

*Universidade Estadual de Maringá*



Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Programa de Pós-graduação em Física

Rafael da Silva

**Estudo *ab initio* dos Materiais van der Waals  
Hidrogenados do Grupo IV e dos  
Calcogenetos Metálicos III-VI**

Maringá  
2022

*Universidade Estadual de Maringá*



Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Programa de Pós-graduação em Física

Rafael da Silva

**Estudo *ab initio* dos Materiais van der Waals  
Hidrogenados do Grupo IV e dos  
Calcogenetos Metálicos III-VI**

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

Maringá  
2022

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

S586e

Silva, Rafael da

Estudo ab initio dos materiais van der Waals Hidrogenados do grupo IV e dos calcogenetos metálicos III-VI / Rafael da Silva. -- Maringá, PR, 2022.  
141 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. Teoria do Funcional da Densidade (DFT). 2. Interações de van der Waals. 3. Metais calcogenetos. 4. Materiais hidrogenados. 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. 530.4

Jane Lessa Monção - CRB 9/1173

RAFAEL DA SILVA

**ESTUDO AB INITIO DOS MATERIAIS VAN DER WAALS HIDROGENADOS  
DO GRUPO IV E DOS CALCOGENETOS METÁLICOS III-VI**

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

Aprovado em: Maringá, 28 de abril 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. Wanderlã Luis Scopel  
Universidade Federal do Espírito Santo – UFES

---

Prof. Dr. Luiz Gustavo Davanse da Silveira  
Universidade Federal do Paraná – UFPR/Curitiba

---

Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira  
Universidade Estadual de Maringá – UEM

---

Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias  
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Dedico este trabalho à minha mãe e à  
minha vó.

# Agradecimentos

Agradeço a Deus por mais uma etapa concluída.

À minha família por sempre ter me apoiado e incentivado.

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

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

Agradeço a UFPR do avançado campus de Jandaia do Sul e ao SINAPAD por disponibilizar os computadores.

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

Obrigado a todos !!!

Faça o teu melhor, na condição que você tem,  
enquanto você não tem condições melhores, para  
fazer melhor ainda!

**Mario Sergio Cortella**

# Resumo

Materiais semicondutores bidimensionais (2D) têm se mostrado como uma das grandes promessas para aplicações tanto na optoeletrônica quanto na nanoeletrônica. Dentro da grande família de materiais semicondutores bidimensionais, podemos destacar os materiais hidrogenados do grupo IV, os calcogenetos metálicos MX (M = Ga, In; X = S, Se, Te) e seus materiais Janus  $M_2XY$  (M = Ga, In; X = S, Se, Te; X $\neq$ Y). Tais materiais têm potencial para serem aplicados em dispositivos nanoeletrônicos e óticos. Porém, pouco se sabe sobre as propriedades desses materiais em função do número de camadas, visto que são materiais van der Waals (vdW). Neste trabalho apresentamos um estudo sistemático, por meio do estado da arte em cálculos de primeiros princípios, das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos materiais citados anteriormente.

Na primeira parte deste trabalho, estudamos sistematicamente a evolução das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos materiais hidrogenados do grupo IV, siliceno, germaneno e estaneno, em função do número de camadas. Mostramos que a energia da esfoliação aumenta, em módulo, com o aumento do número atômico (Si  $\rightarrow$  Sn) do material do grupo IV. Cálculos de estrutura eletrônica adicionais mostram que o siliceno de multicamadas é um material de *band gap* indireto ( $\Gamma$ -M), independente do número de camadas, enquanto o germaneno e o estaneno são semicondutores diretos de *band gap* (ponto  $\Gamma$ ). Os espectros ópticos calculados mostram, para todos os sistemas, um desvio para o vermelho nas bordas de absorção e absorção aprimorada da luz visível para o plano ( $\alpha_{||}$ ). Nossos resultados também revelam que se as heteroestruturas de vdW forem construídas usando poucas camadas do grupo IV, esses materiais vdW são capazes de mostrar uma característica do tipo I ou do tipo II – onde elétrons e buracos estarão localizados em materiais diferentes – e a transição do tipo I para o tipo-II e, vice-versa, pode ser induzida pelo ajuste do número de camadas.

Na segunda parte, investigamos sistematicamente as propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais MX (*bulk* e 2D) e  $M_2XY$ . Os parâmetros de rede, tanto do *bulk* quanto do 2D estão em boa concordância com a literatura e que estes são próximos quando olhamos para o tipo de empilhamento. Cálculos de estrutura eletrônica mostram que quase todos sistemas MX possuem o *band gap* indireto, as exceções são os *bulks* do InS e InSe. As curvas de dispersão de fônons calculadas mostram que todos os materiais Janus são mecanicamente estáveis, apresentando as mesmas estruturas que suas contra-

partes primitivas. Cálculos de estrutura eletrônica mostram que o material  $\text{Ga}_2\text{SSe}$  é um semicondutor de *gap* indireto e o restante dos Janus são semicondutores de *gap* direto. Cálculos GW+Bethe-Salpeter, mostram baixas energias de ligação de éxciton. Os Janus estudados são bons candidatos para serem materiais fotocatalisadores. As heteroestruturas são dinamicamente estáveis. Todas apresentam *band gap* indireto. Com exceção do  $\text{GaSGaSe}$ , as outras heteroestruturas apresentam alinhamento de banda do tipo II.

**Palavras chave:** Teoria do funcional da densidade, interações de van der Waals, metais calcogenetos, materiais hidrogenados.

# Abstract

Two-dimensional (2D) semiconductor materials have shown to be one of the great promises for applications in both optoelectronics and nanoelectronics. Within the large family of two-dimensional semiconductor materials, we can highlight the hydrogenated materials of group IV, the metallic chalcogenides MX (M = Ga, In; X = S, Se, Te) and their Janus materials M<sub>2</sub>XY (M = Ga, In; X = S, Se, Te; X≠Y). Such materials have the potential to be applied in nanoelectronic and optical devices. However, little is known about the properties of these materials as a function of the number of layers, as they are van der Waals (vdW) materials. In this work we present a systematic study, through the state of the art in first principles calculations, of the structural, electronic and optical properties of the materials mentioned above.

In the first part of this work, we systematically studied the evolution of the structural, electronic and optical properties of the hydrogenated materials of group IV, silicane, germanane and stannane, as a function of the number of layers. We show that the energy of exfoliation increases, in module, with increasing atomic number (Si → Sn) of the group IV material. Additional electronic structure calculations show that multilayer silicane is an indirect band gap material (Γ-M), independent of the number of layers, while germanane and stannane are direct band gap (Γ point). The calculated optical spectra show, for all systems, a red shift at the edges of absorption and enhanced absorption of visible light for the plane ( $\alpha_{||}$ ). Our results also reveal that if vdW heterostructures are constructed using few group IV layers, these vdW materials are able to show a type I or type II characteristic – where electrons and holes will be located in different materials – and the transition from type I to type II and vice versa can be induced by adjusting the number of layers.

In the second part, we systematically investigate the structural and electronic properties of MX (bulk and 2D) and M<sub>2</sub>XY materials. The lattice parameters of both bulk and 2D are in good agreement with the literature and that these are close when looking at the stacking type. Electronic structure calculations show that almost all MX systems have the indirect band gap, the exceptions are the InS and InSe bulks. The calculated phonon scattering curves show that all Janus materials are mechanically stable, showing the same structures as their primitive counterparts. Electronic structure calculations show that the material Ga<sub>2</sub>SSe is an indirect gap semiconductor and the rest of the Janus are direct gap

semiconductors. The GW+Bethe-Salpeter calculations show low exciton binding energies. The Janus studied are good candidates to be photocatalyst materials. Heterostructures are dynamically stable. All have an indirect band gap. With the exception of GaSGaSe, the other heterostructures show type II band alignment.

**Key words:** Density functional theory, van der Waals interactions, chalcogenides metals, hydrogenated materials.

# Lista de Figuras

1.1	Gráfico ilustrando a biblioteca categorizada de materiais 2D . . . . .	3
1.2	Ilustração da construção de uma heteroestrutura vertical. . . . .	4
2.1	Esquema que ilustra o ciclo autoconsistente para se resolver as equações de KS. . . . .	20
4.1	Representação em forma de bola e bastão da estrutura de uma monocamada do grupo IV hidrogenado . . . . .	29
4.2	Energia necessária para a esfoliação. . . . .	31
4.3	Estruturas de bandas em função do número de camadas para o silicano. . .	32
4.4	Estruturas de bandas em função do número de camadas para o germanano. .	32
4.5	Estruturas de bandas em função do número de camadas para o estanano. .	33
4.6	Os <i>band gaps</i> eletrônicos calculados via DFT-HSE em função do número de camadas ( $n$ ) para os compostos $XH_2$ . . . . .	33
4.7	Estruturas de bandas projetadas nos orbitais e distribuição de carga dos estados VBM e CBM para a monocamada de $SiH_2$ . . . . .	35
4.8	Estruturas de bandas projetadas nos orbitais e distribuição de carga dos estados VBM e CBM para a monocamada de $GeH_2$ . . . . .	35
4.9	Estruturas de bandas projetadas nos orbitais e distribuição de carga dos estados VBM e CBM para a monocamada de $SnH_2$ . . . . .	36
4.10	Posição dos <i>band edges</i> em relação ao nível de vácuo. . . . .	37
4.11	Coefficiente de absorção em função da energia do fóton para o silicano. . . .	38
4.12	Coefficiente de absorção em função da energia do fóton para o germanano. .	38
4.13	Coefficiente de absorção em função da energia do fóton para o estanano. . .	39
4.14	Representações esquemáticas dos alinhamentos de bandas para as heteroestruturas de van der Waals compostas por: (a) $(SiH_2)_4/(GeH_2)_4$ ; (b) $(GeH_2)_4/(SnH_2)_1$ ; (c) $(GeH_2)_4/(SnH_2)_4$ . . . . .	40
5.1	Vista superior de uma ilustração no formato de bola e bastão da estrutura MX ( $M = Ga, In$ ; $X = S, Se, Te$ ), representação esquemática da primeira zona de Brillouin da rede hexagonal no espaço recíproco e vista lateral dos <i>bulks</i> de MX. . . . .	44

5.2	Vista superior de uma ilustração no formato de bola e bastão da estrutura em multicamadas de MX ( $M = \text{Ga, In}; X = \text{S, Se, Te}$ ), representação esquemática da primeira zona de Brillouin da rede hexagonal no espaço recíproco e vista lateral de uma monoamada MX. . . . .	47
5.3	Vista superior de uma ilustração em forma de bola e bastão da estrutura de uma monocamada do material Janus $M_2XY$ ( $M = \text{Ga, In}; X, Y = \text{S, Se, Te}; X \neq Y$ ), representação esquemática do primeira zona de Brillouin da estrutura hexagonal e vista lateral deste mesmo material. . . . .	50
5.4	Estrutura de bandas calculadas com DFT-HSE para os três politipos de GaX. . . . .	54
5.5	Estrutura de bandas calculadas com DFT-HSE para os três politipos de InX. . . . .	55
5.6	Estrutura de bandas para o <i>bulk</i> de GaS projetada nos orbitais de cada elemento. . . . .	57
5.7	Estrutura de bandas para o <i>bulk</i> de InS projetada nos orbitais de cada elemento. . . . .	58
5.8	Evolução das Estrutura de bandas em função do número de camadas para todos os politipos de GaS. . . . .	62
5.9	Evolução da estrutura de bandas para as multicamadas de GaS projetada nos orbitais de cada elemento. . . . .	63
5.10	Evolução da posição dos níveis de energia ( <i>band edges</i> ) e evolução do <i>gap</i> de energia em função do número de camadas e politipo para o GaS . . . . .	64
5.11	Curvas de dispersão de fônons para as heteroestruturas dos metais calcogenetos. . . . .	66
5.12	Estruturas de bandas e projeção orbital da heteroestrutura GaSeInS. . . . .	66
5.13	Estruturas de bandas projetada nos orbitais para a heteroestrutura de GaSeInS. . . . .	67
5.14	Estruturas de bandas e projeção orbital da heteroestrutura GaTeInSe. . . . .	67
5.15	Estruturas de bandas projetada nos orbitais para a heteroestrutura de GaTeInSe. . . . .	68
5.16	Estruturas de bandas e projeção orbital da heteroestrutura GaSGaSe. . . . .	69
5.17	Estruturas de bandas projetada nos orbitais para a heteroestrutura de GaSGaSe. . . . .	69
5.18	Curvas da flutuação de energia para monocamadas de $M_2XY$ ( $M = \text{Ga, In}; X, Y = \text{S, Se, Te}$ ). . . . .	70
5.19	Curvas de dispersão de fônons para monocamadas de $M_2XY$ ( $M = \text{Ga, In}; X, Y = \text{S, Se, Te}$ ). . . . .	71
5.20	Estrutura de bandas calculadas via DFT-HSE para as monocamadas de Janus $M_2XY$ ( $M = \text{Ga, In}; X, Y = \text{S, Se, Te}$ ). . . . .	73
5.21	A estrutura de banda projetada nos orbitais para o $\text{Ga}_2\text{SSe}$ e o $\text{Ga}_2\text{STe}$ . . . . .	74

5.22	Energia potencial média para o Ga <sub>2</sub> SSe ao longo da direção perpendicular e ilustração esquemática dos deslocamentos de banda do Janus Ga <sub>2</sub> SSe. . .	75
5.23	<i>Band edges</i> para todos os materiais Janus considerados neste trabalho. . .	76
5.24	Parte imaginária da função dielétrica calculada com GW e GW + BSE para as monocamadas de Janus M <sub>2</sub> XY (M = Ga, In; X,Y= S, Se, Te). . . .	77
C.1	(a) Reflexão, propagação e transmissão de um feixe de luz incidente em um meio óptico. (b) Alguns fenômenos que podem ocorrer quando um feixe de luz se propagam em um meio óptico. A refração provoca uma redução na velocidade da onda, enquanto a absorção causa atenuação. . . . .	94
D.1	Evolução das Estrutura de bandas em função do número de camadas para todos os politipos de GaSe. . . . .	98
D.2	Estrutura de bandas para as multicamadas de GaTe projetada nos orbitais de cada elemento. . . . .	99
D.3	Evolução das Estrutura de bandas em função do número de camadas para todos os politipos de GaTe. . . . .	99
D.4	Estrutura de bandas para as multicamadas de GaTe projetada nos orbitais de cada elemento. . . . .	100
D.5	Evolução das Estrutura de bandas em função do número de camadas para todos os politipos de InS. . . . .	100
D.6	Estrutura de bandas para as multicamadas de InS projetada nos orbitais de cada elemento. . . . .	101
D.7	Evolução das Estrutura de bandas em função do número de camadas para todos os politipos de InSe. . . . .	101
D.8	Estrutura de bandas para as multicamadas de InSe projetada nos orbitais de cada elemento. . . . .	102
D.9	Evolução das Estrutura de bandas em função do número de camadas para todos os politipos de InTe. . . . .	102
D.10	Estrutura de bandas para as multicamadas de InTe projetada nos orbitais de cada elemento. . . . .	103
D.11	Evolução da posição dos níveis de energia ( <i>band edges</i> ) e evolução do <i>gap</i> de energia em função do número de camadas e politipo para o GaSe. . . .	103
D.12	Evolução da posição dos níveis de energia ( <i>band edges</i> ) e evolução do <i>gap</i> de energia em função do número de camadas e politipo para o GaTe . . . .	104
D.13	Evolução da posição dos níveis de energia ( <i>band edges</i> ) e evolução do <i>gap</i> de energia em função do número de camadas e politipo para o InS. . . . .	104
D.14	Evolução da posição dos níveis de energia ( <i>band edges</i> ) e evolução do <i>gap</i> de energia em função do número de camadas e politipo para o InSe. . . . .	105

D.15 Evolução da posição dos níveis de energia (*band edges*) e evolução do *gap* de energia em função do número de camadas e politipo para o InTe. . . . 105

# Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros estruturais das multicamadas ( $n = 1$ a 4 e o <i>bulk</i> ) silicano, germanano e estanano. . . . .	30
4.2	Parâmetros obtidos via equação (4.2). . . . .	34
5.1	O parâmetro de rede para os <i>bulks</i> dos três politipos de GaX e InX encontrados na literatura. . . . .	46
5.2	Os parâmetros de rede para as monocamadas de GaX e InX encontrados na literatura . . . . .	49
5.3	Parâmetros estruturais para os <i>bulks</i> dos três politipos de GaX e InX (X, Y = S, Se, Te). . . . .	53
5.4	Os <i>band gaps</i> calculados, diretos e indiretos, para os <i>bulks</i> dos três politipos de GaX e InX. . . . .	56
5.5	Parâmetros estruturais das multicamadas ( $n = 1$ a 4) de MX. . . . .	60
5.6	Evolução do <i>band gap</i> em função do número de camada e do politipo. . . . .	61
5.7	Parâmetros estruturais para as monocamadas de Janus $M_2XY$ (M = Ga, In; X,Y= S, Se, Te). . . . .	72
5.8	Diferença entre os potenciais de vácuo para as monocamadas de Janus $M_2XY$ (M = Ga, In; X, Y = S, Se, Te). . . . .	75
5.9	Energias de ligação de excíton ( $E_b$ ) para as monocamadas de Janus $M_2XY$ (M = Ga,In; X,Y = S, Se, Te). . . . .	78
C.1	Regras de seleção dipolo elétrico para elétrons individuais. O eixo $z$ geralmente é definido pela direção de um campo magnético ou elétrico estático aplicado. A regra em $\Delta m$ para polarização circular aplica-se à absorção. O sinal é invertido para emissão. . . . .	97

# Lista de Abreviaturas e Siglas

0D	Zero-dimensionais
1D	Unidimensionais
2D	Bidimensional
2D-SiO <sub>2</sub>	Sílica bidimensional
3D	Tridimensional
BSE	Equação de Bethe-Salpeter
CBM	Mínima banda de condução
CBO	Deslocamento banda de condução
DFT	Teoria do funcional da densidade
E <sub>XF</sub>	Energia de esfoliação por área
EA	Afinidade eletrônica
FET	Transistor de efeito de campo
GGA	Aproximação do gradiente generalizado
h-BN	Nitreto de boro hexagonal
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
HSE	Heyd-Scuseria-Ernzerhof
IE	Energia de ionização
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximação da densidade local
LR	longo alcance
MoS <sub>2</sub>	Dissulfeto de molibdênio
NbSe <sub>2</sub>	Disseleneto de nióbio
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PAW	Projeter de onda aumentada
SR	Curto alcance
SOC	Acoplamento <i>spin</i> -órbita
TMD	Dicalcogenetos de metais de transição
MX <sub>2</sub>	Dicalcogenetos de metais (de transição)
VBM	Máxima banda de condução
VBO	Deslocamento da banda de valência
vdW	van der Waals
VASP	Vienna <i>ab initio simulation package</i>
XC	Troca e correlação

# Sumário

Resumo	vi
Abstract	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xv
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Fundamentação Teórica</b>	<b>7</b>
2.1 Formulação do Problema . . . . .	7
2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	9
2.1.2 Aproximação de Elétrons Independentes . . . . .	11
2.2 Aproximação de Campo Medio . . . . .	13
2.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	14
2.4 Equações de Kohn-Sham . . . . .	16
<b>3 Metodologia</b>	<b>21</b>
3.1 Os Códigos . . . . .	21
3.2 Detalhes Computacionais . . . . .	23
3.2.1 VASP . . . . .	23
3.2.2 Quantum Espresso and Yambo . . . . .	24
<b>4 Materiais van der Waals Hidrogenados do grupo IV</b>	<b>26</b>
4.1 Introdução . . . . .	26
4.2 Resultados e Discuções . . . . .	29
4.2.1 Propriedades Estruturais . . . . .	29
4.2.2 Propriedades Eletrônicas . . . . .	31
4.2.3 Propriedades Ópticas . . . . .	37
4.2.4 Heteroestruturas . . . . .	40

4.3	Conclusões - Materiais Hidrogenados . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Calcogenetos Metálicos</b>	<b>42</b>
5.1	Introdução . . . . .	42
5.2	Estrutura Cristalina . . . . .	43
5.2.1	Bulks . . . . .	43
5.2.2	Cristais 2D . . . . .	46
5.2.3	Os Materiais Janus . . . . .	49
5.3	Resultados e Discussões . . . . .	52
5.3.1	<i>Bulks</i> MX (M = Ga, In; X = S, Se, Te) . . . . .	52
5.3.2	Multicamadas . . . . .	58
5.4	Heteroestruturas . . . . .	65
5.4.1	Propriedades Estruturais . . . . .	65
5.4.2	Propriedades Eletrônicas . . . . .	66
5.5	Janus . . . . .	70
5.5.1	Propriedades Estruturais . . . . .	70
5.5.2	Propriedades Eletrônicas . . . . .	72
5.5.3	Propriedades Ópticas . . . . .	76
5.6	Conclusões - Calcogenetos Metálicos . . . . .	78
<b>A</b>	<b>Teoremas de Hohenberg-Kohn</b>	<b>80</b>
A.1	Definições . . . . .	80
A.2	Prova do Teorema 1 . . . . .	81
A.3	Prova do Teorema 2 . . . . .	82
<b>B</b>	<b>Funcionais de Troca e Correlação</b>	<b>85</b>
B.1	Aproximação da Densidade Local . . . . .	85
B.2	Aproximação do Gradiente Generalizado . . . . .	88
B.3	Funcional Híbrido . . . . .	91
<b>C</b>	<b>Propriedades Ópticas</b>	<b>94</b>
C.0.1	Regras de Seleção . . . . .	96
<b>D</b>	<b>Gráficos das Multicamadas de MX (M = Ga, In; X = S,Se,Te)</b>	<b>98</b>
D.1	Estrutura de bandas e projeção orbital para o GaX . . . . .	98
D.2	Estrutura de bandas e projeção orbital para o InX . . . . .	100
D.3	<i>Band edges</i> e <i>band gaps</i> para o GaX . . . . .	103
D.4	<i>Band edges</i> e <i>band gaps</i> para o InX . . . . .	104
<b>E</b>	<b>Artigos Publicados</b>	<b>106</b>



# Capítulo 1

## Introdução

A crescente demanda por dispositivos eletrônicos mais eficientes e potentes tem fomentado a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais que possam suprir essa necessidade. Para atender a demanda da indústria, os esforços se concentraram na miniaturização dos componentes dos circuitos integrados. No entanto, a eletrônica convencional pode em breve atingir um limite devido aos crescentes desafios de dissipação de calor e efeitos quânticos em nanodispositivos. Além disso, a indústria eletrônica precisa cada vez mais de semicondutores de alta qualidade, que sejam mais flexíveis e, conseqüentemente, materiais finos, para avançar na produção de novos dispositivos em situações em que os *chips* de silício convencionais não podem mais ser usados devido ao custo e à geometria.

A esperança de evolução tecnológica veio com a detecção do primeiro material bidimensional (2D) que pode existir na forma *free-standing*, ou seja, sem a contraparte do substrato cristalino tridimensional e que pode até ser independente, o grafeno, uma única camada de átomos de carbono fortemente ligada em uma rede hexagonal. O grafeno foi isolado experimentalmente em 2004 pelos pesquisadores K. S. Novoselov e A. K. Geim [1] da Universidade de Manchester, na Inglaterra, por meio da técnica de clivagem micromecânica, usando a grafite como precursor. Este feito rendeu o Prêmio Nobel de Física de 2010 para esses dois pesquisadores. A obtenção deste material provou a existência termodinamicamente estável de estruturas verdadeiramente bidimensionais em temperaturas finitas [1].

Este evento despertou grande interesse da comunidade científica por causa de suas

propriedades físicas e químicas únicas, como condutividade elétrica ( $200 \text{ S m}^{-1}$  [2]), excelente transmitância óptica (97,7 % [3]), notável resistência mecânica<sup>1</sup> (Módulo de Young em torno de 1,0 TPa [4]), ampla faixa de condutividade térmica ( $\sim 1,5$  à  $\sim 5,0 \text{ k W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [5]), enorme área de superfície específica ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [2]) mais leve do que quase qualquer coisa, e além de outras propriedades fascinantes.

Não demorou muito para que esse novo material atraísse a atenção da indústria de dispositivos eletrônicos, visto que investimentos maciços foram despendidos em inúmeros trabalhos de pesquisas explorando aplicações potenciais do grafeno [6–8] passando por eletrônicos e optoeletrônicos [9–12], até para armazenamento de energia [13, 14].

Não era de se esperar que um material tão promissor como o grafeno não possuísse um *band gap*, propriedade que é essencial para muitas aplicações, por exemplo, o transistor, que funciona como um comutador lógico que pode ser ligado e desligado. No entanto, um *band gap* pode ser introduzido por confinamento quântico em nanofitas de grafeno, mas sempre ao custo significativo de mobilidade reduzida ( $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para um *band gap* de 150 meV) [15, 16]. Outra forma de se obter um *band gap* é com a aplicação de um campo elétrico perpendicular à bicamada de grafeno, mas o maior *gap* óptico reportado foi de 250 meV, exigindo a aplicação de uma tensão maior que 100 V [17]. Isso torna muito difícil projetar circuitos lógicos baseados em grafeno que operariam em temperatura ambiente, com baixa dissipação de energia em *stand-by*.

Além de todas as aplicações possíveis geradas com o isolamento do grafeno, este material impulsionou toda uma nova área de pesquisa em materiais bidimensionais [18–21]. Além disso, novas abordagens teóricas e experimentais para investigar as aplicações físico-químicas e tecnológicas desses materiais têm sido desenvolvidas [18, 22, 23]. Do ponto de vista eletrônico, os materiais 2D podem apresentar uma grande variedade de propriedades eletrônicas: (i) isolantes, como o nitreto de boro hexagonal (h-BN) [24, 25] e a sílica bidimensional (2D-SiO<sub>2</sub>) [26]; (ii) isolantes topológicos, como bismuteno [27] e o estaneno [28]; (iii) semicondutores, como o dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>) [29–31] e fósforo preto (azul) [32–38]; (iv) metais 2D, como borofeno [39] e (v) supercondutores

---

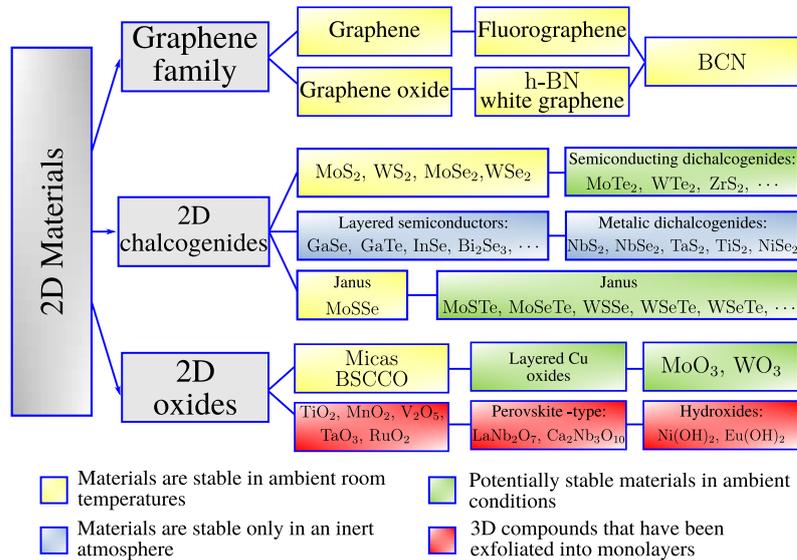
<sup>1</sup>O grafeno é o material mais forte já medido, cerca de 200 vezes mais forte que o aço estrutural.

bidimensionais, como disseleneto de nióbio ( $\text{NbSe}_2$ ) [40, 41], entre outros [42].

Esses cristais 2D têm sido considerados como a próxima geração de materiais multifuncionais e espera-se que sejam capazes de superar as limitações dos dispositivos eletrônicos atuais. Por causa disso, alguns materiais 2D poderiam ser usados no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos ultrafinos e flexíveis, com uma redução drástica em seus comprimentos característicos [18, 19, 43–46].

Por exemplo, um transistor de efeito de campo (FET) fabricado com uma monocamada de  $\text{MoS}_2$  exibiu, em temperatura ambiente, a mobilidade de portadores de  $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e uma taxa de corrente *on/off* maior que  $10^8$  [47]. Outro exemplo é um transistor fabricado com uma única camada de  $\text{WS}_2$ , exibiu uma taxa de corrente *on/off* menor que  $10^6$  e uma mobilidade da portadores de  $250 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  em temperatura ambiente [48].

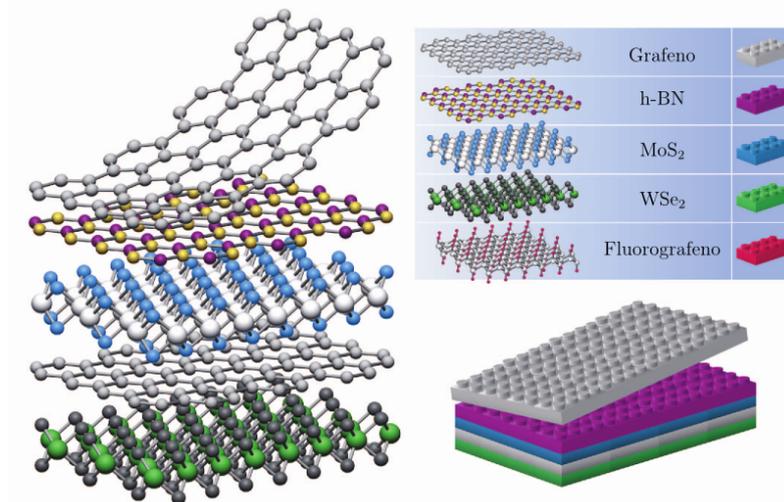
O conjunto de dados dos cristais 2D é, portanto, enorme e cobre uma ampla gama de propriedades: dos maiores isolantes aos melhores condutores, dos mais fortes aos mais macios. Os dados resumidos são mostrados como um gráfico na figura 1.1.



**Figura 1.1:** Gráfico ilustrando a biblioteca categorizada de materiais 2D. h-BN é um nitreto de boro hexagonal; BCN são nanocompósitos 2D contendo boro, carbono e nitrogênio; BSCCO é óxido de cobre e bismuto, estrôncio e cálcio. Essa figuras foi adaptadas da Ref. [49].

Um caminho possível para aproveitar essas propriedades fascinantes para aplicações seria incorporar materiais 2D em um material composto. Paralelamente às pesquisas por materiais semelhantes ao grafeno, outro campo de pesquisa surgiu e vem ganhando força nos últimos anos: *as heteroestruturas de van der Waals* [50]. As monocamadas de

muitos materiais 2D podem ser empilhadas verticalmente, camada por camada, onde as camadas são mantidas juntas por forças de van der Waals (vdW) fracas, para formar tais heteroestruturas, como ilustrado na figura 1.2 (painel esquerdo). Essas pilhas são muito diferentes das heteroestruturas semicondutoras tridimensionais tradicionais, pois cada camada atua simultaneamente como o material *bulk* e a interface, reduzindo a quantidade de deslocamento de carga dentro de cada camada. Cada um tem propriedades interessantes, e os vários compostos 2D podem ser combinados, como se fossem blocos de Lego ilustrado na figura 1.2 (painel direito), para construir ainda mais novos materiais. Ainda assim, a transferência de carga entre as camadas pode ser muito grande, induzindo grandes campos elétricos e oferecendo possibilidades interessantes em engenharia de estrutura de banda [51].



