overall water splitting,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 19, pp. 12060–12067, 2019.
- [125] H. Cai, Y. Gu, Y.-C. Lin, Y. Yu, D. B. Geohegan, and K. Xiao, “Synthesis and emerging properties of 2d layered III–VI metal chalcogenides,” *Applied Physics Reviews*, vol. 6, p. 041312, Dec. 2019.
- [126] J. Wager, *Transparent electronics*. New York: Springer, 2010.
- [127] R. Woods-Robinson, Y. Han, H. Zhang, T. Ablekim, I. Khan, K. A. Persson, and A. Zakutayev, “Wide band gap chalcogenide semiconductors,” *Chemical Reviews*, vol. 120, pp. 4007–4055, Apr. 2020.

- [128] Y. Cai, G. Zhang, and Y.-W. Zhang, “Polarity-reversed robust carrier mobility in monolayer MoS₂ nanoribbons,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, pp. 6269–6275, Apr. 2014.
- [129] K. Kaasbjerg, K. S. Thygesen, and A.-P. Jauho, “Acoustic phonon limited mobility in two-dimensional semiconductors: Deformation potential and piezoelectric scattering in monolayer MoS₂ from first principles,” *Physical Review B*, vol. 87, June 2013.
- [130] J. Bardeen and W. Shockley, “Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals,” *Physical Review*, vol. 80, pp. 72–80, Oct. 1950.
- [131] J. Xi, M. Long, L. Tang, D. Wang, and Z. Shuai, “First-principles prediction of charge mobility in carbon and organic nanomaterials,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 15, p. 4348, 2012.
- [132] J. Qiao, X. Kong, Z.-X. Hu, F. Yang, and W. Ji, “High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus,” *Nature Communications*, vol. 5, July 2014.
- [133] P. W. Sutter, J.-I. Flege, and E. A. Sutter, “Epitaxial graphene on ruthenium,” *Nature Materials*, vol. 7, pp. 406–411, Apr. 2008.
- [134] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata, and T. Kawai, “Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties,” vol. 93, pp. 1624–1630, Feb. 2003.
- [135] H. S. Bae, M. H. Yoon, J. H. Kim, and S. Im, “Photodetecting properties of ZnO-based thin-film transistors,” vol. 83, pp. 5313–5315, Dec. 2003.
- [136] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes, “Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering,” vol. 82, pp. 1117–1119, Feb. 2003.
- [137] I. Yonenaga, Y. Ohno, T. Taishi, and Y. Tokumoto, “Recent knowledge of strength and dislocation mobility in wide band-gap semiconductors,” vol. 404, pp. 4999–5001, Dec. 2009.
- [138] R. Li and C. Li, “Photocatalytic water splitting on semiconductor-based photocatalysts,” in *Advances in Catalysis*, pp. 1–57, Elsevier, 2017.
- [139] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results,” *Chemical Reviews*, vol. 95, pp. 735–758, May 1995.

- [140] X. Chen and S. S. Mao, “Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications,” *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 2891–2959, July 2007.
- [141] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, “Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation,” *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 6503–6570, Nov. 2010.
- [142] V. Chakrapani, J. C. Angus, A. B. Anderson, S. D. Wolter, B. R. Stoner, and G. U. Sumanasekera, “Charge transfer equilibria between diamond and an aqueous oxygen electrochemical redox couple,” *Science*, vol. 318, pp. 1424–1430, Nov. 2007.
- [143] N. A. Vante, W. Jaegermann, H. Tributsch, W. Hoenle, and K. Yvon, “Electrocatalysis of oxygen reduction by chalcogenides containing mixed transition metal clusters,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, pp. 3251–3257, May 1987.
- [144] Z. Jiang, Z. Liu, Y. Li, and W. Duan, “Scaling universality between band gap and exciton binding energy of two-dimensional semiconductors,” *Physical review letters*, vol. 118, no. 26, p. 266401, 2017.
- [145] G. H. Wannier, “The structure of electronic excitation levels in insulating crystals,” *Physical Review*, vol. 52, pp. 191–197, Aug. 1937.
- [146] B. R. Tuttle, S. M. Alhassan, and S. T. Pantelides, “Large excitonic effects in group-IV sulfide monolayers,” *Physical Review B*, vol. 92, Dec. 2015.
- [147] P. Wang, Y. Zong, H. Liu, H. Wen, H.-X. Deng, Z. Wei, H.-B. Wu, and J.-B. Xia, “Quasiparticle band structure and optical properties of the janus monolayer and bilayer SnSSe,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, pp. 23832–23838, Oct. 2020.
- [148] L. C. Gomes, P. E. Trevisanutto, A. Carvalho, A. S. Rodin, and A. H. C. Neto, “Strongly bound mott-wannier excitons in GeS and GeSe monolayers,” *Physical Review B*, vol. 94, Oct. 2016.
- [149] G. Shi and E. Kioupakis, “Anisotropic spin transport and strong visible-light absorbance in few-layer SnSe and GeSe,” *Nano Letters*, vol. 15, pp. 6926–6931, Oct. 2015.
- [150] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, “Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals,” *Nature*, vol. 508, pp. 373–377, apr 2014.
- [151] M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen, “Graphene-like two-dimensional materials,” *Chemical Reviews*, vol. 113, pp. 3766–3798, jan 2013.