**Figura 1.2:** Ilustração da construção de uma heteroestrutura vertical (painel esquerdo). Se considerarmos que os cristais 2D são análogos aos blocos Lego (painel direito), a construção de uma grande variedade de estruturas em camadas torna-se possível. Figura adaptada de [50].

Com o isolamento do grafeno os pesquisadores se perguntaram se outros elementos do grupo IV poderiam dar origem a outros materiais 2D. Descobriu-se que era possível de se sintetizar o siliceno, o germaneno e o estaneno [52, 53]. Com efeito, esses materiais apresentaram um pequeno *band gap*, logo seu uso em FET não era viável. Como solução do problema, a funcionalização química mostrou-se como uma ferramenta proficiente sendo adsorção de hidrogênio a forma mais simples de modificação estrutural. Com isso o germanano e o siliceno, foram recentemente sintetizados [54, 55].

Entre os vários materiais 2D, os calcogenetos de gálio e índio do grupo III-VI, também conhecidos pela fórmula MX (M = Ga e In, X = S, Se e Te), apresentam um *band gap* indireto junto com muitas propriedades optoeletrônicas [56–59]. Desde a obtenção experimental de poucas e únicas camadas de GaS, GaSe e InSe [56,60–66] várias aplicações foram relatadas, como para fotodetectores [60, 67, 68], para junções *p-n*, LED [69], e para heteroestruturas como *p*-GaSe/*n*-InSe com eletrodos de grafeno de monocamada transparente que também foram realizados e usado para fazer um fotodetector flexível com uma fotorresposta de até  $350 \text{ A W}^{-1}$  com uma detectividade correspondente de  $3,7 \times 10^{12}$  Jones [70]. No estudo teórico de Houlong *et al.* [58], mostrou-se que os compostos MX são fotocatalisadores adequados para separação de água. No entanto, uma compreensão profunda de propriedades físicas importantes, como a evolução dependente da camada do *band gap* e alinhamentos de banda, bem como os efeitos do confinamento quântico em uma única camada e na função do número de camadas de materiais MX estão ainda faltando.

Em 2013, um novo tipo de material foi proposto teoricamente por Cheng *et al.* [71], o cristal Janus, um semiconductor polar 2D com fórmula MXY (M = metal, metal de transição; X, Y = S, Se, Te; X  $\neq$  Y). Em princípio, M é um átomo de molibdênio (Mo) ou tungstênio (W), ligado a dois átomos de calcogênio diferentes. Eles mostraram, via cálculos *ab initio*, que seria possível sintetizá-los. Posteriormente, estudos experimentais, como o trabalho de Lu *et al.* [72] relataram uma estratégia sintética para cultivar monocamadas de Janus, modificando o MoS<sub>2</sub> (S-Mo-S) para o MoSSe (S-Mo-Se), além disso, outro estudo experimental, de Zhang *et al.* [73] alterou a camada atômica de Se do MoSe<sub>2</sub> para S e produziu uma monocamada Janus de MoSSe. Além disso, mudanças críticas nas propriedades dinâmicas e eletrônicas foram mostradas em seus estudos.

Essas propriedades dos MX e MXY são de suma importância na determinação da barreira Schottky, pois uma vez feito o controle, é possível tentar minimizar a resistência de contato. Portanto, o conhecimento do alinhamento de banda dependente do número de camadas é fundamental para o projeto de novos dispositivos baseados em MX e MXY. Além disso, esses materiais são promissores na separação fotocatalítica da água, o que

pode ser a chave para resolver a crise energética e os problemas ambientais [74]. Por meio de conjecturas teóricas, estudou-se um material que não existia e previu-se que é possível existir, depois que experimentalistas conseguiram sintetizá-lo. Isso mostra o potencial das simulações computacionais em antecipar as propriedades dos materiais sem a necessidade de manufaturá-los. Considerando isso, os teóricos são incentivados a investigar outros materiais 2D para explorar suas propriedades peculiares.

Neste trabalho temos dois objetivos principais: o primeiro é estudar sistematicamente os materiais hidrogenados do grupo IV (silicano, germanano e estanano) em função do número de camadas e algumas heteroestruturas que estes materiais podem fornecer; o segundo é investigar sistematicamente as propriedades mecânicas, eletrônicas de 1 à 4 camadas e do *bulk* de MX (M = Ga e In, X = S, Se e Te), bem como seus respectivos materiais Janus. Essencialmente, nossos principais objetivos são (i) obter os parâmetros de rede; (ii) calcular a estrutura de bandas de todos os sistemas; (iii) investigar os estados dos *band-edge*; (iv) determinar as propriedades eletrônicas dos MX e MXY para fotocatalisadores de separação de água.

# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

Neste capítulo faremos uma breve introdução à teoria do funcional da densidade (DFT<sup>1</sup>). Uma vez que o trabalho realizado foi usando a teoria e não propomos nenhum aspecto novo, logo não iremos nos ater em explicar a teoria, visto que esta já está bem fundamentada na literatura [75–80]. Todavia uma boa apresentação desta é inescusável.

A DFT é atualmente o método mais empregado no modelamento computacional de materiais quando falamos em física da matéria condensada ou de química quântica. Este enorme sucesso resulta principalmente do seu vigor em prover resultados razoavelmente precisos para muitas propriedades de sólidos e moléculas [76].

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

### 2.1 Formulação do Problema

Na busca por escolher qual o melhor material para se usar em determinada função, os cientistas, engenheiros e etc, fazem o uso da modelagem de materiais para chegar em uma resposta. A modelagem de materiais nada mais é que o uso de modelos matemáticos para descrever e prever propriedades de materiais em um nível qualitativo. Os materiais aqui vão desde os grandes sistemas tridimensionais (3D) passando por macromoléculas ou moléculas únicas chegando aos menores sistemas, bidimensionais (2D), unidimensionais

---

<sup>1</sup>Sigla referente ao termo em inglês: *Density functional theory*.

(1D) e zero-dimensionais (0D).

Tradicionalmente temos duas formas de se fazer o modelamento, um conhecido como *top-down* (de cima para baixo) e o outro *bottom-up* (de baixo para cima). O primeiro utiliza algum dado e/ou lei empírica junto com algum modelo para se chegar a um resultado. O segundo, também conhecido como “primeiros princípios” ou *ab initio*, utiliza as leis da física para chegar em um resultado quantitativo. Desde a concepção das leis da física, mais precisamente da mecânica quântica, sabia-se que não era possível obter resultados exatos para os casos de interesse pois para a resolução das equações se faz necessário a utilização de aproximações numéricas. Por isso o que se faz na verdade é o modelamento computacional de materiais.

Neste trabalho faremos um estudo de primeiros princípios, logo queremos entender o comportamento quântico dos materiais. A mecânica quântica nos diz que tudo o que precisaremos saber é como determinar a função de onda  $\Psi(\mathbf{r})$  na região de interesse pela solução da equação de Schrödinger<sup>2</sup>. Esta é chamada de *função de estado* para uma partícula na representação das coordenadas. A fim de restringir nossa discussão, consideraremos apenas a equação de Schrödinger independente do tempo, que pode ser representada como

$$(\text{Energia cinética} + \text{energia potencial})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

em que  $E$  é o autovalor de energia para o estado estacionário descrito pela função de onda  $\Psi(\mathbf{r})$ . A quantidade positiva definida como  $|\Psi(\mathbf{r})|^2$  é interpretada, segundo Born, como a densidade de probabilidade para se encontrar a partícula no ponto  $\mathbf{r}$  se uma medida da coordenada  $\mathbf{r}$  for realizada.

Utilizaremos também no decorrer deste trabalho a notação proposta por Dirac [81], em que um estado é representado por um *vetor de estado* em um espaço vetorial complexo. Um observável é representado por um *operador*. Nesta notação a equação (2.1) torna-se

$$\hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.2)$$

---

<sup>2</sup>Isto para os casos mais simples onde os efeitos relativísticos não são considerados.

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

Um hamiltoniano genérico pode ser dado por

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

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

A partir da equação (2.2) podemos inferir propriedades do sistema quântico, então, se quisermos estudar, por exemplo uma partícula, basta conhecer o hamiltoniano e resolver a equação de Schrödinger para o caso particular. Contudo, a equação de Schrödinger para átomos que contenham mais de um elétron não pode ser resolvida de forma analítica [82]. No intuito de extrair informações, tanto qualitativas quanto quantitativas, do sistema quântico fazemos uso de alguns métodos de aproximação. Esses métodos têm sido desenvolvidos desde 1920, como por exemplo, o método de Thomas-Fermi, Hartree, Hartree-Fock, teoria de perturbação, a aproximação de Born-Oppenheimer e etc.

### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

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

O hamiltoniano total, não relativístico, para um sistema poliatômico de  $N$  elétrons com coordenadas  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  e  $M$  núcleos com coordenadas  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ , utilizando o sistema de unidades atômicas de Hartree<sup>3</sup>, é dado por

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^M \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I=1 \\ I \neq J}}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{\substack{i=1 \\ I=1}}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (2.4)$$

em que  $M_I$  e  $Z_I$  são a massa e a carga do  $I$ -ésimo núcleo, respectivamente. Os dois

---

<sup>3</sup>Neste sistema de unidades temos que  $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$  [78].

primeiros termos são da energia cinética (eletrônica e nuclear) e os três últimos são as energias potenciais (elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo).

Sabemos que os elétrons se movem muito mais rápidos do que os núcleos, pelo menos mil vezes mais rápidos, considerando que ambos se movem em relação a um referencial fixo, logo, a separação dos movimentos nuclear e eletrônico é quase invariavelmente o primeiro passo em qualquer aplicação da mecânica à moléculas e cristais [77].

Essa separação segue do fato da grande diferença entre as massas eletrônica e nuclear, o que implica que os elétrons são capazes de se adaptar quase instantaneamente à configuração dos núcleos [83, 84]. Então, podemos negligenciar a energia cinética dos núcleos na equação (2.4), pois  $M_I \rightarrow \infty$  e, com isso, escrevemos um novo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I=1 \\ I \neq J}}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{\substack{i=1 \\ I=1}}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (2.5)$$

Sabemos que a omissão de um termo constante, por exemplo  $A$ , no hamiltoniano não afeta as funções de onda, e simplesmente faz com que cada autovalor de energia diminua em  $A$ . Portanto, se omitirmos a energia potencial repulsiva núcleo-núcleo de (2.5), obtemos:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (2.6)$$

Agora podemos considerar as coordenadas nucleares,  $\mathbf{R}_I$ , como parâmetros externos e considerar  $\Psi$  como uma função das coordenadas do elétron, ignorando sua dependência das coordenadas nucleares:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N).$$

Este procedimento se torna mais transparente se definirmos o potencial de Coulomb dos núcleos experimentado pelos elétrons:

$$V_n(\mathbf{r}) = -\frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|},$$

com isso, ficamos com

$$\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N V_n(\mathbf{r}_i), \quad (2.7)$$

restando somente coordenadas eletrônicas no hamiltoniano. Por isso a equação (2.7) é denominada de *hamiltoniano eletrônico*.

Uma das propriedades do  $\hat{\mathcal{H}}_e$  é que [77]

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

o que significa que  $\hat{\mathcal{H}}_e$  e  $\mathbf{R}$  podem ser diagonalizados simultaneamente e, assim, os autovalores do hamiltoniano eletrônico podem ser determinados para posições nucleares específicas.

Esta aproximação introduz pouco erro para o estado eletrônico fundamental. As correções são maiores para estados eletrônicos excitados, do que para o estado fundamental [85], porém usualmente são pequenas se comparadas com os erros introduzidos por outras aproximações empregadas para resolver a equação de Schrödinger eletrônica de sólidos cristalinos.

Assim, a aproximação de Born-Oppenheimer nos permite trabalhar com um hamiltoniano simplificado dado pela equação (2.7) [77, 85, 86].

## 2.1.2 Aproximação de Elétrons Independentes

Encontrar as autofunções e os autovalores de um sistema eletrônico descrito pelo hamiltoniano (2.7) ainda é uma tarefa muito difícil. Então mais suposições que simplifiquem o problema são necessárias. Para isto vamos considerar que os elétrons não interajam entre si, isso implica que não teremos a interação de Coulomb. Com efeito, podemos escrever a equação (2.7) como um hamiltoniano de um único elétron,

$$\sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N V_n(\mathbf{r}_i), \quad (2.8)$$

e a equação Schrödinger torna-se

$$\sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}_i) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (2.9)$$

Essa simplificação bastante dramática do problema é chamada de aproximação de elétrons independentes.

Como os elétrons agora são independentes, a probabilidade  $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i)|^2$  de encontrar o elétron de número 1 em  $\mathbf{r}_1$  e o elétron de número 2 em  $\mathbf{r}_2 \dots$  e o elétron de número  $N$  em  $\mathbf{r}_N$  deve ser dado pelo produto das probabilidades individuais  $|\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \cdots \psi(\mathbf{r}_N)|^2$  de encontrar o  $i$ -ésimo elétron na posição  $\mathbf{r}_i$ . Neste estágio ainda não conhecemos as funções  $\psi_i$ , mas pelo menos podemos supor que deve ser possível escrever a solução da equação (2.9) como um produto:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \cdots \psi(\mathbf{r}_N). \quad (2.10)$$

Substituindo (2.10) em (2.9) devemos ser capazes de encontrar as funções de onda  $\psi_i$ .

No entanto, é sabido que a função de onda total deve ser anti-simétrica, *i. e.*, sempre que trocamos dois elétrons a função de onda total deve mudar de sinal [81, 82] e isto não acontece se usarmos uma forma simples de produto de funções de onda como mostrado em (2.10). Uma forma de cumprir o requisito da anti-simetria foi proposta por Slater [87] que escreve a função de onda total na forma de um determinante:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(\mathbf{r}_1) & \psi_n(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_n(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.11)$$

e este é denominado *determinante de Slater*. Com essa aproximação a densidade de carga do elétron é simplesmente obtida somando as probabilidades de encontrar elétrons em

cada estado ocupado  $i$  :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.12)$$

## 2.2 Aproximação de Campo Medio

Se esquecermos completamente a mecânica quântica por um momento e voltarmos à eletrostática clássica, devemos lembrar que uma distribuição de carga eletrônica,  $\rho(\mathbf{r})$ , como a dada pela equação (2.12), gerará um potencial eletrostático  $\varphi(\mathbf{r})$  por meio da equação de Poisson [88]:

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = 4\pi \rho(\mathbf{r}).$$

Os elétrons imersos neste potencial eletrostático têm, em unidades Hartree, uma energia potencial  $V_H(\mathbf{r}) = -\varphi(\mathbf{r})$ , que é chamada de *potencial de Hartree*. Por definição, o potencial de Hartree também satisfaz a equação de Poisson:

$$\nabla^2 V_H = -4\pi \rho(\mathbf{r}),$$

cuja solução formal desta equação é:

$$V_H = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Uma vez que cada elétron em nosso sistema experimenta o potencial Hartree, podemos melhorar a equação de Schrödinger levando este termo extra em consideração:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_N \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.14)$$

$$\nabla^2 V_H = -4\pi \rho(\mathbf{r}). \quad (2.15)$$

Uma vez que o potencial  $V_H$  é o potencial “médio” experimentado por cada elétron, chamamos essa abordagem de aproximação de campo médio. As equações (2.13)-(2.15) devem ser resolvidas simultaneamente, ou seja, as soluções  $\psi_i$  da equação (2.13) devem ser tais que, se as usarmos para calcular  $V_H$  por meio das equações (2.14) e (2.15), o potencial resultante inserido na equação (2.13) retorna as mesmas soluções  $\psi_i$ . Por esse motivo, chamamos essa abordagem de método de campo autoconsistente.

As equações (2.13)-(2.15) representam uma grande simplificação de nossa tarefa inicial de resolver a equação de Schrödinger completa de muitos corpos (equação (2.2)), uma vez que uma equação diferencial em  $3N$  dimensões foi substituída por  $N$  equações tridimensionais. Este método foi introduzido por Hartree (1928) [78].

A solução aproximada das equações de Hartree, também chamada de Hartree-Fock (HF), não é exata, porque a verdadeira função de onda não é um produto de dois orbitais, mas sim uma função complicada de ambas as variáveis simultaneamente. A verdadeira função de onda satisfaz a equação de Schrödinger exata e também minimiza o funcional de energia do estado fundamental para o potencial externo fornecido. Na química quântica tradicional, a energia de correlação é definida como a diferença entre a energia Hartree-Fock e a energia exata do estado fundamental, ou seja,

$$E_C^{\text{trad}} = E - E^{\text{HF}}$$

## 2.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

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

$$E_T = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi \rangle \quad (2.16)$$

O hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}_e$  que aparece nessa equação é dado por (2.7),

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

denotamos esta propriedade como:

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

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

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

reduzindo o problema para três variáveis. A prova formal desta observação foi feita em 1964 por Hohenberg e Kohn (HK) [89], mas desde muito antes a ideia de funcional da densidade tem sido usada [77]. A DFT tem como alicerce dois teoremas<sup>4</sup> propostos por HK:

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

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

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

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

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

---

<sup>4</sup>A prova desses teoremas encontra-se no apêndice A.

Um importante passo no desenvolvimento da DFT veio com a derivação de um conjunto de equações autoconsistentes que apresentam uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistema envolvendo muitas partículas com o uso de  $E[\rho]$  [90]. Mostraremos isso na próxima seção.

## 2.4 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn não fornecem uma receita prática para o cálculo do funcional energia da densidade eletrônica, eles apenas declaram que este funcional existe. Uma maneira prática para o cálculo do funcional energia é dada pelas equações de Kohn-Sham (KS) [90], que mapeia o sistema de elétrons interagentes com alguma densidade  $\rho(\mathbf{r})$  em um sistema auxiliar não interagente com a mesma densidade eletrônica do sistema interagente. Portanto, as equações de KS, são o ponto de partida para qualquer aplicação prática da DFT.

Sabemos, do teorema 2, que a energia do estado fundamental para um gás inhomogêneo de elétrons interagentes, em um potencial estático  $v(\mathbf{r})$  pode ser escrito como [89]

$$E_v[\rho] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F[\rho], \quad (2.17)$$

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

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[\rho], \quad (2.18)$$

da mesma forma que  $F$ ,  $G$  também é um funcional universal. O trabalho de W. Kohn e L. J. Sham [90], mostrou que  $G[\rho]$  pode ser escrito como

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.19)$$

em que  $T_s[\rho]$  é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes mas com

a mesma densidade  $\rho(\mathbf{r})$  dos elétrons interagentes e  $E_{\text{xc}}[\rho]$  contém a energia de troca e correlação (XC<sup>5</sup>) e também a parte residual da energia cinética,  $T[\rho] - T_s[\rho]$ , em que  $T[\rho]$  é a energia cinética exata para o sistema de elétrons interagentes [91].

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

$$\hat{\mathcal{H}}^{\text{KS}} = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ef}}(\mathbf{r}) \right), \quad (2.20)$$

com este hamiltoniano resolve-se a equação de autovalores-autovetores para obter-se a função de onda do estado fundamental do sistema de referência

$$\hat{\mathcal{H}}^{\text{KS}} |\Psi_i^{\text{KS}}\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i^{\text{KS}}\rangle \quad (2.21)$$

sendo que

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

é a função de onda total (aproximada), denominada *determinante de Slater*, em que os  $\psi_i^{\text{KS}}$  são conhecidos como os orbitais de Kohn-Shan. A conexão entre este sistema hipotético e o sistema real pode ser estabelecida escolhendo-se o potencial efetivo, de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual à densidade eletrônica fundamental [91]

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

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

---

<sup>5</sup>Sigla referente ao termo em inglês: *exchange-correlation*.

autoconsistente [91]

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{\text{KS}} | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i^{\text{KS}} \rangle \quad (2.23)$$

O potencial  $v_{\text{ef}}$  será obtido minimizando-se a equação (2.17), sujeita ao vínculo

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}), \quad (2.24)$$

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

$$\delta \left( E_v[\rho] - \mu \left[ \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right] \right) = 0, \quad (2.25)$$

que resulta em

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[ v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + v_{\text{xc}}[\rho] - \mu \right] = 0, \quad (2.26)$$

e identificamos o multiplicador de Lagrange como sendo

$$\begin{aligned} \mu &= v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + v_{\text{xc}}[\rho] \\ &= v_{\text{ef}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \end{aligned} \quad (2.27)$$

onde o potencial de KS é definido por [75]

$$v_{\text{ef}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.28)$$

tal que

$$v_{\text{xc}}[\rho] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.29)$$

é o potencial de troca e correlação.

As equações (2.27), com o vínculo equação (2.24), são precisamente as mesmas que obteríamos se tivéssemos aplicado a DFT convencional à um sistema de elétrons não

interagentes movendo-se sob a influência de um potencial externo  $v_{\text{ef}}(\mathbf{r})$ . Assim, dados  $v_{\text{ef}}(\mathbf{r})$ , obtém-se  $\rho(\mathbf{r})$  que satisfaz equação (2.27) simplesmente resolvendo a equação de Schrödinger de partícula única

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ef}}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

e definindo

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.31)$$

em que  $N$  é o número de elétrons.

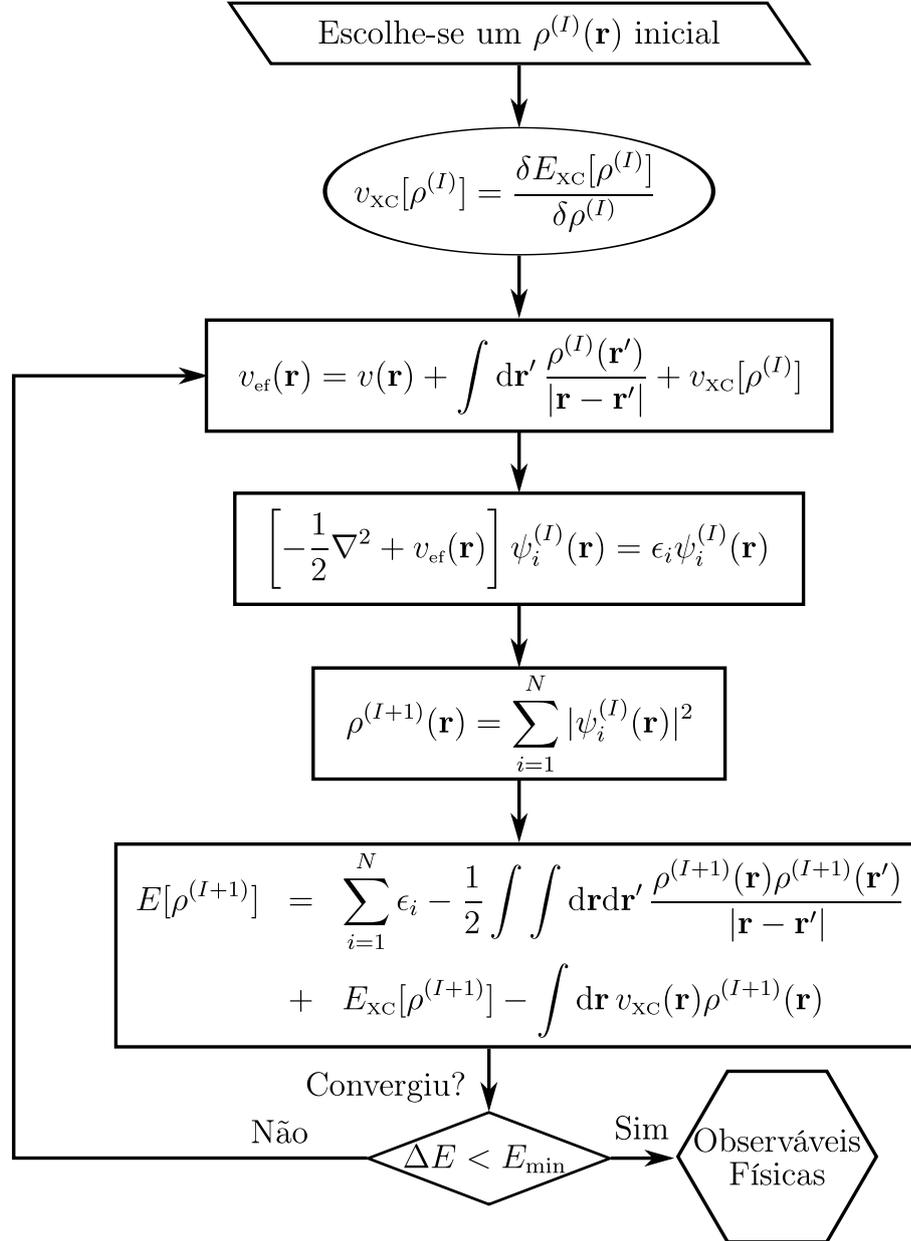
Aqui,  $v_{\text{ef}}(\mathbf{r})$  depende de  $\rho(\mathbf{r})$  via equação (2.28). Portanto, as equações (2.28), (2.30) e (2.31) devem ser resolvidas autoconsistentemente. Começamos com uma dada densidade  $\rho(\mathbf{r})$ , construímos  $v_{\text{ef}}(\mathbf{r})$  a partir de (2.28) e encontramos um novo e melhor  $\rho(\mathbf{r})$ , utilizando (2.30) e (2.31). As equações (2.28)–(2.31) são as famosas **equações de Kohn-Sham**. O procedimento autoconsistente é ilustrado na figura 2.1.

A energia total do sistema é dada por [75]

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[\rho] - \int d\mathbf{r} v_{\text{xc}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

Essas equações foram obtidas originalmente por Kohn-Sham [90], elas produzem resultados exatos dentro de dois limites: (i) para uma densidade que varia lentamente e (ii) para altas densidades.

Este formalismo constitui uma enorme simplificação conceitual e técnica visto que o problema de encontrar uma função de onda com  $3N$ -dimensões é eliminado. Com ele pode-se calcular a densidade eletrônica do estado fundamental e, assim, todas as outras propriedades do sistema podem ser obtidas. Entretanto, a precisão de nossos cálculos dependerá da escolha de um  $E_{\text{xc}}[\rho]$ . No apêndice B apresentaremos um funcional de troca e correlação que nos proporciona bons resultados sem um grande consumo de tempo de processamento.



**Figura 2.1:** Esquema que ilustra o ciclo autoconsistente para se resolver as equações de KS.

# Capítulo 3

## Metodologia

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

### 3.1 Os Códigos

O *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) é um programa de computador para modelagem matemática de materiais em escala atômica, *e.g.* cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular, a partir de cálculos de primeiros princípios [92]. A abordagem implementada no VASP baseia-se na aproximação de densidade local (temperatura finita) com a energia livre como quantidade variacional e uma avaliação exata do estado fundamental eletrônico instantâneo em cada etapa de dinâmica molecular [92].

O VASP utiliza para seus cálculos o método de pseudopotenciais ou o método de projetor de onda aumentada e um conjunto de ondas planas para tratar as interações elétron-elétron [93]. O *software* resolve a equação de Schrödinger, tanto dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade, via resolução das equações de Kohn-Sham, quanto na aproximação de Hartree-Fock, resolvendo as equações de Roothaan. Os funcionais híbridos que misturam a abordagem Hartree-Fock com a teoria do funcional da densidade também estão implementados, bem como diversas correções de van der Waals com diferentes níveis de aproximação. Além disso, os métodos de funções de Green e a

teoria de perturbação de muitos corpos estão disponíveis no VASP [92].

Para determinar o estado eletrônico fundamental, o VASP faz uso de técnicas eficientes de diagonalização de matriz iterativas (RMM-DIIS, Davidson, etc). Estes são acoplados a esquemas de mistura de densidade Broeden e Pulay altamente eficientes para acelerar o ciclo de autoconsistência [93].

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

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

Neste trabalho, outros dois programas computacionais foram utilizados, o Quantum Espresso [94] e Yambo code [95].

O Quantum Espresso é um conjunto integrado de códigos de computador, *open-source*, para cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais em nanoescala. É baseado na teoria do funcional da densidade, ondas planas e pseudopotenciais.

O Yambo é um código *ab initio* para calcular energias de quasipartículas e propriedades ópticas de sistemas eletrônicos dentro da estrutura da teoria de perturbação de muitos corpos e da teoria do funcional da densidade dependente do tempo. As energias das quasipartículas são calculadas dentro da aproximação GW para a energia própria. As propriedades ópticas são avaliadas resolvendo a equação de Bethe-Salpeter ou usando a aproximação adiabática da densidade local. O Yambo é um código de ondas planas que, embora seja particularmente adequado para cálculos de sistemas periódicos *bulk*, foi aplicado a uma grande variedade de sistemas físicos. O Yambo conta com técnicas numéricas eficientes, concebidas para tratar sistemas com dimensionalidade reduzida ou com um grande número de graus de liberdade. O código tem uma interface amigável

baseada em linha de comando, procedimentos de entrada/saída flexíveis e interface com vários códigos de estado fundamental de densidade disponíveis publicamente.

O Quantum Espresso foi usado para gerar os arquivos de entrada para o Yambo, este foi usado para realizar os cálculos de GW e Bethe-Salpeter. O código Yambo foi empregado porque requer menos tempo de CPU do que o VASP, e os resultados estão de acordo com a literatura.

Na sessão seguinte apresentaremos os parâmetros de entrada para todos os programas que foram utilizados neste trabalho.

## 3.2 Detalhes Computacionais

### 3.2.1 VASP

Para estudar as propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais hidrogenados do grupo IV e das monocamadas MX (*bulk* e monocamadas) e Janus foram investigadas pelas simulações de **estado da arte** *ab initio*, com base na teoria do funcional de densidade conforme implementado no código VASP [96,97].

A aproximação do gradiente generalizado (GGA) foi usada para o potencial de troca e correlação, conforme proposto por Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [98], e o potencial de projetor de onda aumentada (PAW) [99] para tratar as interações íons-elétrons e uma energia de corte de onda plana de 300 eV. Para descrever corretamente o efeito de uma interação de van der Waals, empregamos o método DFT-D2 com correção de dispersão proposto por Grimme [100], que se demonstrou ser uma abordagem confiável para descrever forças dispersivas em sistemas 2D [101], e também que descreve as interações de van der Waals como um campo de força de pares simples. Este método foi escolhido como resultado de um compromisso entre duas considerações opostas, precisão e viabilidade.

A fim de obter a menor energia total, também foi empregado o método optB88-vdW [102], que foi introduzido para todos os sistemas para comparar qual método melhor otimiza a energia total.

As estruturas foram totalmente otimizadas, parâmetros de rede e posições atômicas,

com o funcional híbrido de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [103,104]. Foi mostrado que o acoplamento do método semi-empírico DFT-D2 com o funcional híbrido HSE06 conduz a uma descrição muito boa das propriedades estruturais e eletrônicas [105,106].

Uma grande vácuo de 15 Å foi inserido em todos os sistemas 2D para evitar interações espúrias entre imagens adjacentes. Todas as estruturas foram completamente relaxadas usando um algoritmo de gradiente conjugado até que as forças Hellmann-Feynman fossem inferiores a  $10^{-3}$  eV/Å. Todas as integrações na zona de Brillouin foram realizadas em malhas Monkhorst-Pack [107], com simetria centrada em  $\Gamma$ , usando o método do tetraedro com as correções de Blöchl *et al.* [108]. A amostragem de pontos  $k$  utilizada para o *bulk* foi de  $4 \times 4 \times 2$  e os sistemas 2D foi  $4 \times 4 \times 1$ . O critério de convergência dos graus de liberdade eletrônicos foi definido quando a diferença de energia total e a diferença de energia da estrutura da banda entre duas etapas sucessivas fossem menores do que  $1 \times 10^{-7}$  eV.

Vale ressaltar que para realizar as estruturas de bandas de todos os sistemas o funcional híbrido HSE06 foi utilizado em todos os cálculos. As estruturas de bandas e os *band-edges* foram alinhados em relação ao nível de vácuo, obtido através dos potenciais eletrostáticos dos sistemas.

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

### 3.2.2 Quantum Espresso and Yambo

Com as estruturas otimizadas, as propriedades ópticas do Janus foram investigadas via Quantum Espresso e Yambo. Para gerar os arquivos de entrada para o Yambo foi utilizado o Quantum Espresso com o potencial de troca e correlação GGA-PBE [98] com norma conservada e energia de corte de onda plana de 30 Ry. As integrações na zona de Brillouin foram realizadas com uma malha  $12 \times 12 \times 1$  seguindo o esquema de Monkhorst-Pack [109].

Como é sabido que os cálculos de DFT-GGA subestimam o *gap* de energia dos semicondutores, então realizamos cálculos  $G_0W_0$  no Yambo para obter alta precisão nos cálculos da estrutura eletrônica e resolver a equação de Bethe-Salpeter para investigar as

propriedades ópticas.

Nos cálculos  $G_0W_0$  *one-shot*, as energias das quasipartículas foram obtidas a partir da função de onda DFT–GGA. Para resolver a equação de Bethe–Salpeter, foram incluídas 200 bandas de valência e condução, e uma malha de  $32 \times 32 \times 1$  para obter o espectro óptico e as energias de ligação de excíton para as monocamadas. Utilizamos a aproximação de Tamm–Dancoff [110] nos cálculos da equação de Bethe–Salpeter que funciona muito bem para semicondutores [111]. O acoplamento *spin-órbita* não foi levado em consideração. Finalmente, cinco bandas de valência e cinco bandas de condução foram incluídas como base para o autoestado excitônico.

# Capítulo 4

## Materiais van der Waals

### Hidrogenados do grupo IV

#### 4.1 Introdução

Enquanto o interesse de pesquisa em grafeno e seus derivados (nanofitas, nanotubos e etc.) vem crescendo rapidamente, começou-se a questionar se os outros elementos do grupo IV na tabela periódica, como Si e Ge, também possam ter uma estrutura hexagonal estável. Mesmo antes de se isolar o grafeno, estudos *ab initio* baseados na minimização da energia total revelaram que uma estrutura hexagonal de Si poderia existir [52, 112].

A classe de materiais 2D-Xeno é composta de átomos X (X = Si, Ge, Sn, Pb) dispostos em uma única camada hexagonal curvada (ou *buckled*), de maneira semelhante ao grafeno. Seu nome combina o prefixo do elemento X com o sufixo -eno usado pelo grafeno. Em particular, uma atenção notável tem sido dedicada aos 2D-Xeno como o siliceno, o germaneno e o estaneno [52, 53], uma vez que apresentam propriedades físicas distintas e um enorme potencial para serem aplicados em futuros nanodispositivos. Esses materiais possuem um pequeno *band gap* no ponto *K* devido ao acoplamento *spin-órbita*, portanto, não são adequados para aplicações de transistores de efeito de campo (FET<sup>1</sup>) e nem para aplicações ópticas.

Na tentativa de resolver o problema do *band gap* desses materiais, os pesquisadores

---

<sup>1</sup>Sigla para o termo em inglês: *field effect transistors*.

têm usado diferentes técnicas, por exemplo, a funcionalização química [113–115], aplicação de campos elétricos [116, 117], deformação [118], efeito do acoplamento *spin-órbita* (SOC<sup>2</sup>) [119] e etc.

Dentre todas essas técnicas, ressaltamos a funcionalização química, pois esta é uma ferramenta proficiente na engenharia das propriedades desejadas, especialmente as propriedades eletrônicas. Um dos métodos subjacentes envolve a adsorção de superfície por qualquer átomo ou molécula adequada. Até agora, muitos adátomos foram investigados, os mais importantes são o hidrogênio, metais de transição e metais alcalino-terrosos, halogênios e etc. Talvez a adsorção de hidrogênio seja considerada a forma mais comum e mais simples de modificação estrutural.

Um exemplo ilustrativo é o grafano [120–123], que é obtido pela ligação de átomos de hidrogênio nos átomos de carbono da rede do grafeno. A ligação de átomos de hidrogênio aos carbonos  $sp^2$  muda seu estado híbrido para  $sp^3$ , induzindo uma curvatura na rede hexagonal e também abrindo um *gap* no ponto de Dirac. O grafano, que já foi sintetizado [121, 123], apresenta um grande *band gap* direto em torno de 4,5 eV [124], que poderia ser usado em uma ampla gama de aplicações em nanoeletrônica e optoeletrônica, bem como no armazenamento de hidrogênio para aplicações de energia [125]. Além do grafano, outros materiais hidrogenados do grupo IV, como o germanano e o silicano, foram recentemente sintetizados [54, 55]. Embora a estrutura de estanano [53] ainda não tenha sido observada experimentalmente, espera-se que este material possa ser obtido na primeira oportunidade.

Devido à rota de síntese, na maioria das vezes, esses materiais são obtidos na forma de multicamadas, portanto, o pleno conhecimento das propriedades dos sistemas de multicamadas é de suma importância. No entanto, pouco foi feito para entender a evolução das propriedades eletrônicas e ópticas, em função do número de camadas, para materiais hidrogenados bidimensionais do grupo IV.

Neste capítulo apresentaremos as propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas dos materiais hidrogenados do grupo IV, silicano, germanano e estanano, em função do número

---

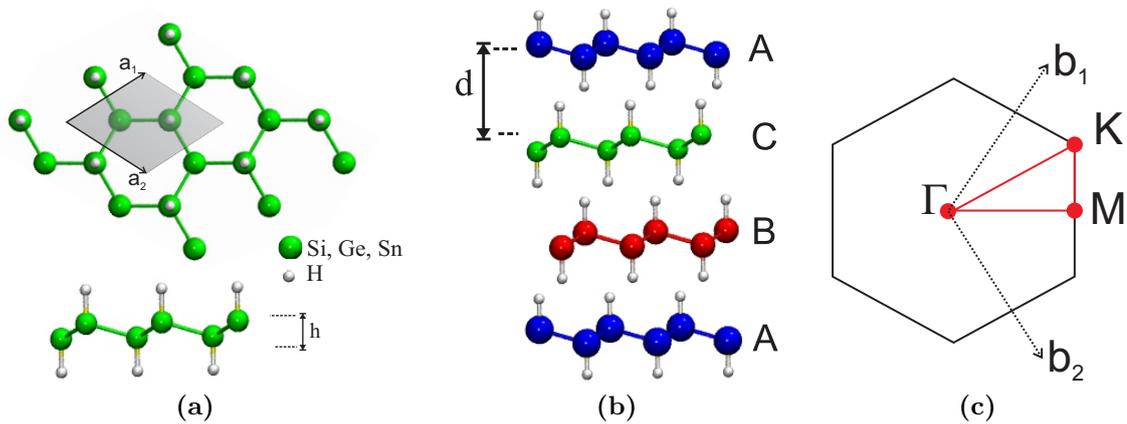
<sup>2</sup>Sigla para o termo em inglês: *spin-orbit coupling*.

de camadas. E, por fim, apresentaremos uma heteroestrutura derivada desses materiais.

## 4.2 Resultados e Discussões

### 4.2.1 Propriedades Estruturais

Na figura 4.1a, apresentamos uma representação em forma de bola e bastão de uma única camada ( $n = 1$ ) do sistema  $(XH_2)_n$ , com X sendo um átomo de silício (Si), germânio (Ge) ou estanho (Sn). Os átomos de Si, Ge e Sn são colocados nas sub-redes A e B da estrutura hexagonal, como no grafeno, com uma característica adicional que, em vez de planar, a estrutura  $(XH_2)_n$  torna-se deformada devido à saturação de ligações ( $p_z$ ) penduradas na adsorção de átomos de hidrogênio. A célula unitária é destacada pela região sombreada, definida pelos vetores de rede  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ .



**Figura 4.1:** (a) Uma representação em forma de bola e bastão da estrutura de uma monocamada do grupo IV hidrogenado. Os vetores da rede  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  que definem a célula unitária (região sombreada) são indicados. A altura de *buckling*,  $h$ , também é mostrada. (b) Vista lateral da sequência de empilhamento ABC das multicamadas hidrogenadas do grupo IV. A distância entre as camadas adjacentes,  $d$ , é indicada pelas linhas tracejadas. As cores e tamanhos das representações de esferas são apenas para destacar a configuração de empilhamento. (c) Representação esquemática da primeira zona de Brillouin de uma rede hexagonal. Os vetores da rede recíproca ( $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ ) e os pontos de alta simetria são destacados.

Os dois planos das sub-redes são separados por uma distância vertical,  $h$ , conforme apresentado na figura 4.1a. A primeira zona de Brillouin está representada na figura 4.1c e, mostra os pontos de alta simetria e o caminho que calculamos a estrutura de bandas. Para obter as multicamadas dos materiais, consideramos uma série de configurações de empilhamento (não mostradas aqui). A estrutura energeticamente mais estável é a apresentada na figura 4.1b, onde a sequência de empilhamento para as multicamadas segue a repetição ABC, conforme outros trabalhos [126]. Na tabela 4.1, apresentamos os parâ-

metros estruturais para a configuração de empilhamento mais estável. Na geometria de equilíbrio, descobrimos que o *buckling* vertical e as distâncias entre as camadas reduzem com o aumento do número de camadas empilhadas. Essas mudanças estruturais ocorrem para maximizar a interação entre as camadas empilhadas. Os valores que obtivemos para os parâmetros estruturais, como altura do *buckling*, a distância entre as camadas e parâmetro de rede estão em boa concordância com outros trabalhos experimentais e teóricos [28, 52, 54, 55, 127–129].

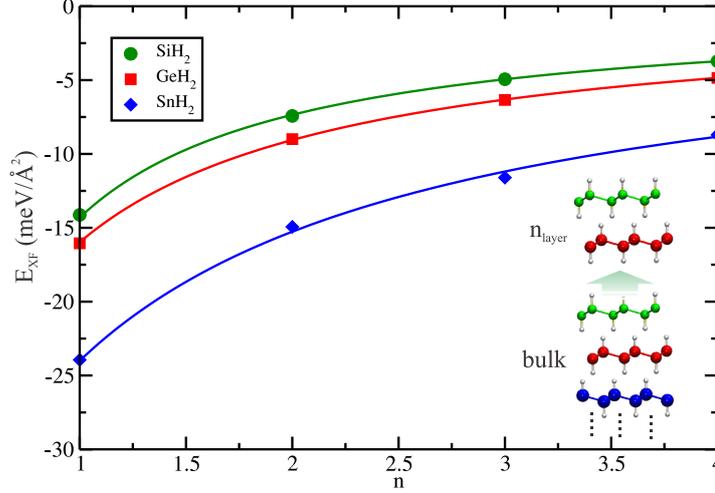
**Tabela 4.1:** Parâmetros estruturais das multicamadas ( $n = 1$  a  $4$  e o *bulk*) silicano, germanano e estanano. O parâmetro de rede ( $\mathbf{a}$ ), altura do *buckling* ( $h$ ) e a distância entre as camadas ( $d$ ) são definidos na figura 4.1.

SiH <sub>2</sub>				GeH <sub>2</sub>				SnH <sub>2</sub>			
$n$	$\mathbf{a}$ (Å)	$h$ (Å)	$d$ (Å)	$n$	$\mathbf{a}$ (Å)	$h$ (Å)	$d$ (Å)	$n$	$\mathbf{a}$ (Å)	$h$ (Å)	$d$ (Å)
1	3,92	0,71	-	1	4,08	0,73	-	1	4,64	0,85	-
2	3,93	0,70	4,72	2	4,14	0,70	4,02	2	4,65	0,83	3,93
3	3,94	0,69	4,68	3	4,15	0,69	3,98	3	4,65	0,83	3,92
4	3,94	0,68	4,54	4	4,16	0,67	3,98	4	4,65	0,83	3,92
B	3,96	0,68	4,53	B	4,19	0,65	3,85	B	4,65	0,80	3,66

Na verdade, a estabilidade energética desses sistemas SiH<sub>2</sub>, GeH<sub>2</sub> e SnH<sub>2</sub> pode ser examinada através do cálculo da energia de esfoliação. Em nosso trabalho, definimos a energia de esfoliação por área,  $E_{\text{XF}}$ , como a energia necessária para remover um sistema de  $n$  camadas a partir de sua forma *bulk*, dada por

$$E_{\text{XF}} = \frac{1}{nA} \left( \frac{nE_{\text{bulk}}}{3} - E(n) \right) \quad (4.1)$$

em que  $n$  é o número de camadas,  $E_{\text{bulk}}$  é a energia do *bulk*,  $E(n)$  é a energia da  $n$ -ésima camada e  $A$  é a área do material. A energia do *bulk* deve ser dividida por 3, porque o *bulk* deste material tem três camadas em sua estrutura (empilhamento ABC). Os resultados para  $E_{\text{XF}}$  são apresentados na figura 4.2. Verificamos que o custo energético para remover  $n$  camadas do material diminui, em módulo, em função do aumento do número de camadas. Nossos resultados de  $E_{\text{XF}}$  para  $n = 1$  (entre 14 e 24 meV/Å<sup>2</sup>) estão próximos aos previstos para a grafite e o h-BN no limite de *bulk* ( $E_{\text{XF}}^{\infty}$ ), como podemos averiguar nas referências [54, 130], que é cerca de 18 e 14 meV/Å<sup>2</sup>.



**Figura 4.2:** Energia necessária para a esfoliação,  $E_{XF}$ , das  $n$ -camadas dos materiais hidrogenados do grupo IV e de sua conformação em *bulk* e em função do número de camadas,  $n$ , como mostrado esquematicamente na inserção.

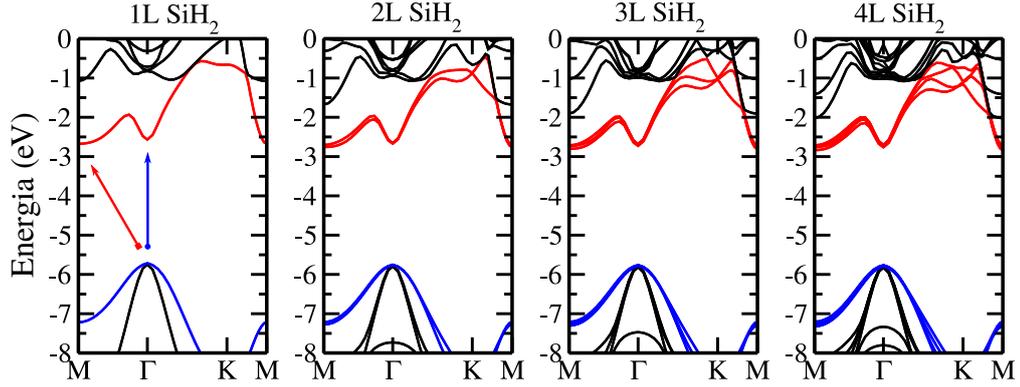
Além disso, a energia de esfoliação aumenta, em módulo, com o aumento do raio atômico do elemento do grupo IV ( $E_{Si} < E_{Ge} < E_{Sn}$ ). Isso está associado ao fato de que, aumentando o número atômico do elemento do grupo IV, a distância entre as camadas diminui, aumentando a interação entre as camadas e, conseqüentemente, a energia de esfoliação fica menor.

## 4.2.2 Propriedades Eletrônicas

As estruturas de bandas eletrônica calculadas via DFT-HSE para poucas camadas ( $n = 1$  a 4) de multicamadas dos materiais hidrogenados do grupo IV são mostradas nas figuras 4.3, 4.4 e 4.5. A monocamada de SiH<sub>2</sub> apresenta um *band gap* indireto de 3,04 eV, com o máximo da banda de valência (VBM<sup>3</sup>) localizado no ponto  $\Gamma$  e o mínimo da banda de condução (CBM<sup>4</sup>) no ponto M, como pode ser observado na figura 4.3. Olhando para a divisão *spin-órbita* da monocamada de SiH<sub>2</sub> em  $\Gamma$ , obtivemos um  $\Delta_{SOC} \approx 34$  meV, indicando que o SOC no silicano tem uma pequena contribuição para a estrutura de bandas do material. Aumentando o número de camadas ( $n = 1$  até 4), o *band gap* diminui (de 3,04 para 2,97 eV).

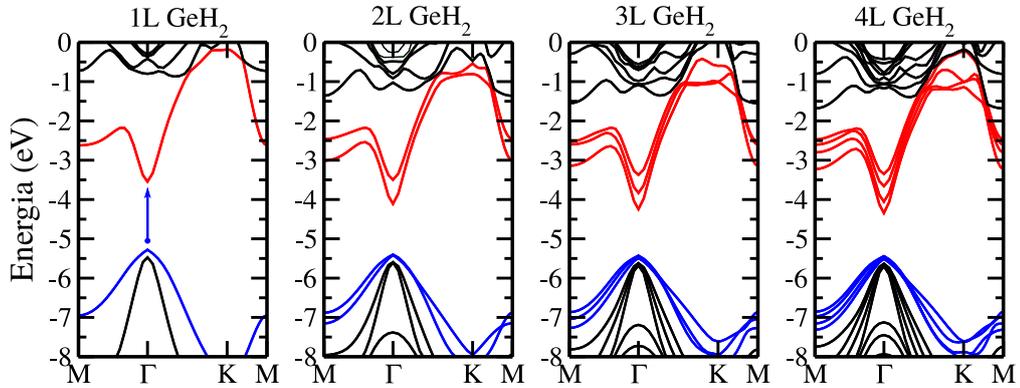
<sup>3</sup>Sigla para o termo em inglês: *Valence band maximum*.

<sup>4</sup>Sigla para o termo em inglês: *Conduction band minimum*.



**Figura 4.3:** Estruturas de bandas em função do número de camadas para o silicão. As setas vermelha e azul indicam, respectivamente, o *gap* direto em ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) e o *gap* indireto em ( $\Gamma$ -M). A estrutura de bandas foi alinhada em relação ao nível de vácuo.

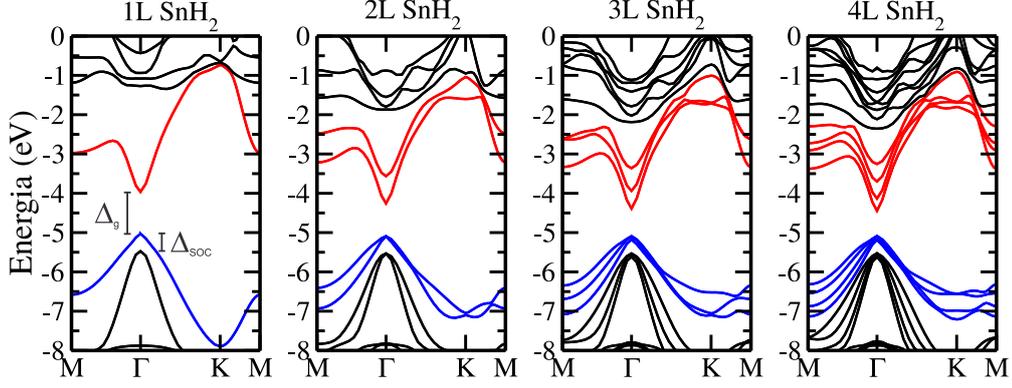
Para o germanano,  $\text{GeH}_2$ , a evolução da estrutura de bandas é apresentada na figura 4.4. Para a monocamada o *band gap* obtido foi de 1,74 eV, o que está de acordo com outros trabalhos teóricos e experimentais. Ao contrário do silicão, o germanano é sempre um material de *gap* direto. O *gap* está localizado no ponto  $\Gamma$ . A divisão *spin-órbita* no  $(\text{GeH}_2)_1$  é de  $\Delta_{\text{SOC}} \approx 202$  meV. Aumentando o número de camadas, o *gap* diminui significativamente, sendo que para 4 camadas o *gap* reduz para 1,10 eV.



**Figura 4.4:** Estruturas de bandas em função do número de camadas para o germanano. A azul indica o *gap* direto em ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ). A estruturas de bandas foi alinhada em relação ao nível de vácuo.

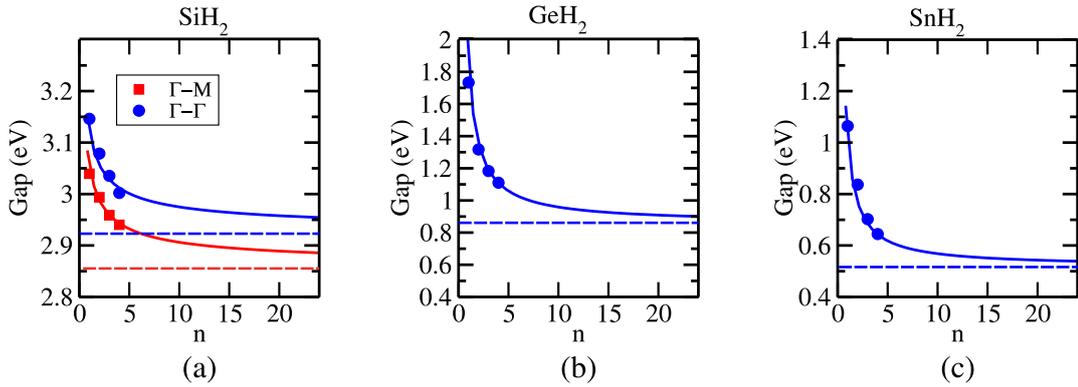
Finalmente, para o estano  $\text{SnH}_2$ , a evolução da estrutura de bandas é apresentada na figura 4.5. O  $(\text{SnH}_2)_1$  apresenta um *band gap* direto no ponto  $\Gamma$  de 1,06 eV com uma divisão *spin-órbita* de 444 meV. O comportamento do *band gap* eletrônico em função do número de camadas é o mesmo das demais estruturas, ou seja, diminui conforme o número de camadas aumenta, indo de 1,06 eV para a monocamada para 0,64 eV para 4 camadas. Os valores dos *band gaps* bem como o comportamento em função do número de camadas

que obtivemos estão em boa concordância com outros trabalhos [54, 55, 126–128, 131].



**Figura 4.5:** Estruturas de bandas em função do número de camadas para o estanho. A magnitude do *gap* direto ( $\Delta_g$ ) e a divisão *spin-órbita* ( $\Delta_{SOC}$ ) são indicados. A estruturas de bandas foi alinhada em relação ao nível de vácuo.

Conforme representado nas figuras 4.6 (a)-(c) os *band gaps* dos sistemas  $(XH_2)_n$  diminuem monotonicamente em função do número de camadas, aproximando-se gradualmente do valor do *band gap* do *bulk* (linhas tracejadas horizontais em cada figura). O sistema  $(SiH_2)_n$  apresenta as menores variações em relação ao número de camadas, conforme vemos na figura 4.6a; por exemplo, o *band gap* do *bulk* de  $SiH_2$  é apenas 7% menor em comparação com o de  $(SiH_2)_1$ . Em contraste, como pode ser verificado nas figuras 4.6 (b)-(c), os *gaps* de energia das fases *bulk* de  $GeH_2$  e  $SnH_2$  são cerca de 50% e 45% menores se comparadas com as respectivas monocamada.



**Figura 4.6:** Os *band gaps* eletrônicos calculados via DFT-HSE em função do número de camadas ( $n$ ) para: (a)  $SiH_2$ ; (b)  $GeH_2$ ; (c)  $SnH_2$ . Os quadrados vermelhos representam os *band gap* indiretos em ( $\Gamma$ -M), e os círculos azuis representam os *band gap* diretos em ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ). As linhas horizontais representam os *band gap* do *bulk* e as curvas conectando os pontos são o ajuste da equação 4.2

O comportamento do *band gap* em função do número de camadas pode ser ajustado

por meio de uma equação simples, seguindo a expressão:

$$Gap(n) = Gap(bulk) + \frac{A}{n^B}, \quad (4.2)$$

em que  $n$  é o número de camadas,  $Gap(n)$  é o *band gap* para  $n$ -ésima camada e  $Gap(bulk)$  é o *band gap* para o material em sua fase *bulk*. As variáveis  $A$  e  $B$  são parâmetros ajustados aos nossos resultados. Estes parâmetros estão arranjados na tabela 4.2.

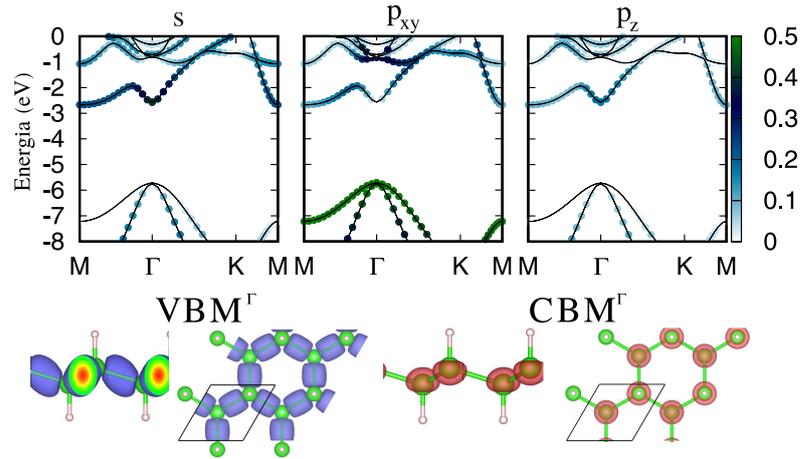
**Tabela 4.2:** Parâmetros obtidos via equação (4.2).

	SiH <sub>2</sub>			GeH <sub>2</sub>			SnH <sub>2</sub>		
	<i>Gap(bulk)</i>	$A$	$B$	<i>Gap(bulk)</i>	$A$	$B$	<i>Gap(bulk)</i>	$A$	$B$
Γ-M	2,86	0,2	0,6	0,86	1	1	0,51	0,5	1
Γ-Γ	2,83	0,2	0,6						

Com base nesses resultados podemos observar claramente o comportamento monotônico do *band gap* em função do número de camadas, conforme observamos anteriormente, e também a relação inversa entre o *band gap* e o número de camadas. Essa relação está relacionada à diminuição do confinamento quântico aumentando o número de camadas. Com esses modelos simplificados, podemos prever o *gap* das multicamadas SiH<sub>2</sub>, GeH<sub>2</sub> e SnH<sub>2</sub>. Este modelo simplificado também foi usado com sucesso para outros materiais semicondutores, como siliceno hidrogenado de multicamadas [129] e nanofios de GaP [132].

Para entender melhor as interações entre as camadas dos materiais e qual a influência na estrutura de bandas eletrônica, mostramos nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9 as projeções orbitais nas estruturas de bandas dos sistemas (SiH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>, (GeH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>, e (SnH<sub>2</sub>)<sub>1</sub> (painel superior) e a distribuição de carga dos estados VBM e CBM no ponto Γ (painel inferior).

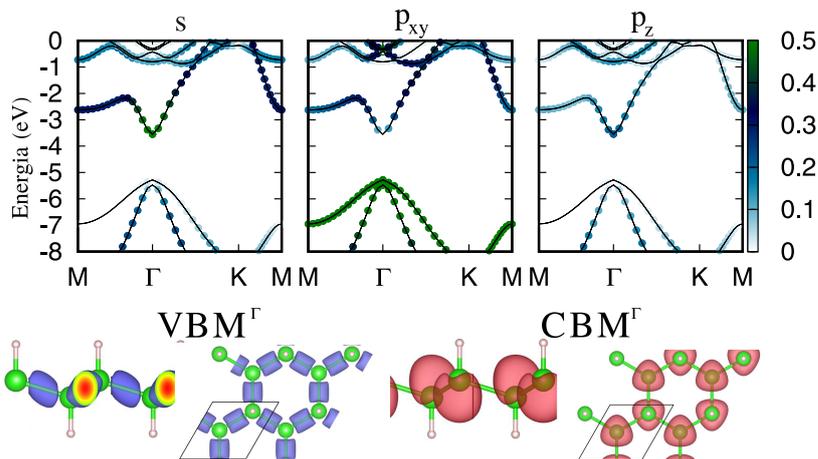
A figura 4.7 mostra a estrutura de bandas projetadas nos orbitais para o sistema (SiH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>. A partir desta, podemos observar que o VBM é composto majoritariamente pelo orbital  $p_{xy}$  e que o CBM tem uma composição mista de orbitais  $s$  e  $p_z$ .



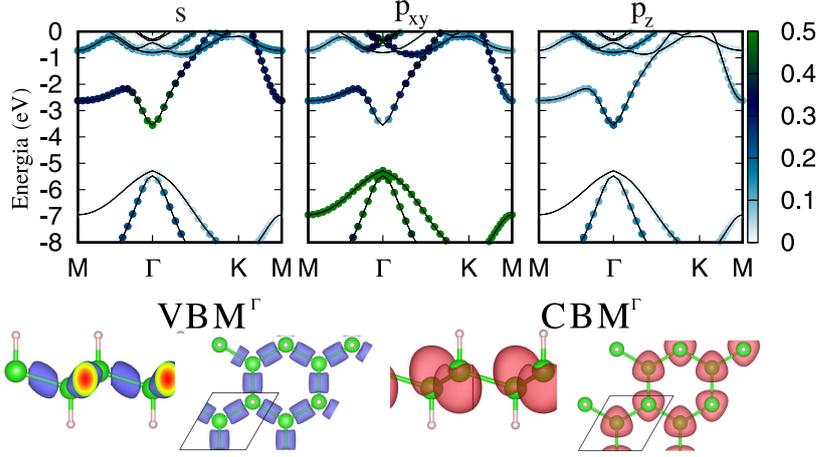
**Figura 4.7:** Estruturas de bandas projetadas nos orbitais e distribuição de carga (painel inferior) dos estados VBM e CBM no ponto  $\Gamma$  para a monocamada de  $\text{SiH}_2$ . As projeções foram feitas nos orbitais  $s$ ,  $p_{xy}$  e  $p_z$ , conforme indicado em cada painel. O isovalor é  $0,005 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

O mesmo comportamento é observado para o sistema  $(\text{GeH}_2)_1$  (figura 4.8) e  $(\text{SnH}_2)_1$  (figura 4.9).