- [152] P. Sinsermsuksakul, J. Heo, W. Noh, A. S. Hock, and R. G. Gordon, “Atomic layer deposition of tin monosulfide thin films,” *Advanced Energy Materials*, vol. 1, pp. 1116–1125, sep 2011.
- [153] M. Wu and X. C. Zeng, “Intrinsic ferroelasticity and/or multiferroicity in two-dimensional phosphorene and phosphorene analogues,” *Nano Letters*, vol. 16, pp. 3236–3241, Apr. 2016.
- [154] S. Saberi-Pouya, T. Vazifehshenas, T. Salavati-fard, M. Farmanbar, and F. M. Peeters, “Strong anisotropic optical conductivity in two-dimensional puckered structures: The role of the rashba effect,” *Physical Review B*, vol. 96, Aug. 2017.
- [155] G. Qin, Z. Qin, W.-Z. Fang, L.-C. Zhang, S.-Y. Yue, Q.-B. Yan, M. Hu, and G. Su, “Diverse anisotropy of phonon transport in two-dimensional group IV–VI compounds: A comparative study,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 21, pp. 11306–11319, 2016.
- [156] L. V. Titova, B. M. Fregoso, and R. L. Grimm, “Group-IV monochalcogenides GeS, GeSe, SnS, SnSe,” in *Chalcogenide*, pp. 119–151, Elsevier, 2020.
- [157] J. W. Villanova, P. Kumar, and S. Barraza-Lopez, “Theory of finite-temperature two-dimensional structural transformations in group-IV monochalcogenide monolayers,” *Physical Review B*, vol. 101, May 2020.
- [158] S. Zhang, N. Wang, S. Liu, S. Huang, W. Zhou, B. Cai, M. Xie, Q. Yang, X. Chen, and H. Zeng, “Two-dimensional GeS with tunable electronic properties via external electric field and strain,” *Nanotechnology*, vol. 27, p. 274001, May 2016.
- [159] L. Huang, F. Wu, and J. Li, “Structural anisotropy results in strain-tunable electronic and optical properties in monolayer GeX and SnX ($x = s, se, te$),” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 144, p. 114708, Mar. 2016.
- [160] R. Fei, W. Li, J. Li, and L. Yang, “Giant piezoelectricity of monolayer group IV monochalcogenides: SnSe, SnS, GeSe, and GeS,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 173104, Oct. 2015.
- [161] L. Xu, M. Yang, S. J. Wang, and Y. P. Feng, “Electronic and optical properties of the monolayer group-IV monochalcogenides MX,” *Physical Review B*, vol. 95, June 2017.
- [162] B. D. Malone and E. Kaxiras, “Quasiparticle band structures and interface physics of SnS and GeS,” *Physical Review B*, vol. 87, June 2013.
- [163] D. D. Sante, P. Barone, R. Bertacco, and S. Picozzi, “Electric control of the giant rashba effect in bulk GeTe,” *Advanced Materials*, vol. 25, pp. 509–513, Oct. 2012.