Podemos observar que os VBM dos sistemas  $(\text{XH}_2)_n$  são compostos principalmente por orbitais  $p_{xy}$  no plano, enquanto o CBM é composto por uma mistura de orbitais  $s$  e orbitais  $p_z$  fora do plano. O caráter no plano do VBM explica porque sua posição de energia é quase constante em função do número de camadas.



**Figura 4.8:** Estruturas de bandas projetadas nos orbitais e distribuição de carga (painel inferior) dos estados VBM e CBM no ponto  $\Gamma$  para a monocamada de  $\text{GeH}_2$ . As projeções foram feitas nos orbitais  $s$ ,  $p_{xy}$  e  $p_z$ , conforme indicado em cada painel. O isovalor é  $0,005 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .



**Figura 4.9:** Estruturas de bandas projetadas nos orbitais e distribuição de carga (painel inferior) dos estados VBM e CBM no ponto  $\Gamma$  para a monocamada de  $\text{SnH}_2$ . As projeções foram feitas nos orbitais  $s$ ,  $p_{xy}$  e  $p_z$ , conforme indicado em cada painel. O isovalor é  $0,005 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

Considerando que, regido pelos orbitais  $p_z$  fora do plano, a energia de ligação do CBM se reduz com o aumento do número de camadas empilhadas. Além disso, podemos observar através dos estados de distribuição de carga, que o CBM está localizado nos átomos de Si, Ge e Sn, enquanto os estados VBM vêm das ligações entre Si-Si, Ge-Ge e Sn-Sn. Esses resultados estão de acordo com resultados relatados anteriormente na literatura [127, 128].

É altamente interessante inspecionar os *band edges* em uma escala de energia absoluta, onde tal análise poderia ajudar na seleção de materiais para contatos ôhmicos e Schottky e, assim determinar os alinhamentos de banda em heteroestruturas de van der Waals. Para tanto, podemos obter o energia de ionização ( $\text{IE}^5$ ) e a afinidade eletrônica ( $\text{EA}^6$ ) para o  $(\text{XH}_2)_n$  em função do número de camadas. Aqui, IE e EA podem ser escritos como,

$$\text{IE} = V_{\text{vac}} - \epsilon_{\text{VBM}} \quad (4.3)$$

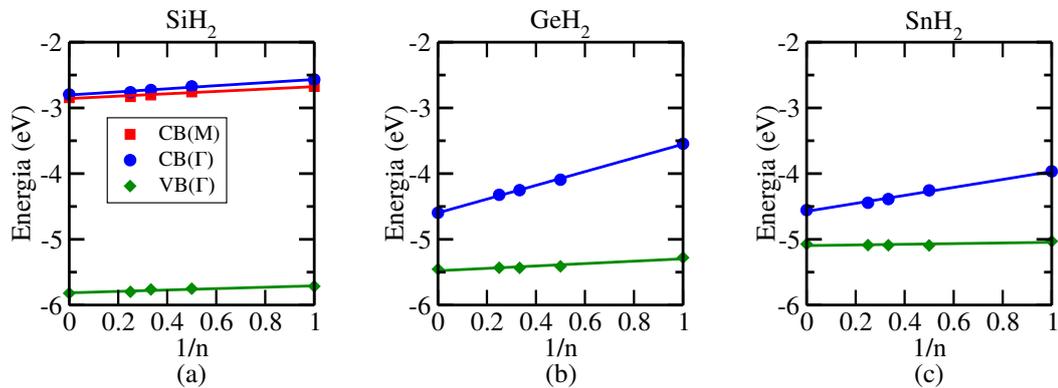
$$\text{EA} = V_{\text{vac}} - \epsilon_{\text{CBM}}, \quad (4.4)$$

sendo que  $V_{\text{vac}}$  é o potencial eletrostático na região do vácuo (de nosso cálculo de multicamadas) e  $\epsilon_{\text{VBM}}$  e  $\epsilon_{\text{CBM}}$  são os autovalores de Kohn-Sham de partícula única obtidos

<sup>5</sup>Sigla para o termo em inglês: *ionization energy*.

<sup>6</sup>Sigla para o termo em inglês: *electron affinity*.

dentro de nossos cálculos DFT-HSE. Nas figuras 4.10 (a)-(c) apresentamos o  $\epsilon_{\text{VBM}}$  e o  $\epsilon_{\text{CBM}}$  como uma função do inverso do número de camadas empilhadas ( $1/n$ ), em que encontramos que ambos IE e EA são linearmente proporcionais a  $1/n$ ; o  $V_{\text{vac}}$  foi definido como zero nas figuras 4.10 (a)-(c). Como podemos ver, o IE dos sistemas depende fracamente do número de camadas empilhadas, o que contrasta com a sensível mudança na afinidade eletrônica. Este comportamento pode ser compreendido pela composição orbital da estrutura de bandas dos sistemas, conforme apresentado nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9.



**Figura 4.10:** Posição dos *band edges* em relação ao nível de vácuo para VB em  $\Gamma$  (diamantes verdes), CB em M (quadrados vermelhos) e CB em  $\Gamma$  (círculos azuis), em função do inverso do número de camadas ( $1/n$ ) para: (a) SiH<sub>2</sub>; (b) GeH<sub>2</sub> e (c) SnH<sub>2</sub>.

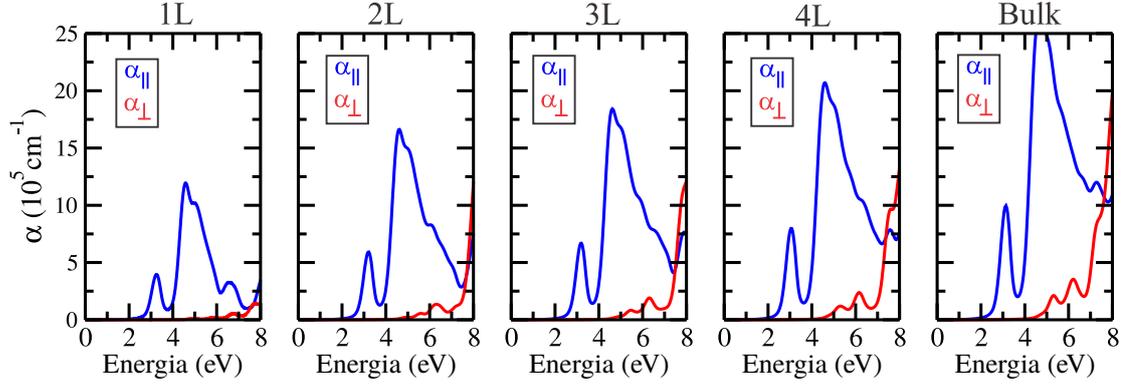
As bandas de valência dos sistemas são compostas por orbitais  $p_{xy}$  no plano, que são fracamente perturbados se duas ou mais camadas estão empilhadas. Em contraste, as bandas de condução são compostas principalmente por orbitais  $s$  e  $p_z$  hibridizados, uma vez que a interação entre as camadas ocorre via orbitais  $p_z$  fora do plano, quando duas ou mais camadas são empilhadas, a degenerescência na banda de condução é elevada, mudando suas posições em relação ao nível de vácuo.

### 4.2.3 Propriedades Ópticas

Com o objetivo de utilizar esses materiais como elementos ativos em células solares, uma característica importante é a presença de um *band gap* direto na estrutura eletrônica e uma alta mobilidade de portadores. Além de maximizar o poder de conversão solar, o material deve apresentar boa absorção óptica. Nas figuras 4.11, 4.12 e 4.13 apresentamos o coeficiente de absorção,  $\alpha$ , em função da energia do fóton incidente, de 1 a 4 camadas

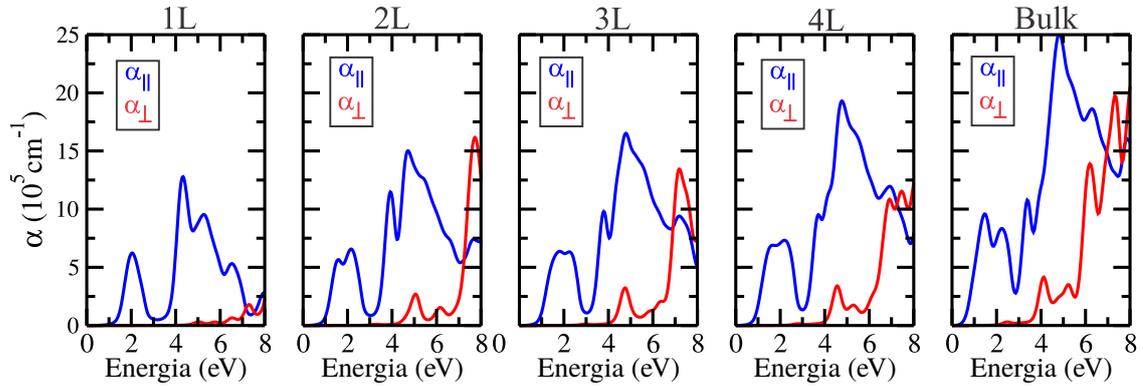
e do *bulk*.

A figura 4.11 mostra a absorção óptica para o sistema  $(\text{SiH}_2)_n$ . Para a monocamada do  $\text{SiH}_2$  o coeficiente de absorção apresenta um pico pronunciado em torno de 3 eV para a componente paralela de absorção ( $\alpha_{\parallel}$ ) com a intensidade de  $3,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .



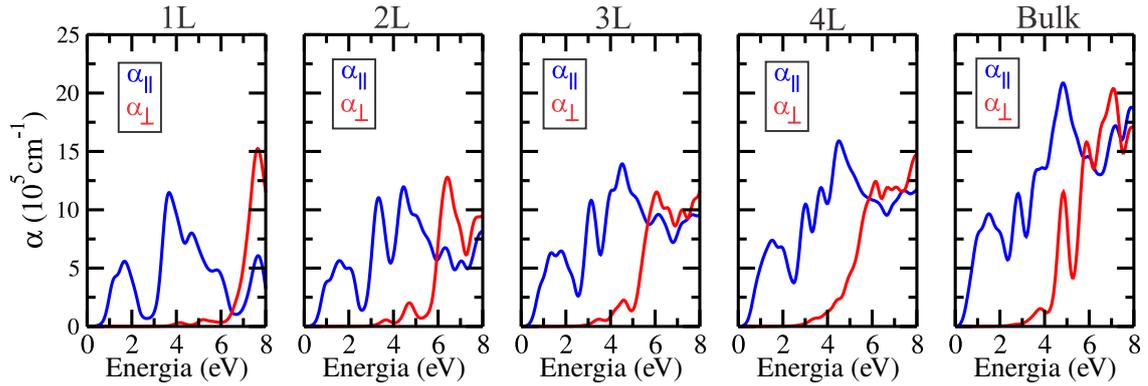
**Figura 4.11:** Coeficiente de absorção em função da energia do fóton para o siliceno. O  $\alpha_{\parallel}$  e  $\alpha_{\perp}$  representam os coeficientes de absorção óptica paralelos e normais ao plano das camadas.

A figura 4.12 mostra a absorção óptica para o sistema  $(\text{GeH}_2)_n$ . Para a monocamada do  $\text{GeH}_2$  o coeficiente de absorção apresenta um pico pronunciado em torno de 2 eV para a componente  $\alpha_{\parallel}$  com a intensidade de  $6,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.12:** Coeficiente de absorção em função da energia do fóton para o germanano. O  $\alpha_{\parallel}$  e  $\alpha_{\perp}$  representam os coeficientes de absorção óptica paralelos e normais ao plano das camadas.

A figura 4.13 mostra a absorção óptica para o sistema  $(\text{SnH}_2)_n$ . Para a monocamada do  $\text{SnH}_2$  o coeficiente de absorção apresenta um pico pronunciado em torno de 1,5 eV para a componente  $\alpha_{\parallel}$  com a intensidade de  $5,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.13:** Coeficiente de absorção em função da energia do fóton para o estanano. O  $\alpha_{\parallel}$  e  $\alpha_{\perp}$  representam os coeficientes de absorção óptica paralelos e normais ao plano das camadas.

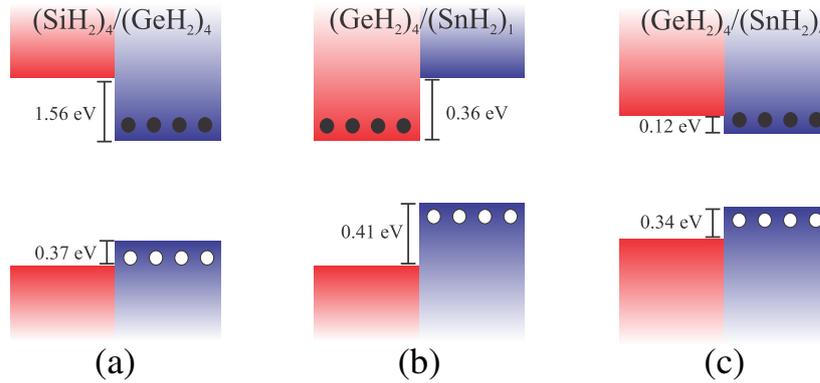
Olhando somente para as monocamadas, vemos que as absorções ópticas são dominadas pelas componentes  $\alpha_{\parallel}$ . Para todos os sistemas, independente do número de camadas, há um desvio para o vermelho nas bordas de absorção com o aumento do número de camadas e também em função do aumento do número atômico (do Si para Sn). As bordas de absorção, para o  $(\text{SiH}_2)_n$ , são menos deslocadas para pequenas energias de fótons do que  $(\text{GeH}_2)_n$  e  $(\text{SnH}_2)_n$ . Este comportamento está intrinsecamente associado à variação do *band gap*. Este desvio para o vermelho na absorção está de acordo com os apresentados por Shu *et. al.* [131], onde através de cálculos de GW-BSE, eles também observaram o efeito no aumento do número de camadas de germanano. Além disso, este efeito foi experimentalmente observado para outros materiais 2D, como em poucas camadas de  $\text{MoS}_2$  [133].

Além disso, para os materiais investigados, o coeficiente de absorção óptica é muito alto. Isso pode ser entendido a partir da projeção orbital na estrutura de bandas que apresentamos nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9. O VBM e o CBM de todos os materiais são composto pelos estados s e p, respectivamente, e como as transições ópticas entre bandas obedecem à regra de seleção, onde a absorção óptica ocorre apenas quando as transições ópticas entre as bandas do estado s para p são possíveis, nesses materiais esse recurso está presente em todas as configurações.

## 4.2.4 Heteroestruturas

Avançando no estudo dos materiais de multicamadas hidrogenados do grupo IV, podemos fazer a engenharia de *band gap* por meio de um empilhamento adequado de  $(\text{XH}_2)_n$  camadas compostas por diferentes materiais, dando origem a heteroestruturas  $(\text{XH}_2)_m/(\text{YH}_2)_n$  vdW. Aqui, ao negligenciar os efeitos de dipolo, bem como as transferências de carga líquidas na região de interface  $(\text{XH}_2)_m/(\text{YH}_2)_n$ , os alinhamentos de banda de valência e de condução podem ser inferidos através do IE e EA dos sistemas  $(\text{XH}_2)_n$  separados.

Por exemplo, uma heteroestrutura de vdW composta por um empilhamento sequencial de quatro camadas de  $\text{SiH}_2$  e quatro camadas de  $\text{GeH}_2$ ,  $(\text{SiH}_2)_4/(\text{GeH}_2)_4$ , apresentará um alinhamento de banda tipo I, com deslocamento da banda de valência (VBO<sup>7</sup>) de 0,37 eV e deslocamento banda de condução (CBO<sup>8</sup>) de 1,56 eV, figura 4.14a.



**Figura 4.14:** Representações esquemáticas dos alinhamentos de bandas para as heteroestruturas de van der Waals compostas por: (a)  $(\text{SiH}_2)_4/(\text{GeH}_2)_4$ ; (b)  $(\text{GeH}_2)_4/(\text{SnH}_2)_1$ ; (c)  $(\text{GeH}_2)_4/(\text{SnH}_2)_4$ .

Nesse caso, após a absorção óptica, a maior parte dos elétrons e buracos fotogerados estarão localizados nas camadas de  $\text{GeH}_2$ . Por outro lado, ao combinar algumas camadas de  $\text{SnH}_2$  com  $\text{GeH}_2$ , por exemplo em  $(\text{GeH}_2)_4/(\text{SnH}_2)_1$ , podemos ter um alinhamento de banda do tipo II, ver figura 4.14b, dando origem a elétrons/buracos localizados nas camadas  $\text{GeH}_2/\text{SnH}_2$ ; e assim reduzindo a taxa de recombinação. Essa separação elétron/buraco pode ser melhorada aumentando o número de camadas de  $\text{GeH}_2$ . Por outro lado, os deslocamentos de banda podem ser modificados aumentando o número de

<sup>7</sup>Sigla para o termo em inglês: *valence band offset*.

<sup>8</sup>Sigla para o termo em inglês: *conduction band offset*.

camadas de  $\text{SnH}_2$ . Por exemplo, a heteroestrutura  $(\text{GeH}_2)_4/(\text{SnH}_2)_4$  apresentará um alinhamento de banda do tipo I, com VBO e CBO de 0,34 e 0,12 eV, respectivamente, ver figura 4.14c. Nossos resultados indicam que (i) heteroestruturas de vdW  $(\text{XH}_2)_m/(\text{YH}_2)_n$  sempre apresentarão um alinhamento de banda do tipo I para  $X = \text{Si}$  e  $Y = \text{Ge}$  ou  $\text{Sn}$ , enquanto (ii) para  $X = \text{Ge}$  e  $Y = \text{Sn}$ , o alinhamento da banda pode ser ajustado (tipo-I  $\leftrightarrow$  tipo-II) pelo número de camadas  $(m, n)$ .

### 4.3 Conclusões - Materiais Hidrogenados

Em conclusão, investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas das multicamadas de materiais hidrogenados do grupo IV. Verificamos que a energia de esfoliação aumenta, em módulo, com o aumento do número atômico ( $\text{Si} \rightarrow \text{Sn}$ ) do material do grupo IV. Mostramos que o silicano de multicamadas é um material de *band gap* indireto, independente do número de camadas, enquanto o germanano e o estanano são semicondutores de *gap* diretos. Os espectros ópticos calculados mostram, para todos os sistemas, um desvio para o vermelho nas bordas de absorção e uma maior absorção da luz visível para o componente no plano ( $\alpha_{\parallel}$ ) com o aumento do número de camadas e, também em função do aumento do número atômico. Além disso, mostramos que se as heteroestruturas de van der Waals forem construídas usando poucas camadas, esses materiais vdW artificiais são capazes de exibir características do tipo I ou do tipo II, onde elétrons e buracos estarão localizados em diferentes materiais, e o alinhamento da banda pode ser ajustado (tipo-I ou tipo-II) pelo número de camadas. Nossas descobertas lançam luz sobre a estrutura eletrônica e suas implicações potenciais nas propriedades elétricas e ópticas desses materiais 2D.

# Capítulo 5

## Calcogenetos Metálicos

### 5.1 Introdução

Durante a última década, explorar as propriedades de materiais 2D tornou-se um foco de pesquisa tanto na ciência dos materiais quanto na física da matéria condensada. Encontrar novos materiais 2D que possam ser isolados tem sido um esforço constante, e mais de 1000 compostos inorgânicos foram identificados [134]. Entre esta lista estão os calcogenetos metálicos do grupo III-VI, com fórmula química MX (M = Ga, In; X = S, Se, Te). Estes calcogenetos metálicos emergiram como uma família importante tanto para a física fundamental quanto para aplicações tecnológicas interessantes.

Esses materiais são obtidos na forma de multicamadas e, devido à rota de síntese vários tipos de empilhamentos podem surgir, portanto, o pleno conhecimento das propriedades dos sistemas de multicamadas e seus diversos politipos são de suma importância. No entanto, pouco foi feito para entender a evolução das propriedades eletrônicas e ópticas, em função do número de camadas e da ordem do empilhamento para materiais bidimensionais do grupo III-VI.

Neste capítulo faremos uma breve descrição dos calcogenetos metálicos na forma *bulk* e em multicamadas, além de apresentar as propriedades mecânicas e eletrônicas dos calcogenetos metálicos do grupo III-VI, em função do número de camadas e do politipo. Em razão da natureza van der Waals desses compostos, apresentaremos algumas heteroestruturas derivada desses materiais. Semelhante as monocamadas dos dicalcogenetos

de metal de transição (TMD<sup>1</sup>) as monocamadas de MX também podem dar origem a materiais Janus. Por isso, um estudo sistemático das propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas dos materiais 2D M<sub>2</sub>XY (M = Ga, In; X,Y = S, Se, Te; X≠Y) será abordado neste mesmo capítulo.

## 5.2 Estrutura Cristalina

Vários politipos foram relatados na literatura para o *bulk* de GaX e InX [135, 136]. Visto que os tipos de empilhamento mais comuns são os politipos  $\beta$ ,  $\epsilon$  e  $\gamma$ , este trabalho se restringiu a estudar somente estes.

Nesta seção apresentaremos a estrutura cristalina dos sistemas GaX e InX em três e duas dimensões. Um breve resumo das propriedades encontradas na literaturas sobre estes materiais é apresentada em cada subseção.

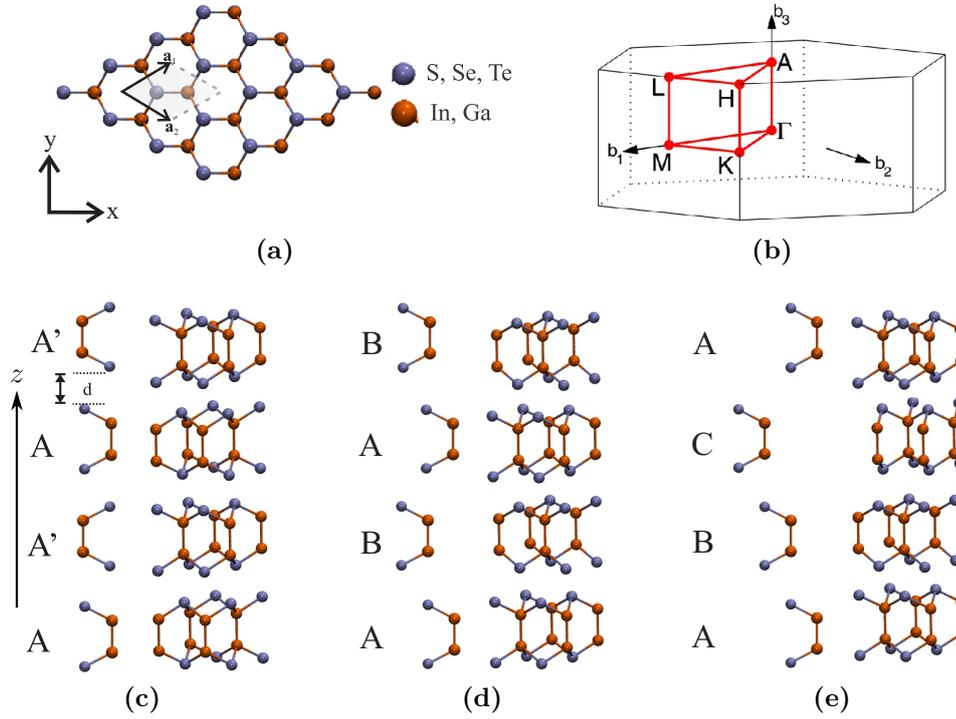
### 5.2.1 Bulks

Os calcogenetos metálicos investigados tem a fórmula química MX (M = Ga, In; X = S, Se, Te). Estes são semicondutores de multicamadas em que cada camada consiste em quatro planos monoatômicos na ordem X-M-M-X. A célula unitária do politipo  $\beta$ , ou tipo- $\beta$ , é representada na figura 5.1c, este politipo tem a maior simetria e se estende por duas camadas contendo quatro átomos M e quatro átomos X cada. Seu grupo espacial é o 194 ( $P6_3/mmc$ ,  $D_{6h}$ ). O politipo  $\epsilon$ , ou tipo- $\epsilon$ , tem a menor simetria e seu grupo espacial é o 187 ( $P\bar{6}m2$ ,  $D_{3h}$ ), e é representado na figura 5.1d. Semelhante ao tipo  $\beta$ , sua célula unitária se estende por duas camadas e também tem oito átomos. O politipo  $\gamma$ , ou tipo- $\gamma$ , tem uma célula unitária romboédrica, mas pode ser escrito em termos de uma célula hexagonal, como pode ser observado na figura 5.1e, contendo três camadas e doze átomos na célula hexagonal. Seu grupo espacial é o 160 ( $R3m$ ,  $C_{3v}^5$ ). A célula unitária é representada na figura 5.1a pelas setas e pela linha tracejada. A primeira zona de Brillouin junto com os pontos de alta simetria é apresentada na figura 5.1b. Tanto a

---

<sup>1</sup>Sigla para o termo em inglês: *transition metal dichalcogenide*.

célula unitária quanto a zona de Brillouin são as mesmas para os três politipos.



**Figura 5.1:** (a) Vista superior de uma ilustração no formato de bola e um bastão da estrutura MX ( $M = \text{Ga, In}$ ;  $X = \text{S, Se, Te}$ ). Os vetores de rede ( $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ ) que definem a célula unitária são representados pelas setas e pela linha tracejada. (b) Representação da primeira zona de Brillouin no espaço recíproco, com os pontos de alta simetria para o *bulk*. Representação da sequência de empilhamento do MX para (c) o politipo  $\beta$ ; (d) o politipo  $\epsilon$ ; (e) o politipo  $\gamma$ . A sequência de empilhamento é representada pelas letras maiúsculas A, B e C e o A' representa uma camada A rodada por  $180^\circ$ .

Os três tipos de MX possuem diferentes sequências de empilhamento, posições atômicas e, como consequência, diferentes interações entre as camadas adjacentes. Acredita-se que a forte ligação entre dois átomos de uma camada individual é covalente com alguma contribuição iônica. As camadas são mantidas juntas por forças fracas do tipo van der Waals. A fácil clivagem ocorre paralelamente às camadas, ao longo do eixo  $z$ , indicando que as forças entre as camadas são relativamente fracas.

O sulfeto de gálio (GaS) é bem conhecido por ser um semicondutor em camadas típico e é um material promissor para fabricação de dispositivos emissores de luz próximo do azul, uma vez que tem um grande *band gap*, em torno de 2,66 eV a 300 K e 2,77 eV a 97 K e um *band gap* direto de 3,22 eV. Ele também exibe eletroluminescência e fotoluminescência na região verde-azul [137]. Em condições normais de temperatura e pressão, o GaS cristaliza-se no grupo espacial hexagonal  $P6_3/mmc$  (tipo- $\beta$ ) [138]. No entanto, ele tem uma baixa

mobilidade de portadores  $\sim 80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [56].

Durante décadas, o seleneto de gálio (GaSe) foi extensivamente estudado por teóricos e experimentalistas devido à sua grande anisotropia estrutural [139]. O GaSe é um semicondutor de multicamadas com condutividade do tipo  $p$ , é particularmente interessante porque é transparente na região de 0,65 a 18  $\mu\text{m}$  com um coeficiente de absorção muito pequeno [140]. Sua mobilidade é de  $\sim 215 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [56]. Enquanto GaS favorece o empilhamento tipo- $\beta$ , o tipo- $\epsilon$  é o politipo mais comum para GaSe [141].

Muito diferente da estrutura hexagonal do GaS e GaSe, o telureto de gálio (GaTe) cristaliza em uma estrutura monoclínica, mas uma fase metaestável hexagonal já foi sintetizada com sucesso [142, 143]. Gillan *et al.* reportaram *band gaps* ópticos na faixa de 1,75–1,9 eV, relatando que as diferenças estruturais entre a fase hexagonal e monoclínica do GaTe são insuficientes para afetar significativamente as propriedades eletrônicas [143].

Ao longo dos anos, diversos trabalhos relataram o excelente desempenho de dispositivos optoeletrônicos à base de seleneto de índio (InSe), que em seu politipo  $\gamma$  apresenta a característica de um semicondutor do tipo  $n$  com uma mobilidade  $\sim 500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e um *band gap* direto de 1,35 eV para a temperatura de 1,6 K [144]. Recentemente um dispositivo FET com um canal ativo de InSe mostrou uma mobilidade de elétrons  $\sim 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [145] e, além disso, excelente flexibilidade e estabilidade ambiental. Este também foi proposto como um material promissor para engenharia de deformações, óptica não linear e fotovoltaica [146]. Em um outro estudo, este material foi proposto para uso em armazenamento de dados baseado em feixe de elétrons de alta densidade [147].

O sulfeto de índio (InS) e telureto de índio (InTe) cristalizam nas estruturas ortorrômbica e tetragonal, respectivamente, mas isso não exclui a possibilidade de crescimento de estruturas hexagonais metaestáveis (mudanças estruturais induzidas por recozimento foram relatadas em microscopia eletrônica de transmissão em filmes finos de calcogênitos [147]).

Os parâmetros de rede para os *bulks* dos três politipos de GaX e InX encontrados na literatura estão resumidos na tabela 5.1.

**Tabela 5.1:** O parâmetro de rede para os *bulks* dos três politipos de GaX e InX encontrados na literatura. Todos os valores são fornecidos em ângströms.

GaS				InS			
Tipo	a	c	Ref.	Tipo	a	c	Ref.
$\gamma$	3,60	23,43	[148]	$\gamma$	*	*	
$\epsilon$	3,58	15,47	[149]	$\epsilon$	*	*	
$\beta$	3,59	15,46	[150]	$\beta$	*	*	
GaSe				InSe			
$\gamma$	3,75	23,90	[151]	$\gamma$	4,00	24,94	[152]
$\epsilon$	3,73	15,90	[149]	$\epsilon$	4,04	16,90	[153]
$\beta$	3,75	15,94	[139]	$\beta$	4,00	16,64	[154]
GaTe				InTe			
$\gamma$	*	*		$\gamma$	*	*	
$\epsilon$	*	*		$\epsilon$	*	*	
$\beta$	4,10	16,38	[143]	$\beta$	*	*	

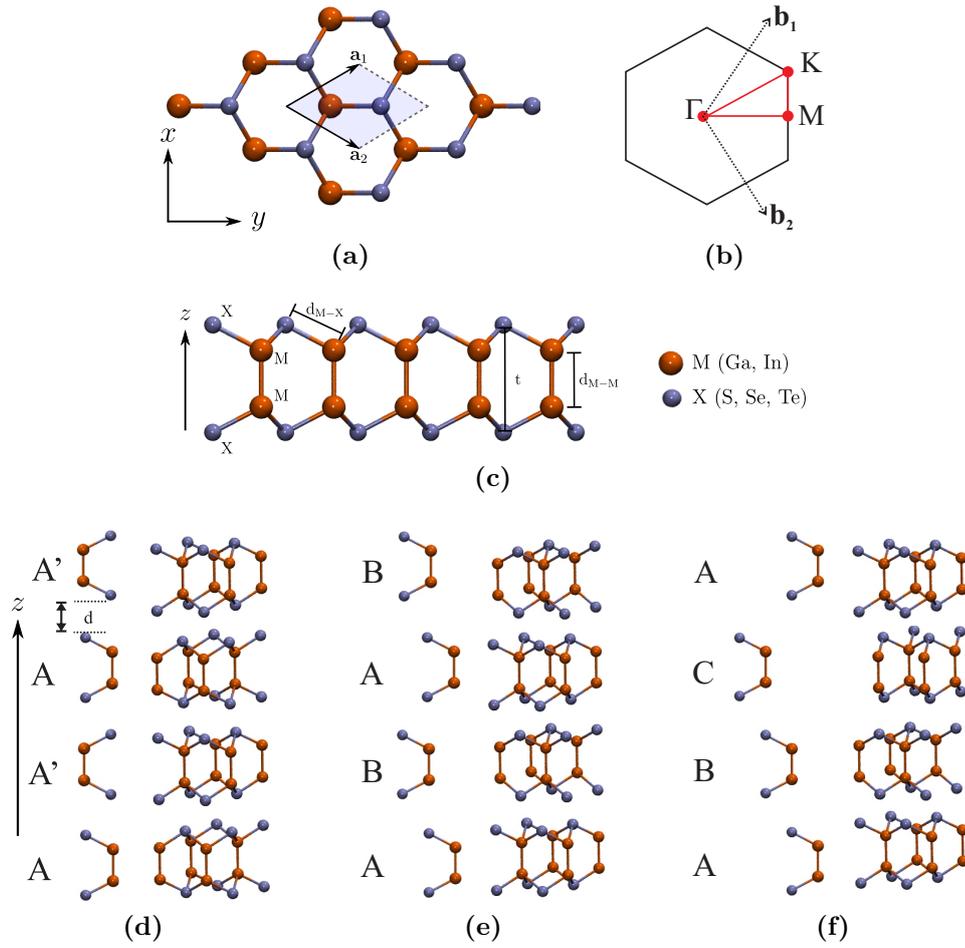
\* Não encontrado na literatura.

## 5.2.2 Cristais 2D

Os cristais 2D de calcogenetos metálicos, MX, são semelhantes aos seus *bulks*. A monocamada tem um arranjo atômico hexagonal formado por quatro subcamadas atômicas, X-M-M-X, como mostrado na figura 5.2a e 5.2c. A natureza das ligações no plano é covalente enquanto que fora do plano as camadas são mantidas unidas por interações de van der Waals. Adicionando mais camadas, na direção  $z$ , constroem-se os tipos de empilhamentos, que são similares aos de seus respectivos *bulks*. A figura 5.2d representa o politipo  $\beta$ , a figura 5.2e representa o politipo  $\epsilon$  e a figura 5.1f representa o politipo  $\gamma$ .

A forte ligação no plano e a fraca interação de van der Waals entre as camadas adjacentes fornecem propriedades estruturais, elétricas, ópticas e mecânicas altamente anisotrópicas. As estruturas intrínsecas em camadas 2D permitem a fabricação relativamente fácil de monocamadas e poucas camadas desses materiais por clivagem micromecânica para testar suas propriedades em função do número de camadas e da ordem do empilhamento, para o caso de multicamadas [155].

Um transistor baseado em camadas ultrafinas de GaS foi demonstrado por Late *et al.*, este apresentou propriedades elétricas interessantes, como mobilidade  $\sim 0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$



**Figura 5.2:** (a) Vista superior de uma ilustração no formato de bola e um bastão da estrutura em multicamadas de MX ( $M = \text{Ga, In}$ ;  $X = \text{S, Se, Te}$ ). A célula unitária é representada pela região sombreada, definida pelos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . (b) Representação esquemática da primeira zona de Brillouin da rede hexagonal no espaço recíproco. Os vetores de rede recíprocos e os pontos de alta simetria também são apresentados. (c) Vista lateral de uma monocamada de MX destacando os parâmetros estruturais  $d_{M-X}$ ,  $d_{M-M}$  e  $t$ . Representação da sequência de empilhamento do MX para (d) o politipo  $\beta$ ; (e) o politipo  $\epsilon$ ; (f) o politipo  $\gamma$ . A sequência de empilhamento é representada pelas letras maiúsculas A, B e C e o A' representa uma camada A rodada por  $180^\circ$ .

$s^{-1}$ , condutância típica do tipo  $n$  e relação da corrente *on/off* de  $10^4$  [56]. Os primeiros fotodetectores baseados em nanofolhas de GaS foram reportados por PingAn Hu *et al.*, estes exibiram uma alta fotorresponsividade, aumentando no ultravioleta a  $19,2 \text{ A W}^{-1}$ , que excede o do grafeno<sup>2</sup>, do  $\text{MoS}_2$ <sup>3</sup>, ou outros dispositivos baseados em materiais 2D e uma eficiência quântica externa de 9373 % sob uma irradiação de luz de 254 nm [62].

No mesmo trabalho de Late *et al.* foi apresentado um transistor baseado em camadas ultrafinas de GaSe. Este apresentou propriedades elétricas intrigantes como uma mobi-

<sup>2</sup> $1 \times 10^{-3} \text{ A W}^{-1}$  [62].

<sup>3</sup>443,3  $\text{A W}^{-1}$  [156].

lidade de  $\sim 0,6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , condutância do tipo  $p$  e uma taxa de corrente *on/off* de  $10^5$  [56]. Em outro trabalho de PingAn Hu *et al.* foi relatado um fotodetector ultrafino baseado em GaSe com propriedades excitantes como uma resposta rápida de 0,02 s, alta responsividade de  $2,8 \text{ A W}^{-1}$  e alta eficiência quântica externa de 1367 % sob uma iluminação de 254 nm a 5 V, indicando que a nanoestrutura bidimensional de GaSe é um novo material promissor para fotodetectores de alto desempenho [60].

Ao contrário de outros compostos em camadas do grupo III-VI, como GaS, GaSe e InSe, os átomos do sistema GaTe na forma *bulk* são arrançados em uma estrutura monoclinica em vez de hexagonal. Quando o material é esfoliado ocorre uma transformação de fase da estrutura monoclinica para hexagonal [68, 157]. As propriedades elétricas e optoeletrônicas de algumas camadas de GaTe foram estudadas por Liu *et al.* [68]. Um transistor baseado em GaTe apresentou uma condutância do tipo  $p$  com uma mobilidade de buraco de  $\sim 0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , uma alta responsividade de  $10^4 \text{ A W}^{-1}$ , que é muito melhor que o grafeno, MoS<sub>2</sub> e outros compostos, além de uma resposta de 6 ms. O estudo de Liu *et al.* sugere fortemente que multicamadas de GaTe é um candidato promissor para futuras aplicações de dispositivos fotossensíveis e optoeletrônicos.

O sulfeto de índio (InS) existe na natureza apenas na forma In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> em três formas cristalinas diferentes em função da temperatura, mas nenhuma dessas formas é hexagonal. No entanto, cálculos *ab initio* mostraram que uma monocamada InS na rede hexagonal é dinamicamente estável [147, 158].

O seleneto de índio (InSe) vem ganhando muita atenção devido às suas excelentes propriedades óticas e eletrônicas. Recentemente, vários estudos experimentais mostraram que poucas camadas de InSe são possíveis de serem produzidas [159–161]. Um transistor FET foi demonstrado por Yang *et al.* [161], este dispositivo mostrou uma condução do tipo  $n$  com uma mobilidade de elétrons de  $\sim 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Após a iluminação os fototransistores baseados em InSe mostraram uma ampla fotorresposta a comprimentos de onda de ultravioleta a infravermelho próximo. A fotorresponsividade máxima atingiu  $27 \text{ A W}^{-1}$ , mais um tempo de resposta de 0,5 s para o aumento e 1,7 s para o declínio, demonstrando a forte e rápida capacidade de fotodeteção. O *band gap* óptico do InSe foi

calculado a partir dos picos máximos dos espectros de fotoluminescência e resultou em 2,20 eV para a monocamada.

As monocamadas InTe foram previstas teoricamente [147,158]. Com base na estabilidade, as referências antecipam que as monocamadas de InTe poderão ser sintetizadas em um futuro próximo.

Os parâmetros de rede para as monocamadas dos três politipos de GaX e InX encontrados na literatura estão resumidos na tabela 5.2.

**Tabela 5.2:** Os parâmetros de rede para as monocamadas de GaX e InX encontrados na literatura. O parâmetro de rede (**a**) definido na figura 5.2a. Todos os valores são fornecidos em ângströms.

Cristal	GaS	GaSe	GaTe	InS	InSe	InTe
<b>a</b>	3,57 [162]	3,60 [61]	*	*	4,00 [161]	*

\* Não encontrado na literatura.

### 5.2.3 Os Materiais Janus

Na mitologia romana, Janus era o Deus dos começos, fins e transições e tinha duas faces para examinar melhor o passado e o futuro. Atualmente, a palavra “Janus” foi adotada pela comunidade científica de materiais para denotar materiais que mostram propriedades diferentes em dois lados ou faces opostas [163].

Os primeiros materiais Janus baseados em calcogenetos foram propostos teoricamente por Cheng *et al.* [71] e posteriormente investigados experimentalmente [72, 73, 164].

Visando a obtenção de tais materiais, um novo método de síntese de TMDs 2D foi demonstrado por Lu *et al.* [72] onde por uma modificação controlável da superfície do MoS<sub>2</sub> eles obtiveram um material Janus removendo todos os átomos de enxofre (S) de um lado e substituindo-os por átomos de selênio (Se). Outra rota de síntese foi proposta por Zhang *et al.* [73], via sulfurização do MoSe<sub>2</sub> eles obtiveram o mesmo material, uma monocamada de MoSSe. No caso do MoSSe, a quebra de simetria entre as faces superior/inferior, somada à diferença na eletronegatividade de S e Se, cria uma polarização intrínseca e, como resultado, este sistema apresenta uma resposta piezoelétrica intrínseca [72, 165, 166].

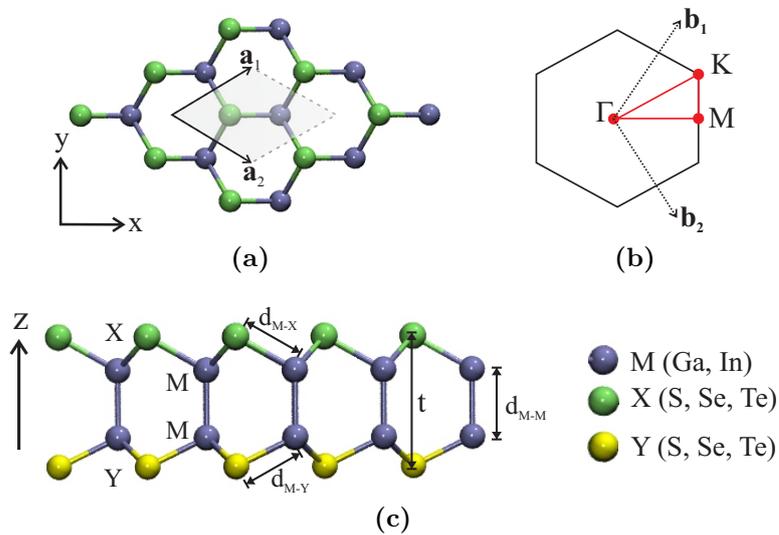
Visto que muitas propriedades físicas dos materiais estão intimamente relacionadas

à sua estrutura e simetria, os materiais 2D Janus podem produzir novas propriedades eletrônicas e ópticas. Com o intuito de descobrir novos materiais e quais serão suas propriedades, substituímos um dos átomos de calcogênio do material MX ( $M = \text{Ga}, \text{In}; X, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) para dar origem ao material Janus  $M_2XY$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}; X, Y = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; X \neq Y$ ).

A seguir, apresentaremos a estrutura cristalina do material Janus que propomos neste trabalho.

### Estrutura Cristalina

Nas figuras 5.3a, 5.3c apresentamos a vista superior e lateral de uma monocamada de Janus de  $M_2XY$ , onde  $M$  é um metal ( $M = \text{Ga}, \text{In}$ ) e  $X$  e  $Y$  são calcogênios ( $X, Y = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; X \neq Y$ ). A célula unitária é representada pela região sombreada (figura 5.3a), definida pelos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . Todos os sistemas exibem a mesma rede hexagonal. A primeira zona de Brillouin da rede hexagonal é mostrada na figura 5.3b.



**Figura 5.3:** (a) Vista superior de uma ilustração em forma de bola e bastão da estrutura de uma monocamada do material Janus  $M_2XY$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}; X, Y = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; X \neq Y$ ). A célula unitária é representada pela região sombreada, definida pelos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . (b) Representação esquemática da primeira zona de Brillouin da rede hexagonal e os pontos de alta simetria. (c) Vista lateral deste mesmo material destacando os parâmetros estruturais:  $d_{M-M}$ ,  $d_{M-X}$ ,  $d_{M-Y}$  e  $t$ . Figura adaptada da referência [167].

Esses materiais ainda não foram observados experimentalmente, mas como o MoSSe em 2013 foi proposto pela primeira vez em conjunto com outros materiais  $M_2XY$  que

não existiam até 2017, fomos encorajados a investigar essa nova classe de compostos. Assim, acredita-se que os compostos  $M_2XY$  ( $M = \text{Ga, In}$ ;  $X, Y = \text{S, Se, Te}$ ;  $X \neq Y$ ) são possíveis de serem sintetizados devido aos resultados teóricos positivos sobre sua estabilidade. Esses Janus são candidatos promissores para a divisão fotocatalítica da água, como será mostrado neste trabalho.

## 5.3 Resultados e Discussões

Nesta seção apresentaremos os resultados dos calcogenetos metálicos MX ( $M = \text{Ga}, \text{In}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) na sua forma *bulk*, em sua contraparte 2D e os sistemas Janus  $M_2XY$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}$ ;  $X, Y = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $X \neq Y$ ). Para cada sistemas investigaremos suas propriedades mecânicas e eletrônicas. No caso dos materiais Janus investigamos também as propriedades ópticas. Para os sistemas *bulk* e 2D o foco será nos efeitos da sequência de empilhamento. Os métodos utilizados foram descritos no capítulo 3 e o ponto de partida foram as estruturas obtidas na literatura discutidas na seção anterior.

### 5.3.1 *Bulks* MX ( $M = \text{Ga}, \text{In}$ ; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )

#### Propriedades Estruturais

Os parâmetros estruturais dos materiais na sua forma *bulk* foram representados na figura 5.1a. A tabela 5.3 apresenta todos os parâmetros estruturais das estruturas relaxadas. Como pode-se verificar, as constantes de rede dos materiais *bulk* estão de acordo com os resultados experimentais, por exemplo, o GaS tem um parâmetro de rede calculado de  $a = 3,56 \text{ \AA}$  e  $c = 15,27 \text{ \AA}$ , que é aproximadamente o valor obtido experimentalmente,  $a = 3,58 \text{ \AA}$  e  $c = 15,47 \text{ \AA}$ . As demais composições seguem o mesmo comportamento. Isso mostra que os parâmetros estruturais do material são governados principalmente pela composição do calcogênio e seguem o aumento do raio atômico ( $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ ).

Outro resultado é que, independentemente da ordem de empilhamento, todos os sistemas apresentam quase a mesma constante de rede no plano. Este fato será explicado quando formos olhar para as multicamadas.

A concordância entre os resultados obtidos via cálculos *ab initio* e os resultados experimentais nos indicam que nossos resultados fornecem dados precisos dentro da abordagem utilizada.

**Tabela 5.3:** Parâmetros estruturais para os *bulks* dos três politipos de GaX e InX (X, Y = S, Se, Te): parâmetros de rede (**a** e **c**), distância van der Walls ( $d_{vdW}$ ), parâmetros de rede experimentais (**a** e **c** Exp). As referências encontradas na literatura foram fornecidas na subseção 5.2.1. Todos os valores são fornecidos em ângströms.

<b>Cristal</b>	<b>a</b>	<b>c</b>	$d_{vdW}$	<b>a (Exp)</b>	<b>c (Exp)</b>
$\gamma$ -GaS	3,56	22,79	3,04	3,60	23,43
$\epsilon$ -GaS	3,56	15,27	3,06	3,58	15,47
$\beta$ -GaS	3,56	15,27	3,08	3,59	15,46
$\gamma$ -GaSe	3,73	23,48	3,12	3,75	23,90
$\epsilon$ -GaSe	3,73	15,66	3,12	3,73	15,90
$\beta$ -GaSe	3,73	15,66	3,15	3,75	15,94
$\gamma$ -GaTe	4,10	24,08	3,22	*	*
$\epsilon$ -GaTe	4,04	16,23	3,25	*	*
$\beta$ -GaTe	4,03	16,33	3,29	4,10	16,38
$\gamma$ -InS	3,79	24,05	2,85	*	*
$\epsilon$ -InS	3,79	16,03	2,85	*	*
$\beta$ -InS	3,83	15,93	2,85	*	*
$\gamma$ -InSe	3,93	24,87	2,95	4,00	24,94
$\epsilon$ -InSe	3,95	16,38	2,89	4,04	16,90
$\beta$ -InSe	3,93	16,65	2,98	4,00	16,64
$\gamma$ -InTe	4,28	25,63	3,08	*	*
$\epsilon$ -InTe	4,23	17,24	3,11	*	*
$\beta$ -InTe	4,27	17,22	3,13	*	*

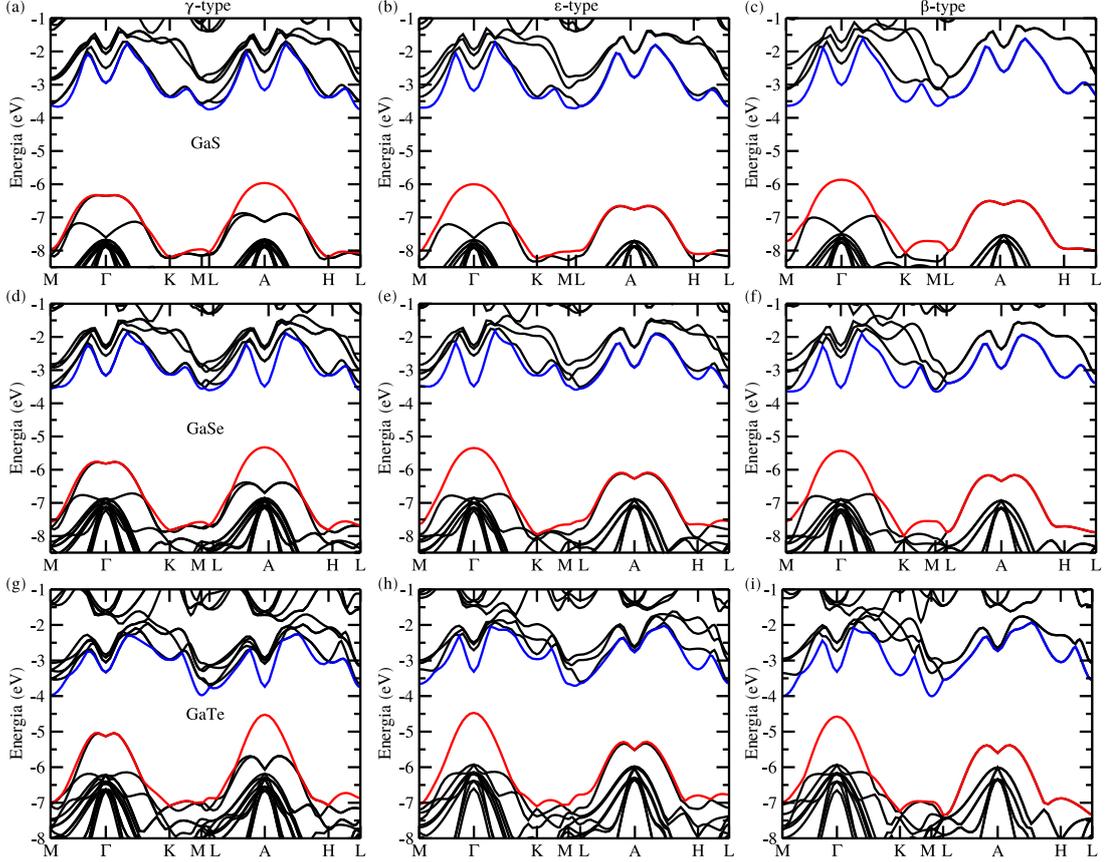
\* Não encontrado na literatura.

## Propriedades Eletrônicas

As estrutura de bandas eletrônica para todos os sistemas de GaX e InX considerados neste trabalho são apresentados na figura 5.4 e na figura 5.5, respectivamente. O máximo da banda de valência (VBM) é mostrado em vermelho e o mínimo da banda de condução (CBM) é mostrado em azul. Todos os valores apresentados nestas figuras foram alinhados em relação ao nível de vácuo e a energia é dada em eV. Os valores de todos os *band gaps* calculados foram resumidos na tabela 5.4 para uma leitura mais clara. Os pontos de alta simetria foram apresentado na figura 5.1b.

Para a composição GaX, pode-se observar que o  $\gamma$ -GaS (figura 5.4a) é um semiconductor de *gap* indireto, onde o topo da banda de valência (VB) está localizado no ponto A e a parte inferior da banda de condução (CB) está localizada no ponto L. Este comportamento

é o mesmo para os outros politipos  $\gamma$  de GaX. No entanto, o  $\gamma$ -GaTe (figura 5.4g) tem uma mudança no CB que está localizado no ponto M. Os politipos  $\epsilon$  e  $\beta$  de GaS e GaSe (figuras 5.4 (b), (c), (e), (f), (g) e (i)) permanecem semicondutores de *gap* indireto, onde o topo do VB está localizado no ponto  $\Gamma$  e o fundo do CB está localizado no ponto M.

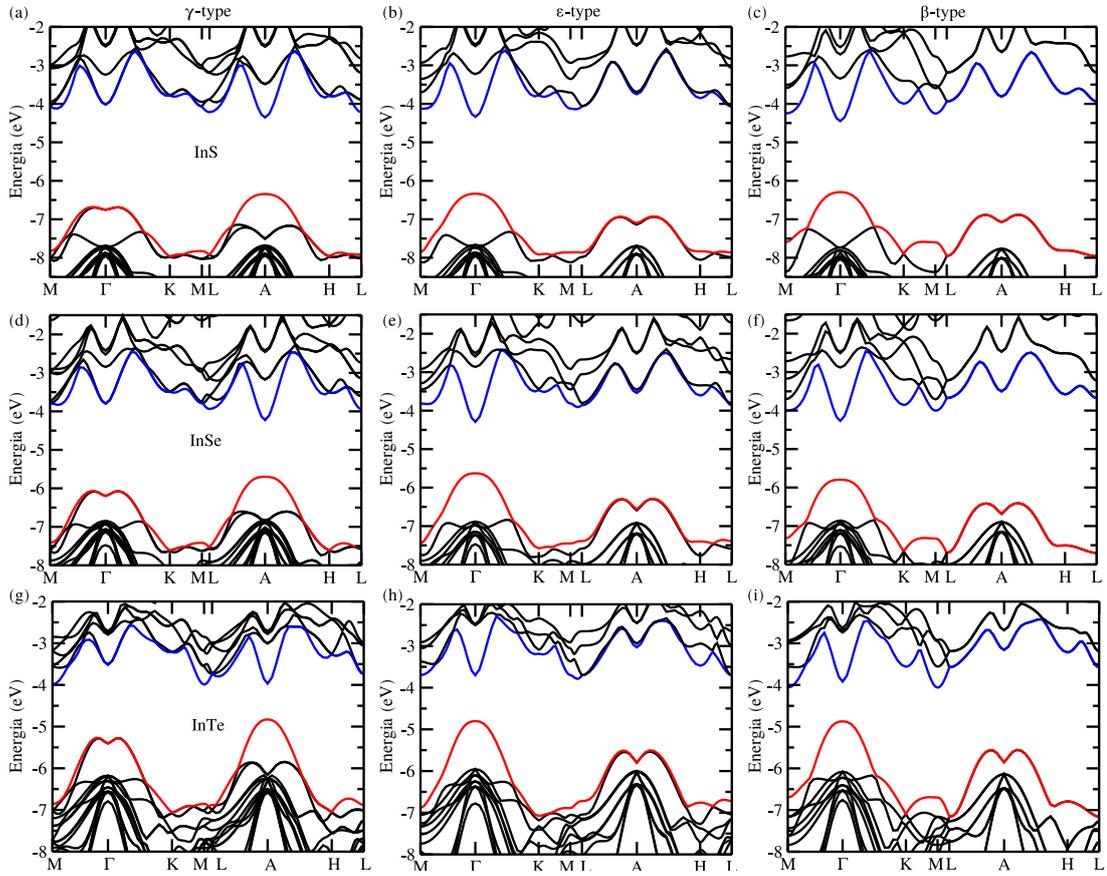


**Figura 5.4:** Estrutura de bandas calculadas com DFT-HSE para os três politipos (a)  $\gamma$ -GaS, (b)  $\epsilon$ -GaS, (c)  $\beta$ -GaS, (d)  $\gamma$ -GaSe, (e)  $\epsilon$ -GaSe, (f)  $\beta$ -GaSe, (g)  $\gamma$ -GaTe, (h)  $\epsilon$ -GaTe, and (g)  $\beta$ -GaTe.

A mudança na posição do CB e VB entre os politipos  $\gamma$ ,  $\epsilon$  e  $\beta$  deve-se ao dobramento na estrutura de bandas, devido ao número de camadas na célula unitária, onde o politipo  $\gamma$  tem três camadas em sua célula unitária sendo que o  $\epsilon$  e o  $\beta$  tem duas camadas.

Para a composição de InX, pode-se observar que o  $\gamma$ -InS (figura 5.5a) é um semicondutor de *gap* direto em A. Este comportamento é o mesmo para todos os politipos  $\gamma$ -InX. Porém, o  $\gamma$ -InTe (figura 5.5g) tem uma mudança no fundo do CB que está localizado no ponto M, por este fato o  $\gamma$ -InTe é um semicondutor *gap* indireto. Para os politipos  $\epsilon$  e  $\beta$  de InS e InSe (figuras 5.5 (b), (c), (e) e (f)) continua sendo um semicondutor *gap* direto em  $\Gamma$ . Para os politipos  $\epsilon$  e  $\beta$  de InTe (figuras 5.5 (h) e (i)) seguem a característica de

semicondutor de *gap* indireto, mas, nesses casos, o topo do VB está localizado no ponto  $\Gamma$  e a parte inferior do CB está localizada no ponto M.

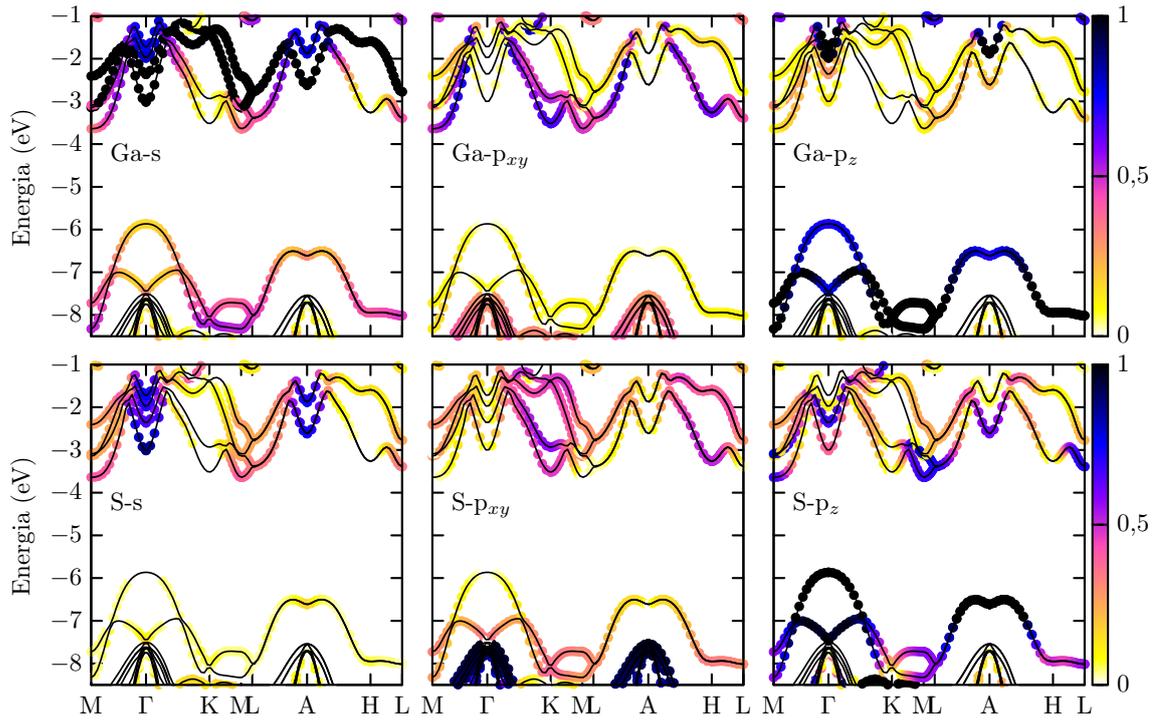


**Figura 5.5:** Estrutura de bandas calculadas com DFT-HSE para os três politipos (a)  $\gamma$ -InS, (b)  $\epsilon$ -InS, (c)  $\beta$ -InS, (d)  $\gamma$ -InSe, (e)  $\epsilon$ -InSe, (f)  $\beta$ -InSe, (g)  $\gamma$ -InTe, (h)  $\epsilon$ -InTe, and (i)  $\beta$ -InTe.

**Tabela 5.4:** Os *band gaps* calculados, diretos (A-A para o politipo  $\gamma$  e  $\Gamma$ - $\Gamma$  para os politipos  $\epsilon$  e  $\beta$ ) e indiretos, para os *bulks* dos três politipos de GaX e InX. Todos os valores são dados em eV.