- [164] G. Ding, G. Gao, and K. Yao, “High-efficient thermoelectric materials: The case of orthorhombic IV-VI compounds,” *Scientific Reports*, vol. 5, June 2015.
- [165] X. Lv, W. Wei, Q. Sun, F. Li, B. Huang, and Y. Dai, “Two-dimensional germanium monochalcogenides for photocatalytic water splitting with high carrier mobility,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 217, pp. 275–284, Nov. 2017.
- [166] F. Li, X. Liu, Y. Wang, and Y. Li, “Germanium monosulfide monolayer: a novel two-dimensional semiconductor with a high carrier mobility,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 11, pp. 2155–2159, 2016.
- [167] Z. Zhu, J. Guan, D. Liu, and D. Tománek, “Designing isoelectronic counterparts to layered group v semiconductors,” *ACS Nano*, vol. 9, pp. 8284–8290, July 2015.
- [168] S.-D. Guo and Y.-H. Wang, “Thermoelectric properties of orthorhombic group IV–VI monolayers from the first-principles calculations,” *Journal of Applied Physics*, vol. 121, p. 034302, Jan. 2017.
- [169] J.-W. Park, S. H. Eom, H. Lee, J. L. F. D. Silva, Y.-S. Kang, T.-Y. Lee, and Y. H. Khang, “Optical properties of pseudobinary GeTe, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , and Sb_2Te_3 from ellipsometry and density functional theory,” *Physical Review B*, vol. 80, Sept. 2009.
- [170] S. Ponc e, W. Li, S. Reichardt, and F. Giustino, “First-principles calculations of charge carrier mobility and conductivity in bulk semiconductors and two-dimensional materials,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 83, p. 036501, Feb. 2020.
- [171] Y. Mao, C. Xu, J. Yuan, and H. Zhao, “A two-dimensional GeSe/SnSe heterostructure for high performance thin-film solar cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 18, pp. 11265–11271, 2019.
- [172] M. Yang, S. Cao, Q. You, L.-B. Shi, and P. Qian, “Intrinsic carrier mobility of monolayer GeS and GeSe: First-principles calculation,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 118, p. 113877, Apr. 2020.
- [173] L.-B. Shi, M. Yang, S. Cao, Q. You, Y.-Y. Niu, and Y.-Z. Wang, “Elastic behavior and intrinsic carrier mobility for monolayer SnS and SnSe: First-principles calculations,” *Applied Surface Science*, vol. 492, pp. 435–448, Oct. 2019.
- [174] P. Zhang, J. Zhang, and J. Gong, “Tantalum-based semiconductors for solar water splitting,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 13, pp. 4395–4422, 2014.
- [175] J. A. Mason, S. Smith, and D. Wasserman, “Strong absorption and selective thermal emission from a midinfrared metamaterial,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 241105, June 2011.

- [176] M. S. Jang, V. W. Brar, M. C. Sherrott, J. J. Lopez, L. Kim, S. Kim, M. Choi, and H. A. Atwater, “Tunable large resonant absorption in a midinfrared graphene salisbury screen,” *Physical Review B*, vol. 90, Oct. 2014.
- [177] A. Ramasubramaniam, “Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 86, Sept. 2012.
- [178] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, “Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂,” *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1271–1275, Mar. 2010.
- [179] J. E. Padilha, H. Peelaers, A. Janotti, and C. G. V. de Walle, “Nature and evolution of the band-edge states in MoS₂: From monolayer to bulk,” *Physical Review B*, vol. 90, Nov. 2014.
- [180] N. Wakabayashi, H. G. Smith, and R. M. Nicklow, “Lattice dynamics of hexagonal MoS₂ studied by neutron scattering,” *Physical Review B*, vol. 12, pp. 659–663, July 1975.
- [181] M. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. Verstraete, D. Hamann, X. Gonze, and G.-M. Rignanese, “The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table,” *Computer Physics Communications*, vol. 226, pp. 39–54, May 2018.
- [182] F. Bruneval and X. Gonze, “Accurate GW self-energies in a plane-wave basis using only a few empty states: Towards large systems,” *Physical Review B*, vol. 78, Aug. 2008.
- [183] A. Molina-Sánchez, D. Sangalli, K. Hummer, A. Marini, and L. Wirtz, “Effect of spin-orbit interaction on the optical spectra of single-layer, double-layer, and bulk MoS₂,” *Physical Review B*, vol. 88, July 2013.
- [184] E. Torun, H. P. C. Miranda, A. Molina-Sánchez, and L. Wirtz, “Interlayer and intralayer excitons in MoS₂/WS₂ and MoSe₂/WSe₂ heterobilayers,” *Physical Review B*, vol. 97, June 2018.
- [185] D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, and S. G. Louie, “Erratum: Optical spectrum of MoS₂: Many-body effects and diversity of exciton states [phys. rev. lett.111, 216805 (2013)],” *Physical Review Letters*, vol. 115, Sept. 2015.
- [186] N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, and D. Vanderbilt, “Maximally localized wannier functions: Theory and applications,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 84, pp. 1419–1475, Oct. 2012.

- [187] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, “wannier90: A tool for obtaining maximally-localised wannier functions,” *Computer Physics Communications*, vol. 178, pp. 685–699, May 2008.
- [188] H. V. Phuc, N. N. Hieu, B. D. Hoi, N. V. Hieu, T. V. Thu, N. M. Hung, V. V. Ilyasov, N. A. Poklonski, and C. V. Nguyen, “Tuning the electronic properties, effective mass and carrier mobility of MoS2 monolayer by strain engineering: First-principle calculations,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 47, pp. 730–736, Oct. 2017.
- [189] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, “Single-layer MoS2 transistors,” *Nature Nanotechnology*, vol. 6, pp. 147–150, Jan. 2011.
- [190] R. Wang, B. A. Ruzicka, N. Kumar, M. Z. Bellus, H.-Y. Chiu, and H. Zhao, “Ultra-fast and spatially resolved studies of charge carriers in atomically thin molybdenum disulfide,” *Physical Review B*, vol. 86, July 2012.