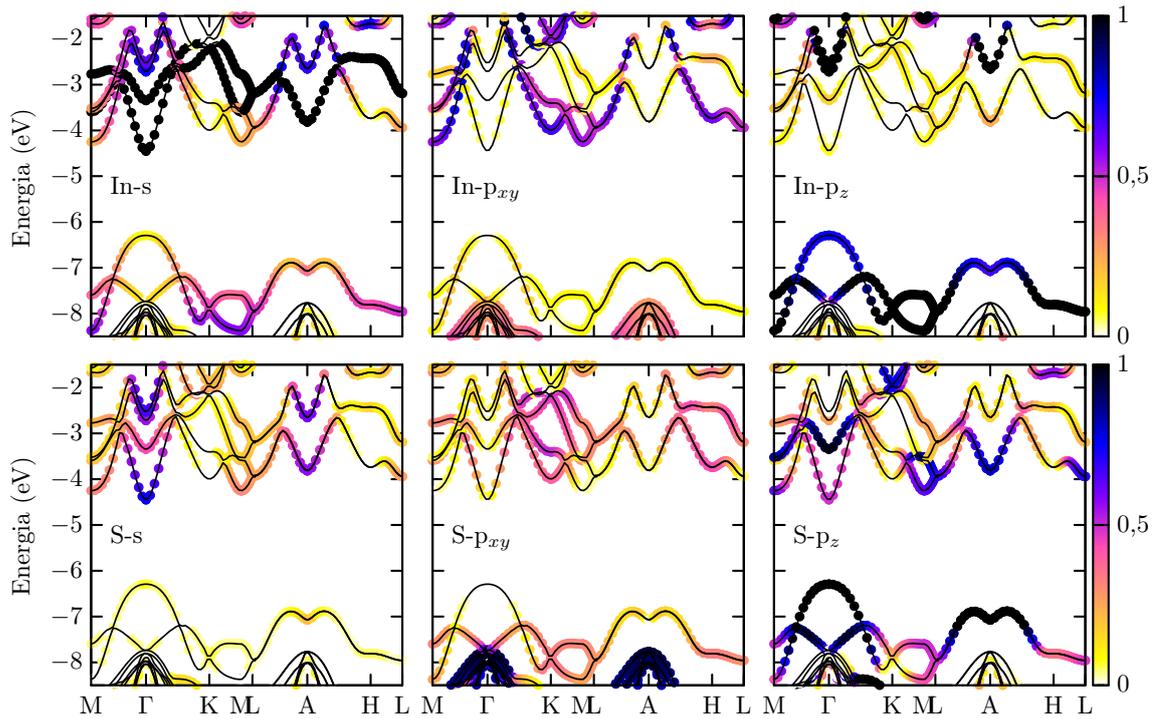
GaS			InS		
Tipo	Direto	Indireto	Tipo	Direto	Indireto
$\gamma$	3,36	2,19	$\gamma$	1,99	2,13
$\epsilon$	2,81	2,29	$\epsilon$	1,99	2,19
$\beta$	3,23	2,20	$\beta$	1,83	2,33
GaSe			InSe		
Tipo	Direto	Indireto	Tipo	Direto	Indireto
$\gamma$	2,63	1,69	$\gamma$	1,47	1,76
$\epsilon$	2,14	2,01	$\epsilon$	1,34	1,72
$\beta$	1,90	1,79	$\beta$	1,53	1,80
GaTe			InTe		
Tipo	Direto	Indireto	Tipo	Direto	Indireto
$\gamma$	1,75	0,53	$\gamma$	0,97	0,84
$\epsilon$	1,47	1,05	$\epsilon$	1,10	1,01
$\beta$	1,53	0,89	$\beta$	0,95	0,81

Realizamos a projeção orbital da estrutura de bandas para obter informações sobre a contribuição de cada átomo e orbital de cada banda de energia. Apresentaremos nesta seção, o *bulk* do GaS e InS do politipo  $\beta$ , pois os outros sistemas apresentam um comportamento semelhante. Como podemos observar na figura 5.6 a CBM é composta majoritariamente pelo orbital s ao redor dos pontos  $\Gamma$  e A, já a VBM é composta por orbitais  $p_z$  do enxofre hibridizado com orbitais  $p_z$  do gálio. Os outros compostos de GaX segue o mesmo comportamento.



**Figura 5.6:** Estrutura de bandas para o *bulk* de GaS projetada nos orbitais s,  $p_{xy}$  e  $p_z$  de cada elemento, Ga e S. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

Para o composto InS no politipo  $\beta$  vemos, figura 5.7, que a CBM é composta principalmente pelo orbital s ao redor dos pontos  $\Gamma$  e A, já a VBM é composta por orbitais  $p_z$  do enxofre hibridizado com orbitais  $p_z$  do índio. Os outros compostos de InX seguem o mesmo comportamento.



**Figura 5.7:** Estrutura de bandas para o *bulk* de InS projetada nos orbitais s,  $p_{xy}$  e  $p_z$  de cada elemento, In e S . Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

A substituição do átomo X na composição de MX por um átomo de calcogênio com um número atômico superior (com um raio atômico maior) resulta em um parâmetro de rede  $a$  maior ( $S < Se < Te$ ) e como esperado um *band gap* menor.

### 5.3.2 Multicamadas

Tendo estudado os *bulks* dos materiais MX ( $M = Ga, In; X = S, Se, Te$ ), nesta seção iremos explorar os efeitos do confinamento quântico até o limite da monocamada, ou seja, qual o comportamento das propriedades estruturais e eletrônicas em função do número de camadas dos sistemas.

A estabilidade mecânica das monocamadas MX foi relatada por Zólyomi *et al.* [147,168] através de cálculos de dispersão de fônons. Eles concluíram que os cristais atômicos isolados de GaX e InX na rede hexagonal são dinamicamente estáveis.

## Propriedades Estruturais

Os parâmetros estruturais das monocamadas de MX foram representados nas figuras 5.2a e 5.2c. A tabela 5.5 apresenta todos os parâmetros estruturais das estruturas relaxadas. Como pode-se observar, as constantes de rede das monocamadas estão de acordo com os experimentos, por exemplo, o GaSe tem um parâmetro de rede calculado de  $a = 3,70 \text{ \AA}$  que é o valor aproximado do experimental  $a = 3,60 \text{ \AA}$ . Isso nos sugere que nossas simulações estão de acordo com a realidade. As demais composições seguem o mesmo comportamento. Isso mostra que os parâmetros estruturais do material são governados principalmente pela composição do calcogênio e seguem o aumento do raio atômico ( $S < Se < Te$ ). Outra característica importante é que a constante de rede da monocamada é quase igual à sua contraparte *bulk*.

Podemos observar que os parâmetros de rede são, praticamente, constantes. Com efeito, os diversos politipos não apresentam diferenças entre si.

**Tabela 5.5:** Parâmetros estruturais das multicamadas ( $n = 1$  a  $4$ ) de MX. O parâmetro de rede (**a**), comprimentos das ligações ( $d_{M-M}$ ,  $d_{M-X}$ ) e a espessura da camada (**t**), foram definidos nas figuras 5.2 (a) e 5.2 (c). Todos os valores são fornecidos em ângströms.

GaS												
$n$	<b>a</b>	$\epsilon$			$\beta$				$\gamma$			
		$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>	<b>a</b>	$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>	<b>a</b>	$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>
1	3,55	2,41	2,31	4,57	-	-	-	-	-	-	-	-
2	3,55	2,41	2,31	4,56	3,55	2,41	2,31	4,56	-	-	-	-
3	3,56	2,41	2,31	4,56	3,55	2,41	2,31	4,57	3,56	2,41	2,31	4,57
4	3,56	2,41	2,31	4,56	3,56	2,41	2,31	4,56	3,56	2,41	2,31	4,57
GaSe												
$n$	<b>a</b>	$\epsilon$			$\beta$				$\gamma$			
		$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>	<b>a</b>	$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>	<b>a</b>	$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>
1	3,70	2,43	2,55	4,80	-	-	-	-	-	-	-	-
2	3,71	2,43	2,44	4,79	3,71	2,43	2,44	4,79	-	-	-	-
3	3,72	2,44	2,45	4,78	3,72	2,44	2,45	4,78	3,72	2,44	2,45	4,78
4	3,72	2,44	2,45	4,78	3,72	2,44	2,45	4,78	3,72	2,44	2,45	4,78
GaTe												
$n$	<b>a</b>	$\epsilon$			$\beta$				$\gamma$			
		$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>	<b>a</b>	$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>	<b>a</b>	$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>
1	4,03	2,43	2,65	4,96	-	-	-	-	-	-	-	-
2	4,04	2,39	2,64	4,88	4,03	2,39	2,64	4,88	-	-	-	-
3	4,04	2,39	2,64	4,87	4,04	2,39	2,64	4,88	4,04	2,39	2,64	4,87
4	4,04	2,39	2,64	4,87	4,04	2,39	2,64	4,88	4,04	2,39	2,64	4,87
InS												
$n$	<b>a</b>	$\epsilon$			$\beta$				$\gamma$			
		$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>	<b>a</b>	$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>	<b>a</b>	$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>
1	3,79	2,75	2,50	5,19	-	-	-	-	-	-	-	-
2	3,78	2,75	2,50	5,18	3,78	2,74	2,50	5,18	-	-	-	-
3	3,79	2,74	2,50	5,16	3,79	2,74	2,50	5,18	3,79	2,74	2,50	5,17
4	3,79	2,74	2,50	5,16	3,79	2,74	2,50	5,18	3,79	2,74	2,50	5,17
InSe												
$n$	<b>a</b>	$\epsilon$			$\beta$				$\gamma$			
		$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>	<b>a</b>	$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>	<b>a</b>	$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>
1	3,92	2,74	2,61	5,37	-	-	-	-	-	-	-	-
2	3,92	2,74	2,61	5,36	3,92	2,74	2,61	5,36	-	-	-	-
3	3,93	2,73	2,61	5,33	3,92	2,73	2,61	5,34	3,93	2,73	2,61	5,34
4	3,92	2,73	2,61	5,35	3,92	2,73	2,61	5,34	3,93	2,73	2,61	5,34
InTe												
$n$	<b>a</b>	$\epsilon$			$\beta$				$\gamma$			
		$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>	<b>a</b>	$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>	<b>a</b>	$d_{M-M}$	$d_{M-X}$	<b>t</b>
1	4,21	2,72	2,81	5,56	-	-	-	-	-	-	-	-
2	4,22	2,72	2,81	5,54	4,22	2,72	2,81	5,55	-	-	-	-
3	4,22	2,72	2,81	5,53	4,22	2,72	2,81	5,54	4,22	2,72	2,81	5,53
4	4,22	2,72	2,81	5,53	4,22	2,72	2,81	5,54	4,22	2,72	2,81	5,53

## Propriedades Eletrônicas

Quando estamos pesquisando materiais vdW é de suma importância o estudo do confinamento quântico na estrutura eletrônica, isto é, quando reduzimos a dimensionalidade do *bulk* para uma e/ou poucas camadas. Neste trabalho, estudamos de maneira sistemática a evolução das bandas de energia dos sistemas MX tanto em função do número de camadas (variando de 1 a 4 camadas) quanto ao politipo do composto.

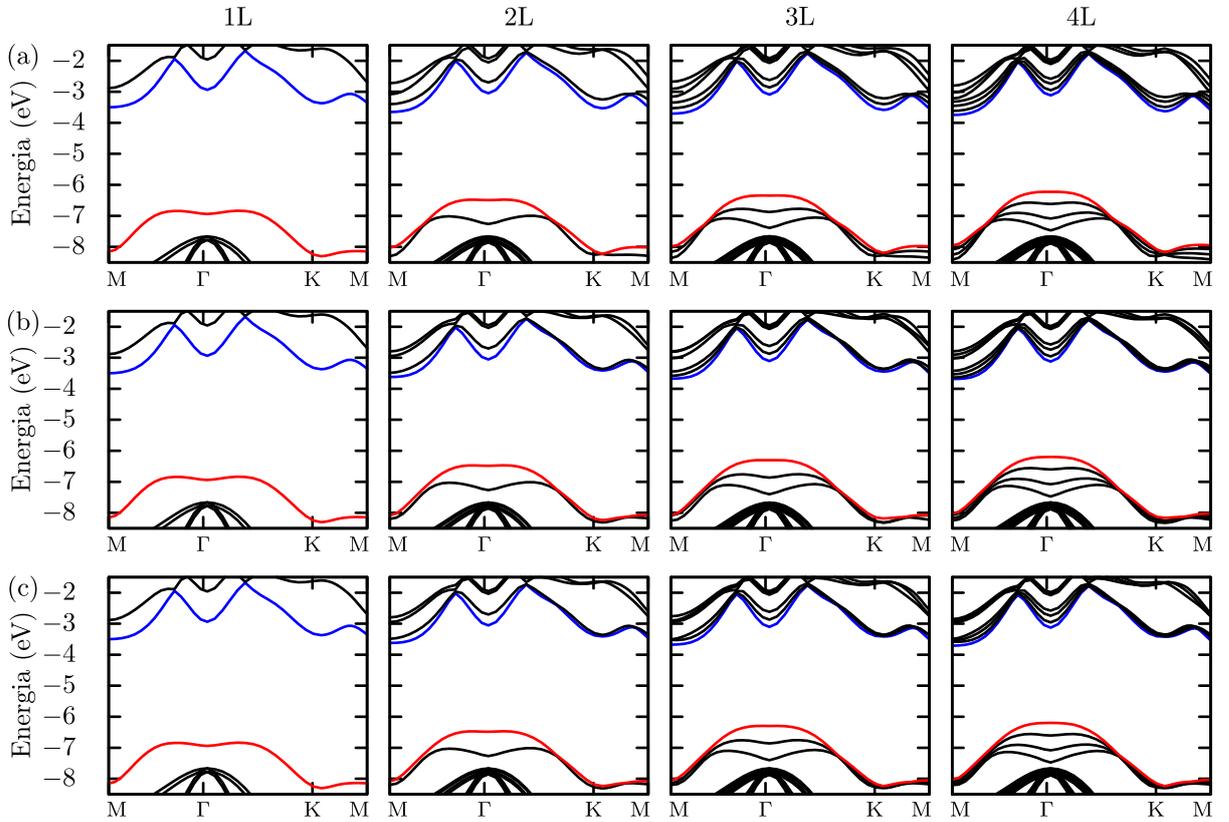
As estrutura de bandas eletrônica e a estrutura de bandas projetada para todas as multicamadas de GaX e InX consideradas neste trabalho são mostradas nas figuras 5.9, 5.8 (GaS). As projeções e bandas para os sistemas (GaSe), (GaTe), (InS), (InSe) e (InTe) são apresentadas no apêndice D. Realizamos a projeção orbital da estrutura de bandas para obter informações sobre a contribuição de cada orbital atômico de um átomo para cada banda em uma estrutura de bandas. Todos os valores apresentados nestas figuras foram alinhados em relação ao nível do vácuo e a energia é dada em eV. Os valores de todos os *band gaps* calculados foram resumidos na tabela 5.6 para uma leitura clara. Os pontos de alta simetria são indicados esquematicamente na zona de Brillouin desenhada na figura 5.2b.

**Tabela 5.6:** Evolução do *band gap* em função do número de camada ( $n$ ) e do politipo. Todos os valores são fornecidos em eV.

GaS				GaSe				GaTe			
$n$	$\epsilon$	$\beta$	$\gamma$	$n$	$\epsilon$	$\beta$	$\gamma$	$n$	$\epsilon$	$\beta$	$\gamma$
1	3,34			1	3,19			1	2,12		
2	2,85	2,83		2	2,89	2,93		2	1,51	1,45	
3	2,63	2,64	2,62	3	2,80	2,81	2,80	3	1,19	1,09	1,13
4	2,51	2,48	2,49	4	2,78	2,74	2,74	4	1,06	0,91	0,99
InS				InSe				InTe			
$n$	$\epsilon$	$\beta$	$\gamma$	$n$	$\epsilon$	$\beta$	$\gamma$	$n$	$\epsilon$	$\beta$	$\gamma$
1	3,23			1	3,09			1	2,56		
2	2,73	2,70		2	2,45	2,43		2	1,74	1,70	
3	2,52	2,39	2,49	3	2,15	1,96	2,18	3	1,43	1,35	1,40
4	2,37	2,28	2,35	4	2,09	1,80	2,03	4	1,33	1,18	1,24

Primeiramente, analisaremos os aspectos gerais de todos os politipos de GaS. Na figura 5.8 apresentamos a evolução das estrutura de bandas do sistema GaS para os politipos  $\beta$  5.8a,  $\epsilon$  5.8b e  $\gamma$  5.8c. Podemos observar que todos os sistemas apresentam um

*gap* de energia indireto, onde para todas as camadas a CBM está localizada no ponto M, e para as camadas 1 e 2 a VBM está localizada em um ponto entre M e  $\Gamma$ , e para as camadas 3 e 4 ocorre uma mudança para o ponto  $\Gamma$ . Além disso, a partir de 3 camadas, ocorre uma quebra de degenerescência no ponto  $\Gamma$ , o que irá acarretar quando o número de camadas tender ao *bulk*, a banda de valência irá localizar-se no ponto  $\Gamma$ , como observamos na figura 5.4, com exceção do tipo- $\gamma$ . Os politipos  $\epsilon$  e  $\gamma$  apresentam características semelhantes, em particular, para o politipo  $\beta$  ocorre uma quebra de degenerescência no ponto K a partir de 2 camadas. Este pode estar relacionado ao fato de que para o politipo  $\beta$  uma das camadas é rotacionada por  $180^\circ$ , conforme a figura 5.2d.



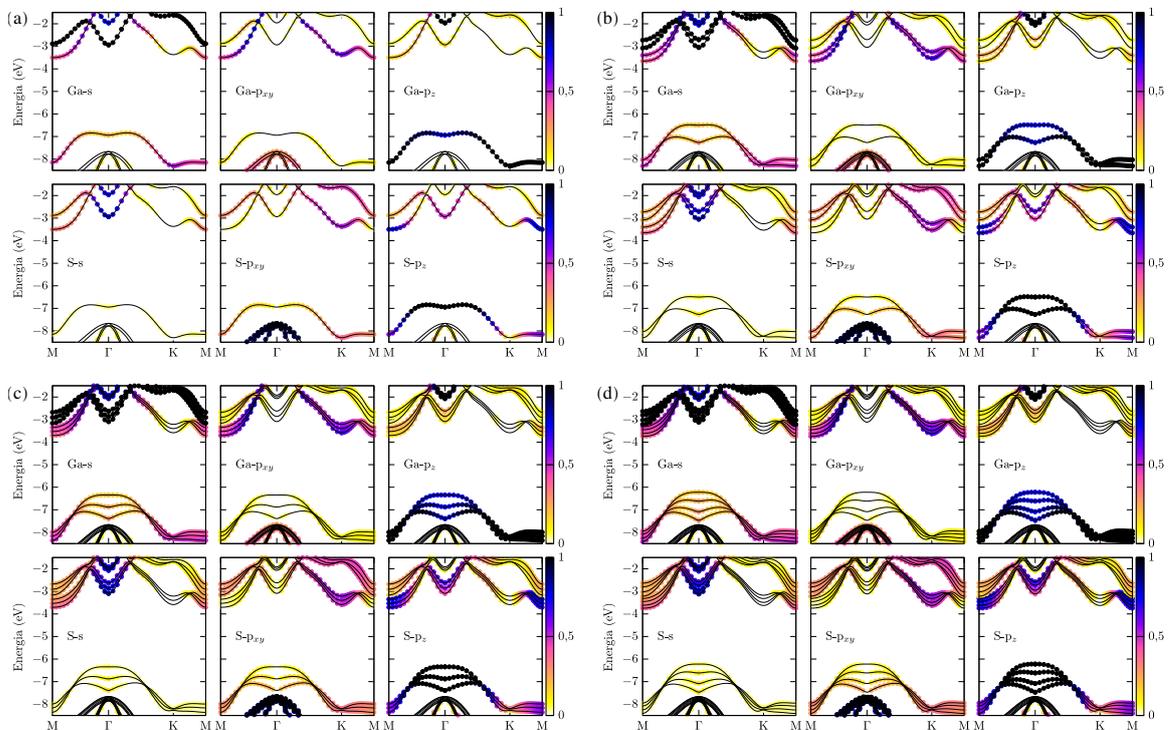
**Figura 5.8:** Evolução das Estrutura de bandas, calculadas via DFT-HSE, em função do número de camadas para todos os politipos de GaS. Na figura (a) temos o politipo  $\beta$ , em (b) o politipo  $\epsilon$  e por fim em (c) o politipo  $\gamma$ . O topo da banda de valência é mostrada em vermelho e o fundo da banda de condução é mostrada em azul. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

Na figura 5.9, apresentamos a estrutura de bandas projetada nos orbitais  $s$ ,  $p_{xy}$  e  $p_z$  do gálio e do enxofre do composto GaS, para (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) 4 camadas. Como podemos verificar, a banda de condução da monocamada é composta majoritariamente de orbitais  $s$  do gálio no ponto  $\Gamma$  e de orbitais  $p_{xy}$  de ambos

os componentes (Ga e S) no ponto M. A banda de valência é composta por orbitais hibridizados  $p_z$  do gálio e do enxofre.

No caso da banda de valência, como a composição orbital é de orbitais  $p_z$  fora do plano, eles serão os que irão apresentar uma maior interação quando o número de camadas forem aumentando ou diminuindo. Este fato pode ser observado na evolução no conjunto de níveis eletrônicos no ponto  $\Gamma$ . Para a monocamada, a banda de valência é composta por um único estado. Com a adição de mais camadas, ocorre uma quebra de degenerescência nesses estados de valência no ponto  $\Gamma$ , devido à interação fora do plano nesses materiais, gerando um conjunto de níveis, que é dependente do número de camadas no sistema. Estes níveis e sua posição na estrutura de bandas, é que são responsáveis pelas mudanças no *gap* de energia dos materiais. Todas as outras composições apresentam o mesmo comportamento, e são apresentadas no apêndice D.

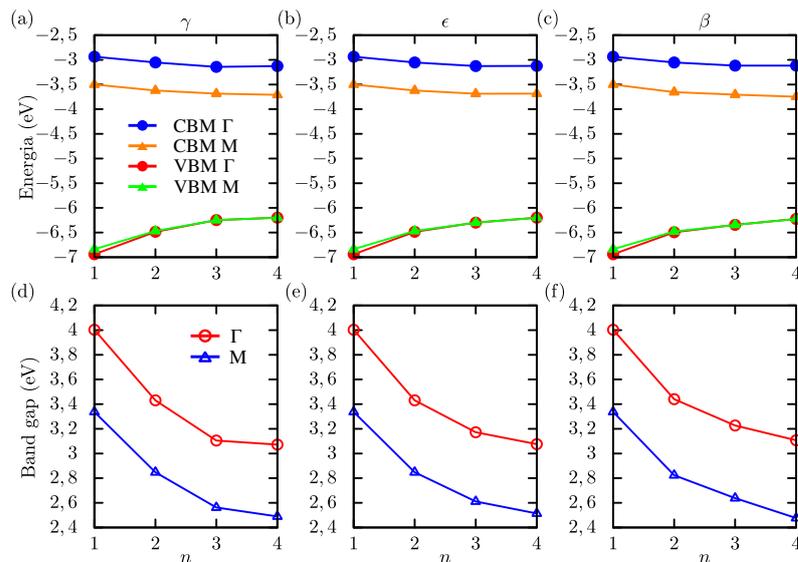
Um ponto importante que vale ressaltar, é que para a monocamada, a VBM está localizado em uma posição ao redor do ponto  $\Gamma$ . Entretanto, com o aumento do número de camadas, a partir de 3, a VBM fica localizado no ponto  $\Gamma$ .



**Figura 5.9:** Evolução da estrutura de bandas para as multicamadas de GaS projetada nos orbitais s,  $p_{xy}$  e  $p_z$  de cada elemento, Ga e S para: (a) monocamada; (b) bicamadas; (c) tricamadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

Como já dito, é de grande ajuda examinar os *band edges* em uma escala de energia absoluta, pois com essa informação podemos estipular os alinhamentos de banda em heteroestruturas de van der Waals bem com ajudar a selecionar materiais para contatos ôhmicos e Schottky. Nas figuras 5.10 (a)-(c) apresentamos o VBM e o CBM em função do número de camadas empilhadas para os três politipos do GaS. Tomando como exemplos o GaS, podemos observar que o CBM dos sistemas depende fracamente do número de camadas empilhadas, o que contrasta com a sensível mudança no VBM. Este comportamento pode ser compreendido pela composição orbital da estrutura de bandas dos sistemas, conforme apresentado na figura 5.9.

As bandas de condução dos sistemas são compostas por orbitais  $s$  do metal, que são fracamente perturbados se duas ou mais camadas estão empilhadas. No entanto, as bandas de valência são compostas principalmente por orbitais  $p_z$  hibridizados (do metal e do calcogênio), uma vez que a interação entre as camadas ocorre via orbitais  $p_z$  fora do plano, quando duas ou mais camadas são empilhadas, a degenerescência na banda de valência é elevada, mudando suas posições em relação ao nível de vácuo. Este comportamento é o mesmo para todas as composições de GaX e InX, conforme vemos no apêndice D.



**Figura 5.10:** Evolução da posição dos níveis de energia (*band edges*) do GaS para (a) tipo  $\gamma$ , (b) tipo  $\epsilon$ , (c) tipo  $\beta$ . Evolução do *gap* de energia do GaS para (d) tipo  $\gamma$ , (e) tipo  $\epsilon$ , (f) tipo  $\beta$ .

Conforme representado nas figuras 5.10 (a)-(c) os *band gaps* dos sistemas do GaS dimi-

nui monotonicamente em função do número de camadas, aproximando-se gradualmente do valor do *band gap* do bulk (tabela 5.4). Este comportamento é o mesmo para todas as composições de GaX e InX, conforme vemos no apêndice D.

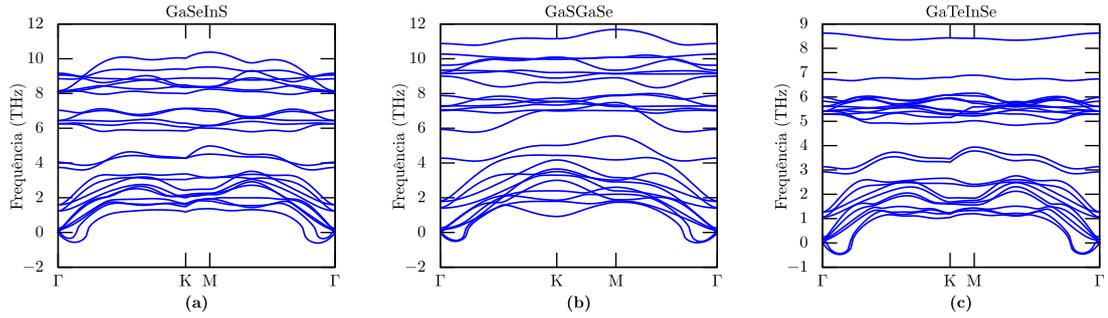
## 5.4 Heteroestruturas

### 5.4.1 Propriedades Estruturais

Tendo estudado os vários tipos de materiais MX (M = Ga, In; X = S, Se, Te), nesta seção iremos explorar os efeitos de três heteroestruturas de calcogênio metálico. Escolhemos as heteroestruturas que apresentem a menor diferença entre os parâmetros de rede, para que não tivéssemos nenhum problema com respeito a um *strain* artificialmente induzido no sistema, devido às condições de contorno periódicas.

Os parâmetros de rede calculados ( $\mathbf{a}$ ) para as heteroestruturas são: 3,84 Å para o GaSeInS, 3,69 Å para o GaSGaSe e 4,09 Å para o GaTeInSe. Observa-se que os parâmetros de rede de cada heteroestrutura está entre o valor do parâmetro de seus respectivos constituintes, por exemplo, o GaSeInS tem um  $\mathbf{a} = 3,84$  Å enquanto o GaSe tem um  $\mathbf{a} = 3,70$  Å e o InS tem um  $\mathbf{a} = 3,92$  Å.

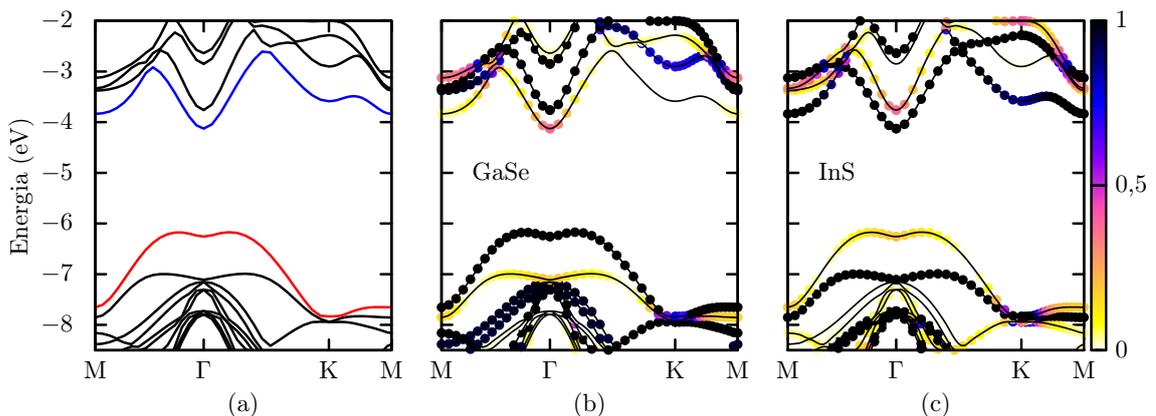
Com o intuito investigar a estabilidade mecânica das heteroestruturas, calculamos as curvas de dispersão de fônons para todas as heteroestruturas. A abordagem foi a mesma que utilizamos para os Janus, porém com uma supercélula de  $3 \times 3$ . Os resultados são apresentados nas figuras 5.11(a-c). Embora haja uma pequena curva imaginária perto de  $\Gamma$ , não encontra-se frequências imaginárias na zona de Brillouin. Assim como para os Janus, essa instabilidade é muito sensível aos detalhes do cálculo e é um problema comum nos cálculos de primeiro princípio para materiais 2D. Desta forma, nossos resultados nos permitem inferir que as heteroestruturas são dinamicamente estáveis.



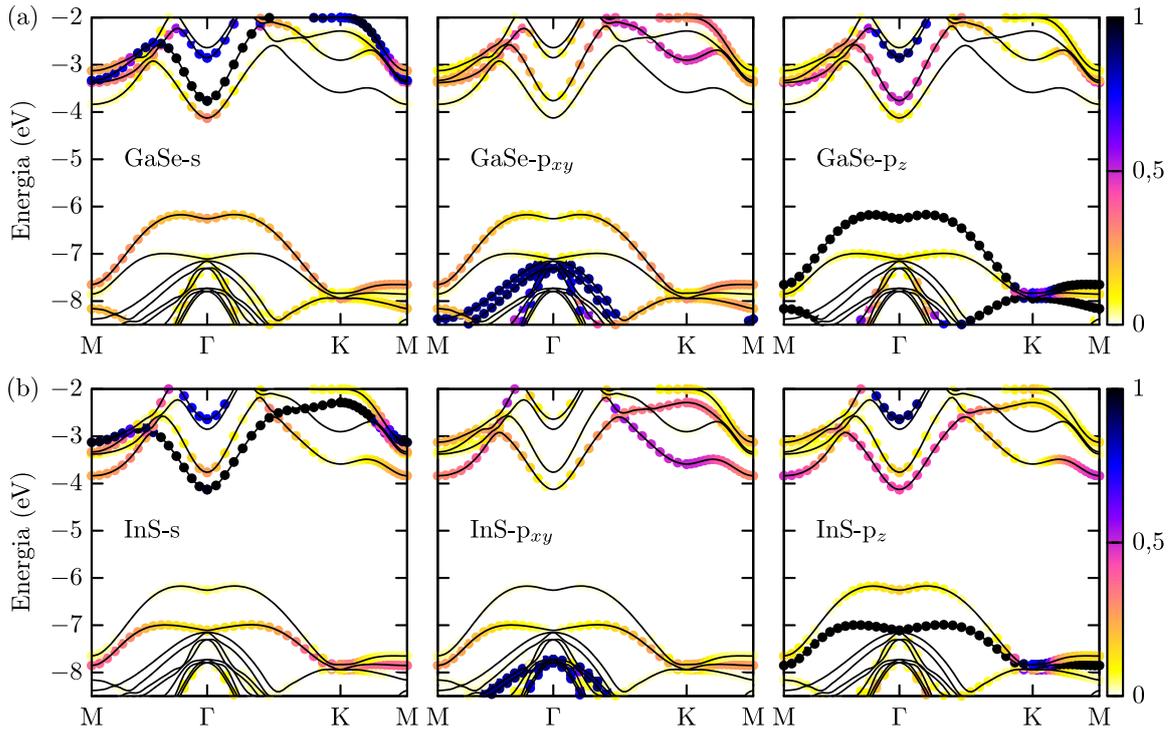
**Figura 5.11:** Curvas de dispersão de fônons para as heteroestruturas de: (a) GaSeInS, (b) GaSGaSe e (c) GaTeInSe.

## 5.4.2 Propriedades Eletrônicas

A estrutura de bandas da heteroestrutura do GaSeInS está apresentada na figura 5.12a. Vemos que esta possui um *band gap* indireto de 2,04 eV com o CBM em  $\Gamma$  e o VBM em um ponto entre M e  $\Gamma$ . Nas figuras 5.12b e 5.12c temos a projeção orbital da estrutura de bandas nos orbitais das camadas de GaSe (5.12b) e InS (5.12c). Vemos que a banda de condução do sistema está localizado na camada do InS e a banda de valência está localizada na camada do GaSe, mostrando um alinhamento de bandas tipo II. Em uma outra análise de projeção da estrutura de bandas, figura 5.13, podemos verificar que a banda de condução é composta majoritariamente por orbitais s do InS (5.13b) e a banda de valência é composta por orbitais  $p_z$  do GaSe (5.13a).

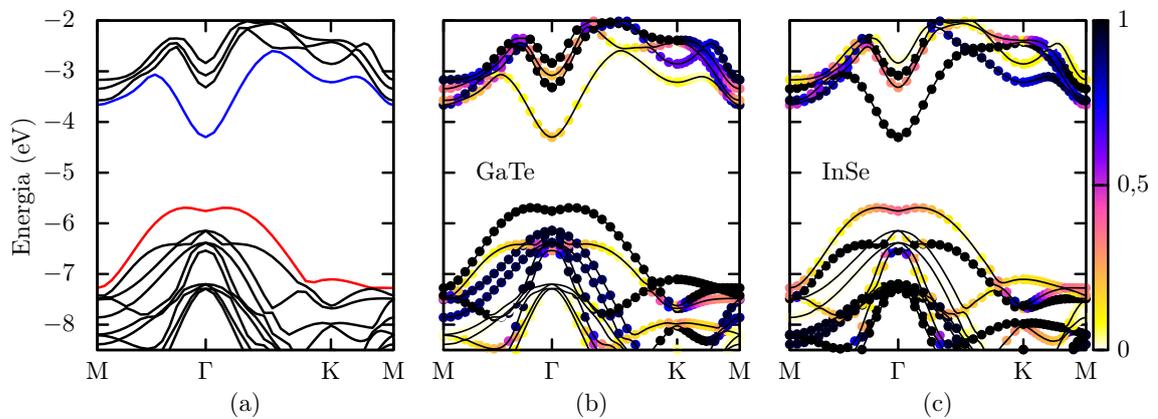


**Figura 5.12:** (a) Estruturas de bandas para a heteroestrutura de GaSeInS, projeção nos orbitais para a heteroestrutura de GaSeInS (b) nos átomos da camada de GaSe e (c) nos átomos da camada de InS. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

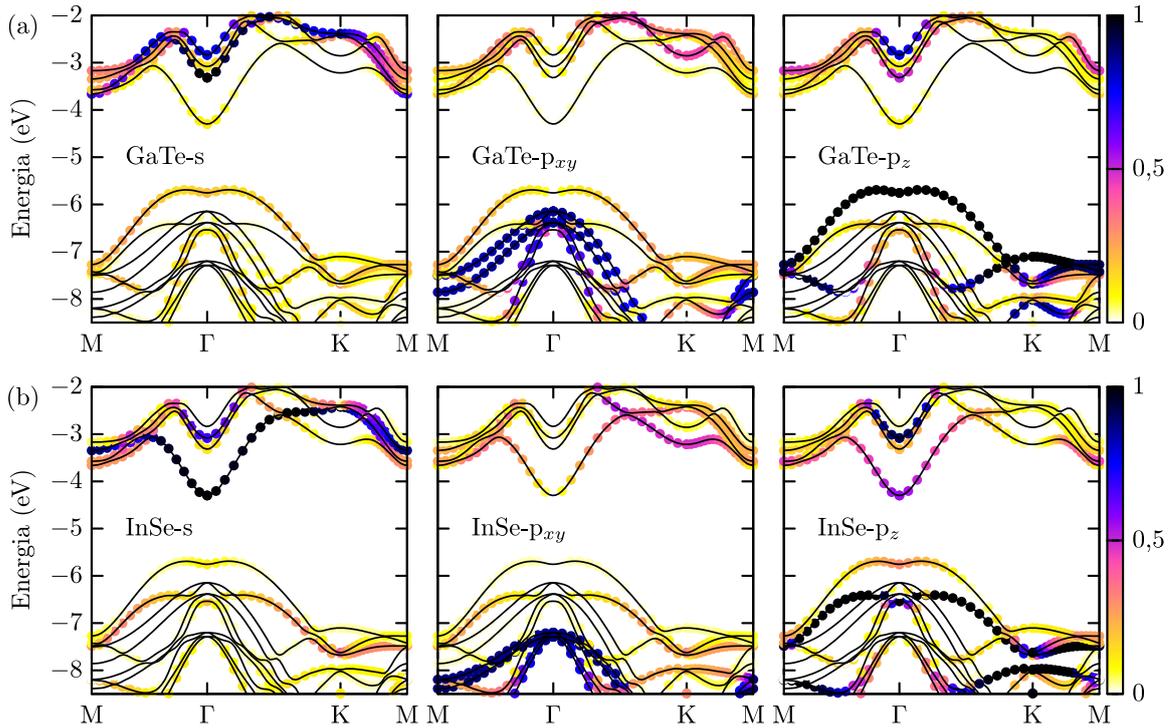


**Figura 5.13:** Estruturas de bandas projetada nos orbitais para a heteroestrutura de GaSeInS. Em (a) temos as projeções s (painel esquerdo),  $p_{xy}$  (painel central) e  $p_z$  (painel direito) para a camada de GaSe. Em (b) temos as projeções s (painel esquerdo),  $p_{xy}$  (painel central) e  $p_z$  (painel direito) para a camada de InS. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

Na figura 5.14a é mostrada a estrutura de bandas da heteroestrutura de GaTeInSe. Este possui um *band gap* indireto de 1,39 eV com o CBM em  $\Gamma$  e o VBM entre M e  $\Gamma$ . A banda de condução é composta majoritariamente pelo orbital s do InSe (figura 5.15b) e a banda de valência por orbitais  $p_z$  do GaTe (figura 5.15c), novamente evidenciando um alinhamento tipo II entre os dois sistemas.

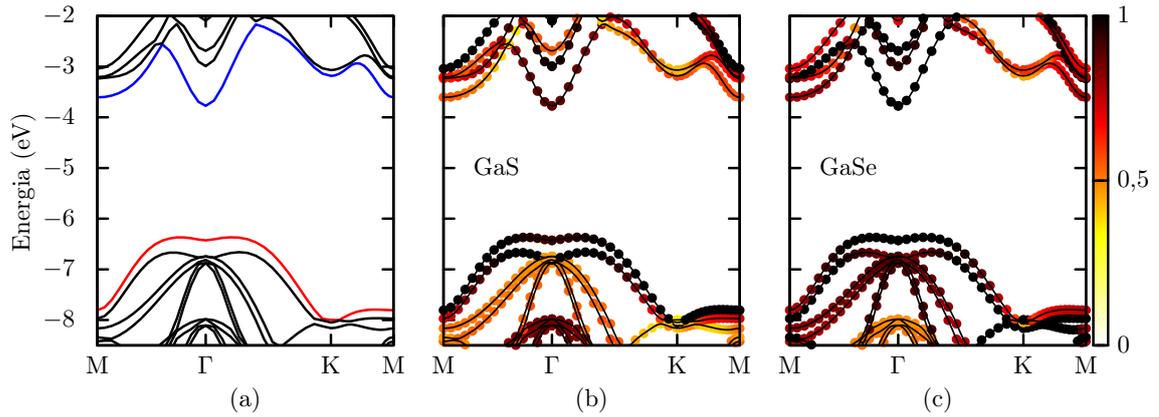


**Figura 5.14:** (a) Estruturas de bandas para a heteroestrutura de GaTeInSe, projeção nos orbitais para a heteroestrutura de GaTeInSe (b) nos átomos da camada de GaTe e (c) nos átomos da camada de InSe. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

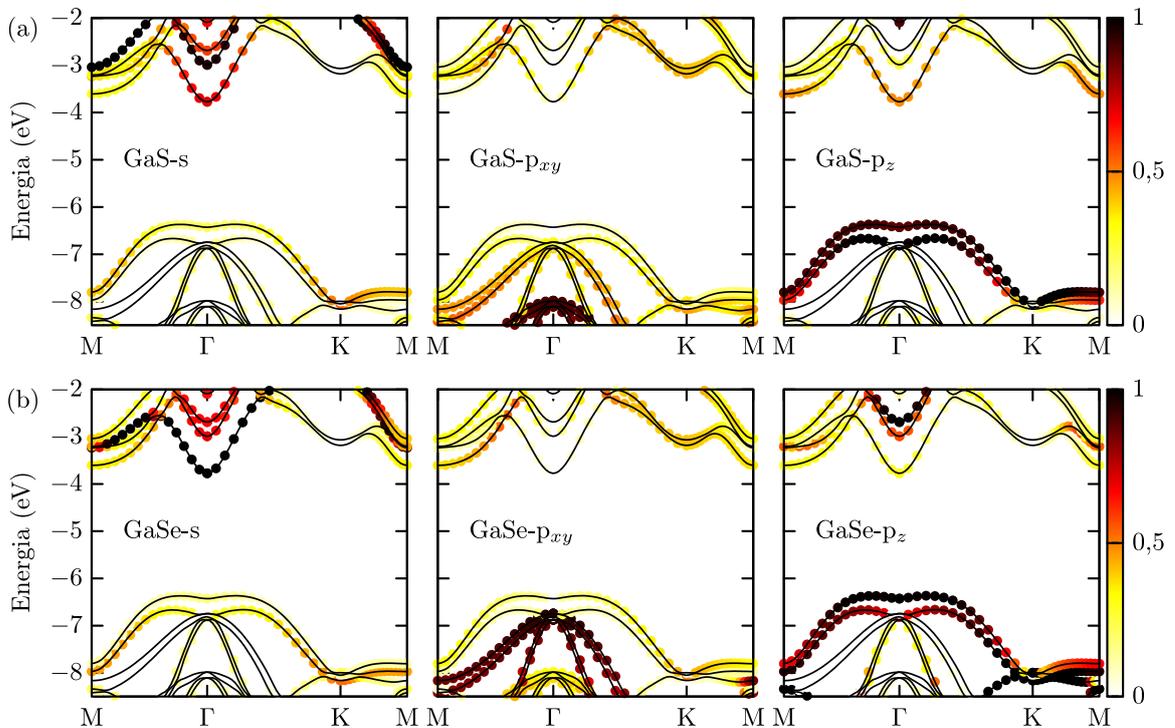


**Figura 5.15:** Estruturas de bandas projetada nos orbitais para a heteroestrutura de GaTeInSe. Em (a) temos as projeções s (painel esquerdo),  $p_{xy}$  (painel central) e  $p_z$  (painel direito) para a camada de GaTe. Em (b) temos as projeções s (painel esquerdo),  $p_{xy}$  (painel central) e  $p_z$  (painel direito) para a camada de InSe. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

Finalmente, apresentamos na figura 5.16a a estrutura de bandas da heteroestrutura de GaSGaSe. Este material possui um *band gap* indireto de 2,59 eV com o CBM em  $\Gamma$  e o VBM entre M e  $\Gamma$ . Diferentemente do comportamento observados para as heteroestruturas de GaSeInS e GaTeInSe, neste caso, não observamos uma clara diferenciação entre as bandas dos materiais em diferentes camadas. Embora o campo cristalino sentido pelo Ga seja relativamente diferente, as projeções das bandas, como podemos observar tanto na figura 5.16 como em 5.17, mostram uma hibridização e uma contribuição de todas as camadas em ambas as bandas de valência e condução.



**Figura 5.16:** (a) Estruturas de bandas para a heteroestrutura de GaSGaSe, projeção nos orbitais para a heteroestrutura de GaSGaSe (b) nos átomos da camada de GaS e (c) nos átomos da camada de GaSe. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

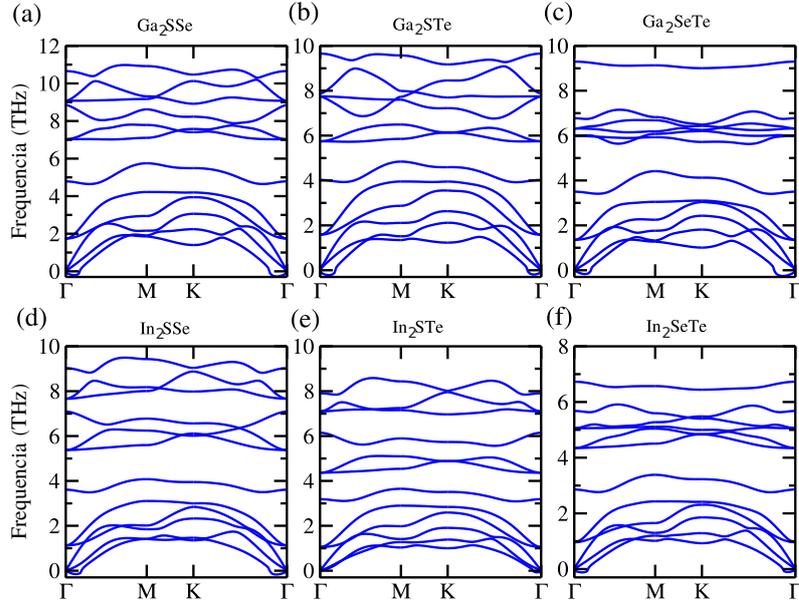


**Figura 5.17:** Estruturas de bandas projetada nos orbitais para a heteroestrutura de GaSGaSe. Em (a) temos as projeções s (painel esquerdo),  $p_{xy}$  (painel central) e  $p_z$  (painel direito) para a camada de GaS. Em (b) temos as projeções s (painel esquerdo),  $p_{xy}$  (painel central) e  $p_z$  (painel direito) para a camada de GaSe. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

## 5.5 Janus

### 5.5.1 Propriedades Estruturais

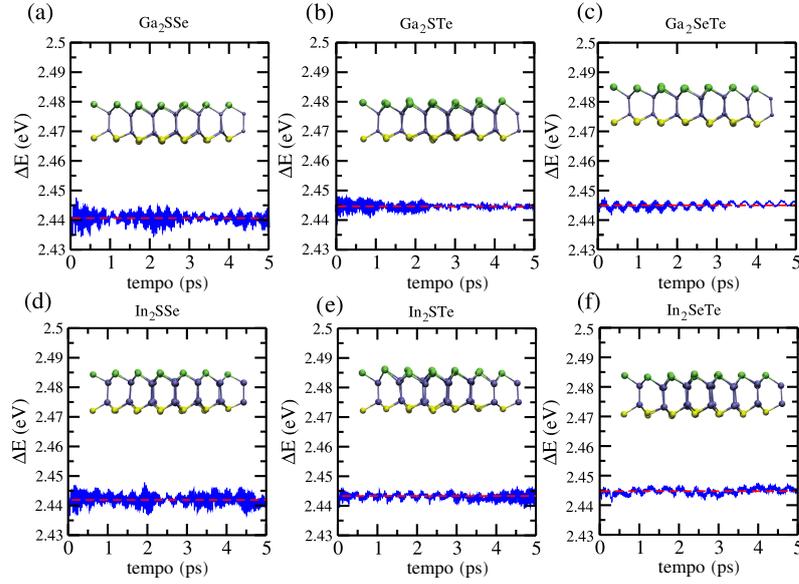
Para investigar a estabilidade mecânica dos materiais Janus, calculamos as curvas de dispersão de fônons para todas as estruturas. Consideramos neste trabalho a abordagem de deslocamento finito com supercélulas de  $4 \times 4$ . Os resultados são apresentados na figura 5.18. Embora haja uma pequena curva imaginária perto de  $\Gamma$ , não encontra-se frequências imaginárias na zona de Brillouin. Esta pequena instabilidade no ramo de fônons flexural é muito sensível aos detalhes do cálculo e é um problema comum nos cálculos de primeiro princípio para materiais 2D, como já apontado por Fal'ko *et al.* [147], para os casos originais de InS, InSe e InTe. Desta forma, nossos resultados nos permitem inferir que aqueles materiais Janus de camada única são dinamicamente estáveis. Além disso, nossos resultados sobre os espectros de fônons In<sub>2</sub>SSe concordam muito bem com o apresentado por Kandemir *et al.* [169] e Guo *et al.* [170]. Eles mostram que, por exemplo, o material In<sub>2</sub>SSe não apresenta modos fônons imaginários, indicando que este sistema é mecanicamente estável.



**Figura 5.18:** Curvas da flutuação de energia para monocamadas de: (a) Ga<sub>2</sub>SSe; (b) Ga<sub>2</sub>STe; (c) Ga<sub>2</sub>SeTe; (d) In<sub>2</sub>SSe; (e) In<sub>2</sub>STe; (f) In<sub>2</sub>SeTe.

Para verificar a estabilidade térmica dos materiais Janus dinamicamente estáveis, realizamos simulações de dinâmica molecular *ab initio* em 300 e 600 K (não mostradas

aqui), com um passo de tempo de 1 fs usando um esquema de banho de aquecimento Nosé. Construímos uma supercélula  $4 \times 4$  para minimizar a restrição induzida pela periodicidade. A configuração atômica das monocamadas permanece quase intacta após mais de 5 ps. Os gráficos das variações da energia potencial total em relação ao tempo de simulação e instantâneos das últimas configurações são mostrados na Figura 5.19. Esses resultados demonstram que a monocamada de Janus considerada neste trabalho, uma vez sintetizada, é estável e pode manter sua integridade estrutural à temperatura ambiente.



**Figura 5.19:** Curvas de dispersão de fônons para monocamadas de: (a)  $\text{Ga}_2\text{SSe}$ ; (b)  $\text{Ga}_2\text{STe}$ ; (c)  $\text{Ga}_2\text{SeTe}$ ; (d)  $\text{In}_2\text{SSe}$ ; (e)  $\text{In}_2\text{STe}$ ; (f)  $\text{In}_2\text{SeTe}$ . A temperatura da dinâmica molecular foi ajustada para 300 K. As inserções mostram instantâneos das estruturas cristalinas por um tempo de 5 ps.

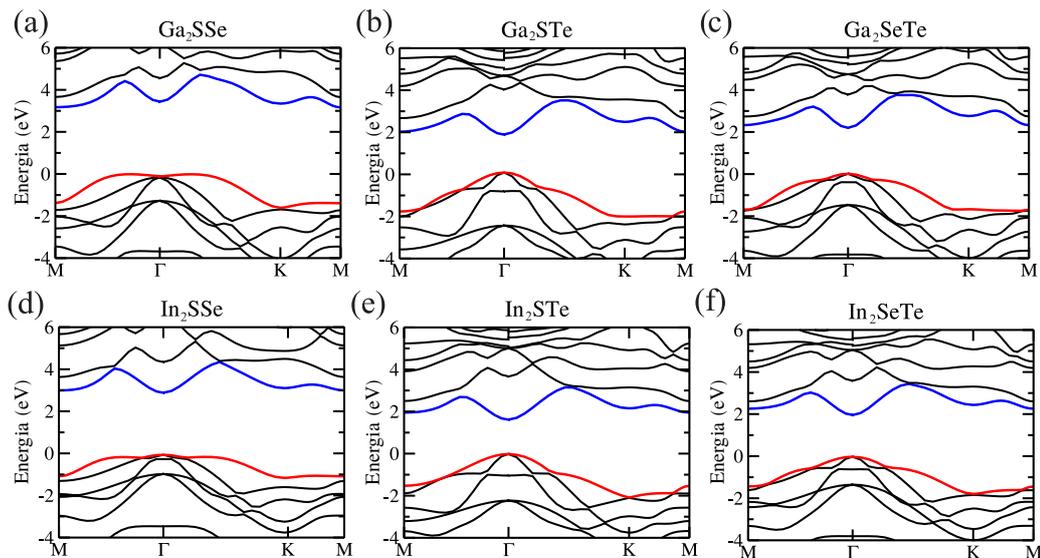
Os parâmetros estruturais dos materiais Janus foram representados nas figuras 5.3a e 5.3c. A tabela 5.7 apresenta todos os parâmetros estruturais das estruturas relaxadas. Como pode-se verificar, as constantes de rede dos materiais Janus estão entre os parâmetros de rede de seus precursores, por exemplo, o  $\text{Ga}_2\text{SSe}$  tem um parâmetro de rede de  $\mathbf{a} = 3,64 \text{ \AA}$  que está entre o  $\text{GaS}$   $\mathbf{a} = 3,55 \text{ \AA}$  e o  $\text{GaSe}$   $\mathbf{a} = 3,70 \text{ \AA}$ . As demais composições seguem o mesmo comportamento.

**Tabela 5.7:** Parâmetros estruturais para as monocamadas de Janus  $M_2XY$  ( $M = \text{Ga, In}$ ;  $X, Y = \text{S, Se, Te}$ ): Parâmetro de rede ( $\mathbf{a}$ ), comprimentos de ligação ( $d_{M-M}$ ,  $d_{M-X}$ ,  $d_{M-Y}$ ) e a espessura da camada ( $t$ ), são definidas nas figuras 5.3 (a) e 5.3 (c). Todos os valores são dados em ângströms.

<b>Cristal</b>	<b>a</b>	$d_{MM}$	$d_{MX}$	$d_{MY}$	<b>t</b>
Ga <sub>2</sub> SSe	3,64	2,41	2,34	2,42	4,64
Ga <sub>2</sub> STe	3,81	2,40	2,40	2,58	4,71
Ga <sub>2</sub> SeTe	3,89	2,40	2,49	2,60	4,79
In <sub>2</sub> SSe	3,84	2,74	2,52	2,60	5,29
In <sub>2</sub> STe	3,99	2,74	2,55	2,77	5,36
In <sub>2</sub> SeTe	4,07	2,74	2,65	2,78	5,45

## 5.5.2 Propriedades Eletrônicas

As estruturas de bandas para todas as monocamadas de Janus consideradas neste trabalho são apresentadas na figura 5.20. O topo da banda de valência foi definido como sendo zero. Para a composição Ga<sub>2</sub>XY, pode-se observar que o Ga<sub>2</sub>SSe (figura 5.20a), é um semicondutor *gap* indireto, onde o topo da banda de valência está localizada em um ponto entre M e  $\Gamma$  e a parte inferior da banda de condução está localizada no ponto M. Este comportamento é o mesmo para as composições originais de GaX. Enquanto isso, para as composições Ga<sub>2</sub>STe e Ga<sub>2</sub>SeTe são caracterizados por *gap* direto no ponto  $\Gamma$ , figuras 5.20b e 5.20c. Os *gaps* de energia encontrados foram 3,2 eV para o Ga<sub>2</sub>SSe, 1,71 eV para o Ga<sub>2</sub>STe e 2,16 eV para o Ga<sub>2</sub>SeTe, sugerindo que esses materiais são adequados para aplicações optoeletrônicas. As composições In<sub>2</sub>XY apresentam bandas de energia um tanto semelhantes, In<sub>2</sub>SSe 5.20d, In<sub>2</sub>STe 5.20e e In<sub>2</sub>SeTe 5.20f, caracterizado pelo *gap* de energia direto no ponto  $\Gamma$ . Quanto aos valores de *band gap*, eles estão todos entre os valores de Ga<sub>2</sub>XY, onde os valores são: 2,82 eV para o In<sub>2</sub>SSe; 1,59 eV para o In<sub>2</sub>STe e 1,97 para In<sub>2</sub>SeTe. Com este recurso, se alguém construir heteroestruturas 2D van der Waals com esses materiais, em princípio, seria possível cobrir quase todos os espectros de luz visível, tornando esses materiais bons para aplicações optovoltáicas e fotovoltaicas.

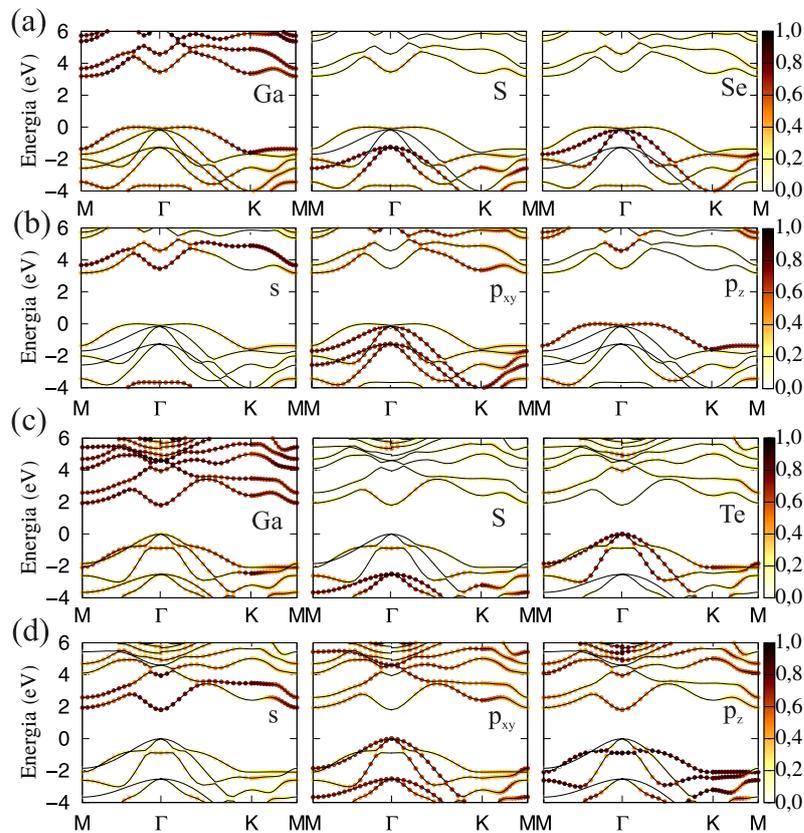


**Figura 5.20:** Estrutura de bandas calculadas via DFT-HSE para: (a)  $\text{Ga}_2\text{SSe}$ ; (b)  $\text{Ga}_2\text{STe}$ ; (c)  $\text{Ga}_2\text{SeTe}$ ; (d)  $\text{In}_2\text{SSe}$ ; (e)  $\text{In}_2\text{STe}$  and (f)  $\text{In}_2\text{SeTe}$ . O topo da banda de valência foi definido como sendo zero.

Na figura 5.21, apresentamos a estrutura de banda projetada, resolvida nos átomos e também na composição orbital, para dois sistemas: (a) e (b) do  $\text{Ga}_2\text{SSe}$ , que possui um *band gap* indireto; (c) e (d) do  $\text{Ga}_2\text{STe}$ , que tem um *band gap* direto. Esses sistemas são representativos para todas as outras configurações que não estão presentes aqui, e o comportamento das estruturas de bandas são semelhantes. Se olharmos para a contribuição atômica, figuras 5.21 (a) e (c), observamos que o CB para todos os sistemas está localizado principalmente no metal (Ga/In), e vem majoritariamente do orbital s, figuras 5.21 (b) e (d). Se olharmos para o VB, para o sistema  $\text{Ga}_2\text{SSe}$  na figura 5.21 (a) e (b), o topo do VB, que está localizado entre M- $\Gamma$ , sua principal contribuição vem dos orbitais  $p_z$  do Ga, e em  $\Gamma$  é um estado híbrido com orbitais  $p_z$  do Ga e orbitais  $p_{xy}$  do átomo de Se.

Uma característica importante que pode ser observada na estrutura de banda projetada para o material  $\text{Ga}_2\text{SSe}$  é que a contribuição do calcogênio para a estrutura de banda é separada em energia (ver o ponto  $\Gamma$  na figura 5.21a), onde o VB está localizado sempre no átomo que possui menor eletronegatividade. Este comportamento ocorre em todos os materiais Janus considerados neste trabalho. Finalmente, se olharmos para o VB do sistema  $\text{Ga}_2\text{STe}$ , figuras 5.21 (c) e (d), este sistema é agora um semiconductor de *gap* direto. Isso ocorre devido ao aumento da diferença de eletronegatividade entre os dois calcogênios, há menos elétrons no lado do Te, e a interação entre os orbitais  $p_{xy}$

dos calcogênios torna-se mais fraca, fazendo com que essa contribuição orbital aumente em energia e, conseqüentemente, sendo superior à contribuição de  $p_z$  do metal. Esta característica ocorre em todos os sistemas, e pode ser benéfica se pensarmos em aplicações ópticas, pois, para os calcogenetos metálicos primitivos ( $\text{GaX}$  e  $\text{InX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )), o VB vem sempre de orbitais  $p_z$  e o CB é sempre o orbital  $s$ , mas esta transição é proibida pelas regras de seleção. No entanto, nos materiais Janus, o CB continua a ser um orbital  $s$ , mas o VB agora é de  $p_{xy}$ , e a transição óptica  $s \rightarrow p_{xy}$  é permitida, e o comportamento óptico dos materiais será completamente diferente.

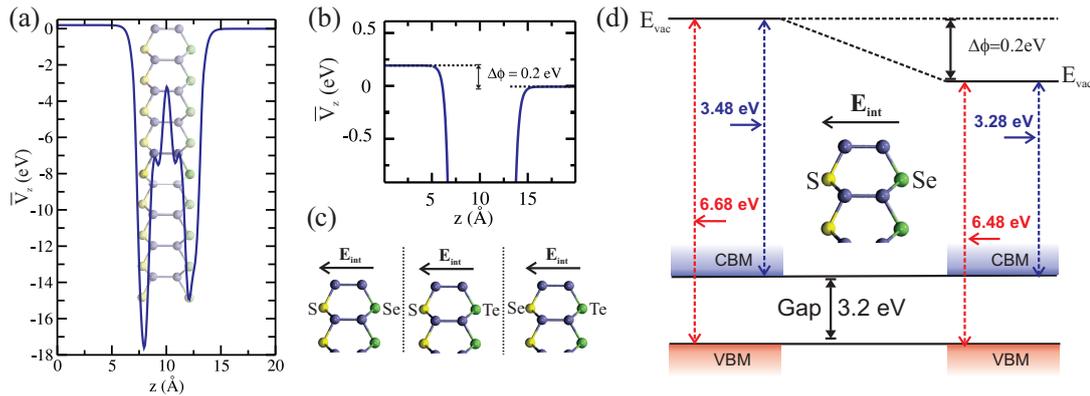


**Figura 5.21:** (a) A estrutura de banda projetada nos orbitais para o  $\text{Ga}_2\text{SSe}$  no: átomo de Ga - painel esquerdo; átomo de S - painel central; átomo de Se - painel direito. (b) Estrutura de banda projetada nos orbitais para o  $\text{Ga}_2\text{SSe}$  no: orbital  $s$  - painel esquerdo; orbital  $p_{xy}$  - painel central; orbital  $p_z$  - painel direito. (c) Estrutura de banda projetada nos orbitais para o  $\text{Ga}_2\text{STe}$  no: átomo de Ga - painel esquerdo; átomo de S - painel central; átomo de Te - painel direito. (d) Estrutura de banda projetada nos orbitais para o  $\text{Ga}_2\text{STe}$  no: orbital  $s$  - painel esquerdo; orbital  $p_{xy}$  - painel central; orbital  $p_z$  - painel direito.

Uma característica fundamental apresentada por esses sistemas Janus, é que a simetria de espelho é quebrada devido à composição diferente dos calcogênios em ambos os lados da camada, e junto com a eletronegatividade diferente dos calcogênios, há um gradiente de potencial normal ao plano basal do sistema, que leva a um campo elétrico intrínseco

perpendicular  $\mathbf{E}_{\text{int}}$ , cuja direção segue a diferença na eletronegatividade, do menor para o maior, como mostrado na figura 5.22c. Na figura 5.22a apresentamos a média planar do potencial eletrostático, junto com a direção do plano perpendicular,  $\hat{z}$ .

Ao comparar o nível de energia do vácuo em ambos os lados, pode-se notar uma assimetria, apresentada em mais detalhes na figura 5.22b, onde para o material  $\text{Ga}_2\text{SSe}$ , a esquerda e a direita as regiões do vácuo são diferentes em cerca de  $\Delta\phi = 0,2 \text{ eV}$  em energia. Uma vez que se conhece a energia do vácuo e a energia correspondente do máximo da banda de valência e do mínimo da banda de condução, pode-se obter a energia de ionização (IE) e a afinidade eletrônica (EA), adequadamente. Nestes materiais, devido à existência de um campo elétrico interno intrínseco (dipolo), possui valores de IE e EA dependentes de cada lado (por  $\Delta\phi$ ).



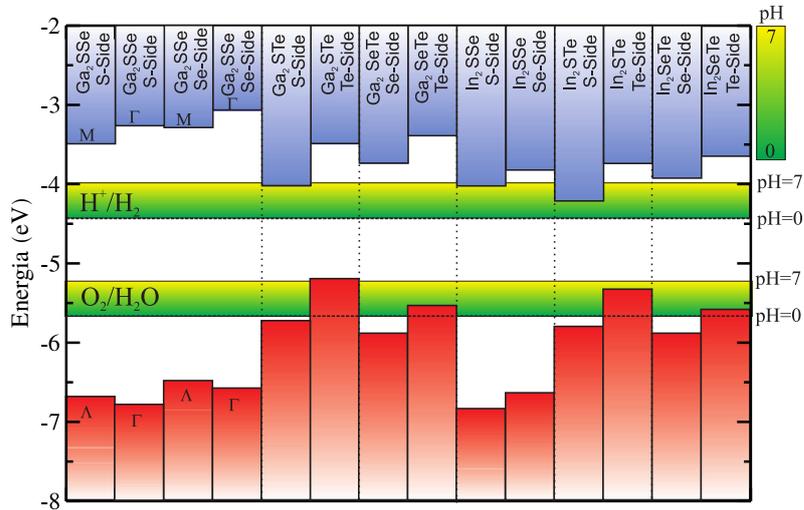
**Figura 5.22:** (a) Energia potencial média para o  $\text{Ga}_2\text{SSe}$  ao longo da direção perpendicular. (b) Detalhe da diferença entre os dois níveis diferentes de energia do vácuo. (c) A direção do campo elétrico presente devido à diferença de potencial entre os diferentes lados do material. (d) Ilustração esquemática dos deslocamentos de banda do Janus  $\text{Ga}_2\text{SSe}$ , apresentando os valores do CBM e VBM alinhados com os diferentes níveis de vácuo do sistema.

Na tabela 5.8 apresentamos os resultados de  $\Delta\phi$ . De fato, os maiores valores de  $\Delta\phi$  são para as composições com S e Te. Isso ocorre devido à maior diferença de eletronegatividade envolvendo esses átomos, independentemente do átomo metálico. Essa diferença leva a um comportamento diferente na estrutura eletrônica.

**Tabela 5.8:** Diferença entre os potenciais de vácuo para as monocamadas de Janus  $\text{M}_2\text{XY}$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ;  $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Todos os valores são dados em eV.

Sistemas	$\text{Ga}_2\text{SSe}$	$\text{Ga}_2\text{STe}$	$\text{Ga}_2\text{SeTe}$	$\text{In}_2\text{SSe}$	$\text{In}_2\text{STe}$	$\text{In}_2\text{SeTe}$
$\Delta\phi$	0,20	0,53	0,35	0,20	0,47	0,3

Na figura 5.23 exibimos os *band edges* para todos os materiais Janus estudados. Todos os sistemas, exceto Ga<sub>2</sub>SSe, são materiais de *band gap* direto. É importante notar que todos os materiais preenchem as condições para serem um bom material fotocatalisador. Outro ponto importante é que esses materiais também funcionam para toda a faixa de pH, conforme indicado pelas regiões verde-amarela para os potenciais de redução e oxidação. Finalmente, o campo elétrico interno intrínseco do material Janus poderia melhorar a dissociação do excíton. Como apontado por Ji *et al.* [171], o campo elétrico intrínseco dos materiais Janus pode servir como um impulsionador para quebrar um par de excítons, fazendo com que os portadores de carga vão para o direção oposta do material, garantindo alta eficiência na reação fotocatalítica.



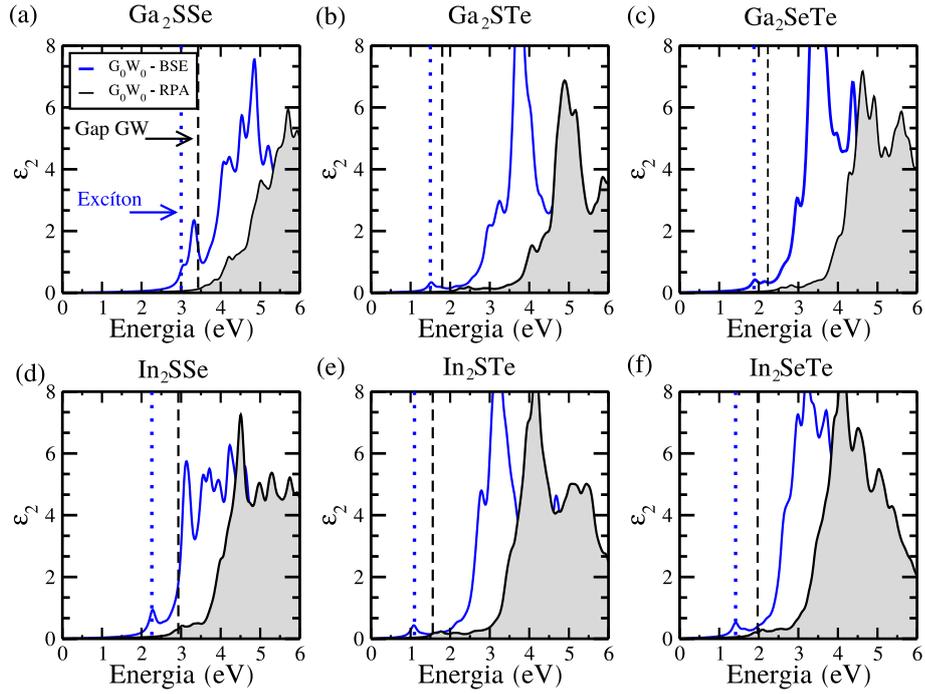
**Figura 5.23:** *Band edges* para todos os materiais Janus considerados neste trabalho. Estes são apresentados alinhados em relação às duas faces dos materiais, conforme indicado. Também apresenta o potencial de redução/oxidação da água (linhas horizontais pontilhadas).

### 5.5.3 Propriedades Ópticas

Além de suas propriedades eletrônicas, um material bidimensional também deve apresentar algumas propriedades ópticas importantes para ser um bom material fotocatalítico, conforme apontado por Singh *et al.* [172]. O sistema deve ser um bom absorvedor de luz solar, principalmente na faixa de luz visível, onde cerca de 40% da energia solar está concentrada e o excíton  $E_b$  deve ser pequeno. A função de absorção óptica é dada pela parte imaginária da função dielétrica.

Na figura 5.24 apresentamos a função dielétrica complexa para todos os materiais Ja-

nus considerados neste trabalho. A abordagem GW+BSE foi empregada para prever a absorção e a natureza excitônica das monocamadas  $M_2XY$  consideradas neste trabalho. Os excítons  $E_b$  são apresentados na figura 5.24. Pode-se observar que os valores dos excítons  $E_b$  variam de 0,30 eV a 0,68 eV, que são menores que outros materiais bidimensionais [172]. Os valores para os excítons  $E_b$  para todas as composições estão resumidos na tabela 5.9.



**Figura 5.24:** Parte imaginária da função dielétrica calculada com GW+RPA e GW + BSE para: (a)  $\text{Ga}_2\text{SSe}$ ; (b)  $\text{Ga}_2\text{STe}$ ; (c)  $\text{Ga}_2\text{SeTe}$ ; (d)  $\text{In}_2\text{SSe}$ ; (e)  $\text{In}_2\text{STe}$ ; (f)  $\text{In}_2\text{SeTe}$ . As linhas pretas tracejadas indicam os *band gaps* de quasipartícula calculado com GW. As linhas pontilhadas azuis representam o primeiro excíton brilhante.

Um ponto importante a observar é que os excítons  $E_b$  segue um comportamento oposto ao do campo elétrico intrínseco, onde se compara os valores dos excítons  $E_b$  na tabela 5.9 aos valores da diferença de potencial apresentada na tabela 5.8, pode-se concluir que para diferenças de potencial maiores o excíton  $E_b$  é menor. Esse comportamento também está presente em monocamadas Janus de dicalcogenetos de metais de transição [173]. Este efeito é atribuído ao campo elétrico interno no material Janus 2D. Esses pequenos valores de  $E_b$ , juntamente com a separação elétron-buraco devido ao campo interno do material, mostram que esses materiais são ideais para fotocatalise.

**Tabela 5.9:** Energias de ligação de excíton para as monocamadas de Janus  $M_2XY$  ( $M = \text{Ga, In}$ ;  $X, Y = \text{S, Se, Te}$ ). Todos os valores são dados em eV.

Sistema	Ga <sub>2</sub> SSe	Ga <sub>2</sub> STe	Ga <sub>2</sub> SeTe	In <sub>2</sub> SSe	In <sub>2</sub> STe	In <sub>2</sub> SeTe
$E_b$	0,43	0,30	0,35	0,68	0,47	0,56

## 5.6 Conclusões - Calcogenetos Metálicos

Em resumo, investigamos as propriedades estruturais e eletrônicas dos *bulks* dos calcogenetos metálicos, e obtivemos ótimos parâmetros de rede comparados com a literatura, em que o parâmetro de rede aumenta com o aumento do raio atômico. A estrutura de bandas do GaX apresenta *band gaps* indiretos enquanto que para o InX, os sistemas de InTe são semicondutor de *gap* indireto e os outros são semicondutores de *gap* direto.

Assim como sua fase *bulk* os cristais 2D foram sistematicamente estudados. Estes apresentam parâmetros de rede próximos de seus respectivos *bulks* e não mostram variação apreciável com o aumento do número de camadas e/ou o politipo. O aumento da constante de rede segue o aumento do número atômico. Podemos observar que o *band gap* é monotonicamente decrescente com o aumento do número de camadas e com o aumento do raio atômico do composto e quase invariável em função do politipo. Todos os compostos MX 2D apresentam *band gap* indireto. Olhando para estrutura de bandas projetadas vemos que a CBM é majoritariamente composta por orbitais s do metal e a VBM são orbitais  $p_z$  hibridizados do metal com o calcogênio.

Todos os sistemas 2D são mecanicamente estáveis e o Janus apresenta a mesma estrutura de seus precursores (GaS, GaSe, GaTe, InS, InSe e InTe). Apesar de apresentarem a mesma estrutura, suas propriedades eletrônicas são distintas, principalmente devido à diferença de eletronegatividade dos calcogênios nas diferentes faces dos materiais. Exceto para o sistema Ga<sub>2</sub>SSe, todos os outros são materiais de *band gap* direto. Os pequenos valores das energias de ligação de excitons apresentados pelas monocamadas de Janus, juntamente com a separação elétron-buraco devido ao campo interno do material, mostram que esses materiais são promissores para fotocatalise.

Por fim, estudamos três heteroestruturas, GaSeInS, GaSGaSe e GaTeInSe. Verifica-

mos, com a dispersão de fônons, que todas heteroestruturas são dinamicamente estáveis. Analisamos a estrutura de bandas e descobrimos que todas possuem o *band gap* indireto e que para os sistemas GaSeInS e GaTeInSe possuem um alinhamento de banda do tipo II, e não foi possível determinar o alinhamento para o sistema GaSGaSe devido as muitas hibridizações dos orbitais.

# Apêndice A

## Teoremas de Hohenberg-Kohn

### A.1 Definições

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

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

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

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

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

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

Pelo teorema variacional [77], vemos que

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

## A.2 Prova do Teorema 1

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

Para prová-lo faremos igual o artigo sugere [89], *reductio ad absurdum*<sup>1</sup>.

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

Esquemáticamente, temos

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

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

Segundo o princípio variacional devemos ter

---

<sup>1</sup>*Reductio ad absurdum* em uma tradução livre seria redução ao absurdo.

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

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

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

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

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

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

### A.3 Prova do Teorema 2

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

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

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

também o são. Podemos então definir

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

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

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

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

usando a Eq. (A.2) ficamos com

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

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

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

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

Sabemos que para um sistema de  $N$  partículas, a energia do funcional de  $\psi$  é

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

e tem um mínimo no estado fundamental correto  $\psi_0$ , relativo às variações arbitrárias de  $\psi$ . Em particular, seja  $\psi$  o estado fundamental associado a um diferente potencial externo  $V'$ . Então, pelas equações (A.10) e (A.7)

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

de modo análogo, para  $\psi_0$  temos

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

Portanto,

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

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

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

# Apêndice B

## Funcionais de Troca e Correlação

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

### B.1 Aproximação da Densidade Local

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

A energia de troca e correlação na LDA, proposta por Kohn and Sham [90], pode ser escrita como uma média da densidade de energia  $\epsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r}))$  de um gás de elétrons com densidade  $\rho(\mathbf{r})$

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

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

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

a divisão é uma questão de conveniência. A densidade de energia de troca  $\epsilon_{\text{X}}[\rho]$ , é dada exatamente por [79]

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

em que

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

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

Os resultados mais precisos são baseados em simulações quânticas de *Monte Carlo* realizadas por Ceperley e Alder [174]. Essa correlação do funcional é exata dentro da precisão numérica, e foi parametrizada por Perdew e Zunger [175] para um gás de elétrons homogêneo com *spin* polarizado (P) e *spin* não polarizado (U)

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

Para  $r_s \leq 1$  a Eq. (B.5) decorre da aproximação de fase aleatória, e foi calculada por Gell-Mann e Brueckner [176]. Isso é válido no limite de sistemas eletrônicos muito densos, e corrige os valores dos coeficientes principais:  $A^U = 0,0311$ ,  $B^U = -0,048$ . A utilização de relações de escala [79] permite-nos também obter os valores para o gás totalmente polarizado:  $A^P = 0,01555$ ,  $B^P = -0,0269$ . Os coeficientes restantes tem sido ajustados com os resultados quânticos de Monte Carlo de Ceperley e Alder:  $C^U = 0,002$ ,  $D^U = -0,0116$  e  $C^P = 0,0007$ ,  $D^P = -0,0048$ .

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

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

Curiosamente, a segunda derivada da acima  $\epsilon_C(\rho(\mathbf{r}))$  é descontínua em  $r_s = 1$ . Isso pode causar alguns problemas quando se lida com sistemas muito densos, de alta pressão como plasmas [79].

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

Expressando isto matematicamente, escrevemos a *exchange-correlation hole* (não local) da seguinte forma [79]

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

sendo  $\tilde{g}^h[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \rho(\mathbf{r})]$  a função de correlação de pares [177] do gás homogêneo. Esta depende somente da distância entre  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r}'$ , e deve ser avaliada para a densidade  $\rho$  que assume localmente o valor  $\rho(\mathbf{r})$ . Com estas definições a energia de troca e correlação pode ser escrita como a média de uma densidade de energia  $\tilde{\epsilon}_{XC}^{\text{LDA}}[\rho]$  [79]

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

ponderada com a densidade eletrônica do sistema dependente do espaço. A expressão para a densidade de energia de troca e correlação em termos da *exchange-correlation hole* é [79]

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

---

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

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

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

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

## B.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Para resolver o problema de falta de homogeneidade na densidade eletrônica, o caminho natural é realizar uma expansão da densidade em termos do gradiente e derivadas de ordem superior. Em geral, a energia de troca e correlação pode ser escrita da seguinte forma [79]

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

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

A expansão do gradiente até segunda ordem corresponde a uma expressão do tipo [79]

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

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

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

é perturbada com as divergências [176]. O maior erro dessa aproximação, na verdade, decorre da contribuição do gradiente para o termo de correlação. Desde que o problema do termo de correlação possa ser corrigido, de algum modo, tal como o método de corte do espaço real de Langreth e Meh [178], o maior problema continua sendo a energia de troca.

Em 1996, os pesquisadores John P. Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof (PBE), propuseram um funcional de troca e correlação que satisfaz as propriedades e os limites formais, sacrificando apenas aquelas que se consideram energeticamente menos importantes [79]. Na aproximação de PBE a energia de troca e correlação é separada em dois termos  $E_{\text{xc}} = E_{\text{x}} + E_{\text{c}}$ . O ponto de partida desta foi escrever a energia de correlação como [179]

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

na qual  $\epsilon_{\text{c}}^{\text{unif}}(r_s, \zeta)$  é a densidade de energia de correlação para um gás de elétrons homogêneo e interagente,  $r_s$  é o raio de Wigner-Seitz dado pela Eq. B.4,  $\zeta$  é a polarização relativa de *spin* e  $t = |\nabla\rho|/2\phi k_s \rho$  é uma densidade de gradiente adimensional [179]. Aqui

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

é um fator de escala de *spin* e

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

é o número de onda de blindagem de Thomas-Fermi, com o vetor de onda de Fermi  $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ . A contribuição do gradiente  $H$  deve ser construído de tal forma que satisfaça as seguintes condições [179]: (i) no limite de variação lenta ( $t \rightarrow 0$ ),  $H$  é dado pela expansão do gradiente até segunda ordem; (ii) no limite de uma variação rápida ( $t \rightarrow \infty$ ), ( $H \rightarrow -\epsilon_{\text{c}}^{\text{unif}}$ ), fazendo a correlação desaparecer; (iii) sob uma escala uniforme para o limite de alta densidade ( $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \lambda^3\rho(\lambda\mathbf{r})$  e  $\lambda \rightarrow \infty$ , por isso  $r_s \rightarrow 0$  quando  $\lambda^{-1}$  e  $t \rightarrow \infty$  quando  $\lambda^{1/2}$ ), a energia de correlação deve ser escalável para uma constante. Uma

função que satisfaz estas três condições é

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

onde

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

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

A energia de troca foi escrita para atender a outras quatro condições [179]: (iv) deve satisfazer a condição de escala uniforme juntamente com a condição (iii),  $E_{\text{x}}$  deve ser escalável como  $\lambda$ . Assim, para  $\zeta = 0$  em todo lugar, devemos ter

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

em que

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

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

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

com  $\mu = \beta\pi^2/3 \simeq 0,21951$  sendo o coeficiente de gradiente efetivo para troca; (vii) deve satisfazer o limite de Lieb-Oxford. Uma função  $F_{\text{x}}(s)$  que atende as condições (vi) e (vii) é [179]

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

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

## B.3 Funcional Híbrido

Utilizar um funcional de energia XC obtida por meio da LDA ou GGA fornece bons resultados, a depender do sistema, para muitas propriedades. Todavia não sana algumas divergências com os dados experimentais, por exemplo, subestimam os valores dos *band gap* [77].

Sabe-se que a teoria de Hartree-Fock (HF) fornece uma descrição acurada de átomos e íons individuais, pois leva em conta explicitamente a autointeração, considerando o termo de troca exatamente. No entanto, a teoria de HF está limitada a sistemas atômicos, pois os efeitos de correlação não estão incluídos e são importantes para grandes moléculas e sólidos, de modo que a ligação química não seja descrita com precisão [180], além de ser um método de alto custo computacional.

Visto que os efeitos de correlação são capturados bem dentro dos funcionais  $E_{\text{XC}}$ , A. D. Becke formulou uma proposta para a mistura do funcional XC (originalmente com a LDA) com energia de troca de HF via conexão adiabática [180]. O método da conexão adiabática, conecta, como o próprio nome já diz, adiabaticamente, o sistema de  $N$  elétrons que interagem ( $\lambda = 1$ ) ao sistema de  $N$  elétrons que não interagem ( $\lambda = 0$ ), de forma que a densidade eletrônica permanece igual à densidade exata para qualquer valor intermediário  $0 \leq \lambda \leq 1$  [91]. Assim, a energia de XC é escrita como [180]

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

em que  $E_{\text{XC},\lambda}[\rho]$  contém todos os efeitos de troca e correlação para um valor particular de  $\lambda$ , e  $\lambda$  determina a força da interação elétron-elétron. A forma mais simples de resolver a Eq. (B.16) consiste em considerar o funcional linear em relação a  $\lambda$ . O ponto de partida para a descrição do funcional híbrido que será utilizado neste trabalho foi o funcional de J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof (os mesmos autores do funcional GGA-PBE), conhecido como PBE0 e dado por [181]

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

em que  $n$  é um número inteiro e este prevê a quantidade ideal de troca exata a ser combinada com uma aproximação do funcional da densidade (DFA<sup>2</sup>), *i.e.* LDA ou GGA. Para encontrar-se o melhor  $n$  os autores empregaram a teoria de perturbação. Segundo eles, para a maioria das moléculas  $n = 4$  seria o melhor valor [181]. Fazendo  $a = 1/n$  e  $E_{\text{XC}}^{\text{DFA}} = E_{\text{X}}^{\text{DFA}} + E_{\text{C}}^{\text{DFA}}$  na Eq. (B.17) obtemos

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

Motivados pelo trabalho de PBE [181], os pesquisadores J. Heyd, G. E. Scuseria e M. Ernzerhof (HSE), publicaram um artigo em 2003 [182] propondo um funcional híbrido, que realiza a mistura do termo de troca exata apenas para interações de curto alcance em ambas teorias, HF e DFT. Isso permite que o buraco de troca se deslocalize entre os vizinhos próximos de um ponto de referência, mas não além.

A partir da Eq. (B.18), usando a aproximação do gradiente generalizado de PBE [179] para DFA, eles reescreveram os termos de energia de troca, dividindo estes em componetes de curto (SR) e longo (LR) alcance<sup>3</sup>

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

sendo  $E_{\text{X}}^{\text{HF,SR}}$ ,  $E_{\text{X}}^{\text{PBE,SR}}$ , respectivamente, as componentes de curto alcance para a energia de troca na aproximação de HF e PBE,  $E_{\text{X}}^{\text{HF,LR}}$  e  $E_{\text{X}}^{\text{PBE,LR}}$  são as mesmas quantidade para a componente de longo alcancee por último  $E_{\text{C}}^{\text{PBE}}$  é a energia de correlação na aproximação PBE. Aqui  $\omega$  é um parâmetro ajustável, chamado de parâmetro de blindagem, que rege a extensão das interações de curto e longo alcance. Os termos de longo alcance  $E_{\text{X}}^{\text{HF,LR}}$  e  $E_{\text{X}}^{\text{PBE,LR}}$  podem ser negligenciados [182], com isso, a Eq. (B.19) torna-se

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

Na proposta original de HSE foi utilizado dois parâmetros de bindadem [183], a saber,

<sup>2</sup>Sigla referente ao termo em inglês: *density function approximation*.

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

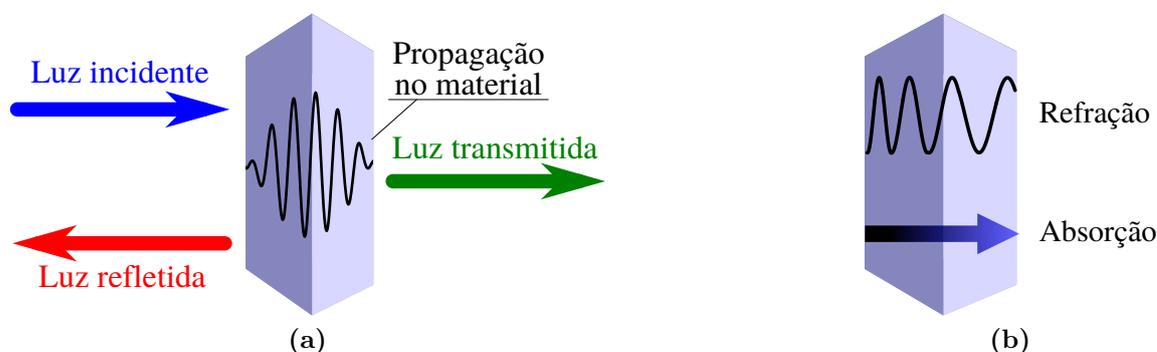
$\omega \simeq 0,106 \text{ bohr}^{-1}$  para a parte de HF e  $\omega \simeq 0,189 \text{ bohr}^{-1}$  para os termos PBE.

Em 2006, foi apresentada uma nova versão do funcional HSE [184], intitulada de HSE06, na qual o parâmetro  $\omega$  foi otimizado para obter-se os melhores resultados. Utilizando o HSE06 com os parâmetros  $a = 0,25$  e  $\omega = 0,11 \text{ bohr}^{-1}$  mostrou-se melhor do que o HSE03 na obtenção dos potenciais de ionização e afinidade eletrônica como também para a entalpia de formação, mantendo a boa precisão para constantes de rede e *gap* de energia em sólidos. A aproximação HSE06 será a abordagem utilizada em todos os cálculos desta dissertação. Esta abordagem mostra-se efetiva também nos cálculos das propriedades estruturais, que quando associadas com as aproximações de van der Waals, apresentam resultados muito próximo do experimental.

# Apêndice C

## Propriedades Ópticas

A luz interage com a matéria de muitas maneiras diferentes. As várias propriedades ópticas observadas em materiais de estado sólido podem ser classificadas em um pequeno número de fenômenos gerais. O grupo mais simples, a saber, *reflexão*, *propagação* e *transmissão*, está ilustrado na figura C.1(a). Os fenômenos que podem ocorrer enquanto a luz se propaga em um meio óptico são ilustrados esquematicamente na figura C.1(b).



**Figura C.1:** (a) Reflexão, propagação e transmissão de um feixe de luz incidente em um meio óptico. (b) Alguns fenômenos que podem ocorrer quando um feixe de luz se propagam em um meio óptico. A refração provoca uma redução na velocidade da onda, enquanto a absorção causa atenuação.

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

relacionada à absorção, pois apenas a luz não absorvida será transmitida. A absorção seletiva é responsável pela coloração de muitos materiais ópticos [185].

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

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{C.1})$$

onde a parte imaginária é dada por [130]:

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

sendo  $\Omega$  o volume da célula primitiva,  $\mathbf{q}$  representa o vetor Bloch da onda incidente,  $W_{\mathbf{k}}$  são os pesos dos pontos  $k$ , definidos de forma que a soma é 1 e o fator 2 antes dos pesos explica o fato de que consideramos um sistema de *spins* degenerado. Ainda temos os subíndice  $c$  e  $\nu$  que estão associados as bandas de condução e valência, respectivamente, e  $u_{c\mathbf{k}}$  é a parte periódica dos orbitais no ponto  $\mathbf{k}$ . Os vetores  $\mathbf{e}_{\alpha}$  são vetores unitários para as três direções cartesianas. No cálculo de  $\varepsilon_2(\omega)$ , é possível restringir os vetores  $\mathbf{k}$  à fatia irredutível da zona de Brillouin do grupo de simetria do cristal, se a matriz final for simetrizada aplicando o grupo de simetria do cristal. A parte real do tensor dielétrico  $\varepsilon_1$  é finalmente obtida pela transformação usual de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\varepsilon_2(\omega')\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{C.3})$$

onde P indica que tomamos parte principal da integral.

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

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

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

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

### C.0.1 Regras de Seleção

O elemento de matriz dipolo elétrico pode ser facilmente avaliado para átomos simples com funções de onda conhecidas. Isso leva à noção de regras de seleção dipolo elétrico [186]. Estas são regras sobre os números quânticos dos estados inicial e final. Se os estados não satisfizerem as regras de seleção, então a taxa de transição dipolo elétrico será zero.

As transições que obedecem às regras de seleção dipolo elétrico são chamadas *transições permitidas*, enquanto as que não obedecem são chamadas *transições proibidas* [185]. As regras de seleção dipolo elétrico para um único elétron em um sistema hidrogenoide com os números quânticos  $l$  (orbital),  $m$  (magnético),  $s$  (*spin*) e  $m_s$  estão resumidos na tabela C.1.

As origem dessas regras são as seguintes [185]: (i) A regra de mudança de paridade decorre do fato de que o operador dipolo-elétrico é proporcional a  $\mathbf{r}$ , o que é uma função ímpar. (ii) A regra para  $\Delta l$  surge das propriedades dos harmônicos esféricos e é consistente com a regra de paridade porque as funções da onda têm paridade  $(-1)^l$ . (iii) As regras em  $\Delta m$  podem ser compreendidas percebendo que  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$  são fótons polarizados circularmente que carregam um momento angular de  $+\hbar$  e  $-\hbar$ , respectivamente, ao longo do eixo  $z$ , e, portanto,  $m$  deve mudar por uma unidade para conservar o momento angular. Para a luz polarizada linearmente ao longo do eixo  $z$ , os fótons não possuem nenhuma

**Tabela C.1:** Regras de seleção dipolo elétrico para elétrons individuais. O eixo  $z$  geralmente é definido pela direção de um campo magnético ou elétrico estático aplicado. A regra em  $\Delta m$  para polarização circular aplica-se à absorção. O sinal é invertido para emissão.

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

componente  $z$  do momento, implicando em  $\Delta m = 0$ , enquanto que a luz polarizada  $x$  ou  $y$  pode ser considerada como uma combinação igual de fótons  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$ , resultando em  $\Delta m = \pm 1$ . (iv) As regras de seleção de *spin* seguem do fato de que o fóton não interage com o *spin* elétron e, portanto, os números quânticos de *spin* nunca mudam na transição.

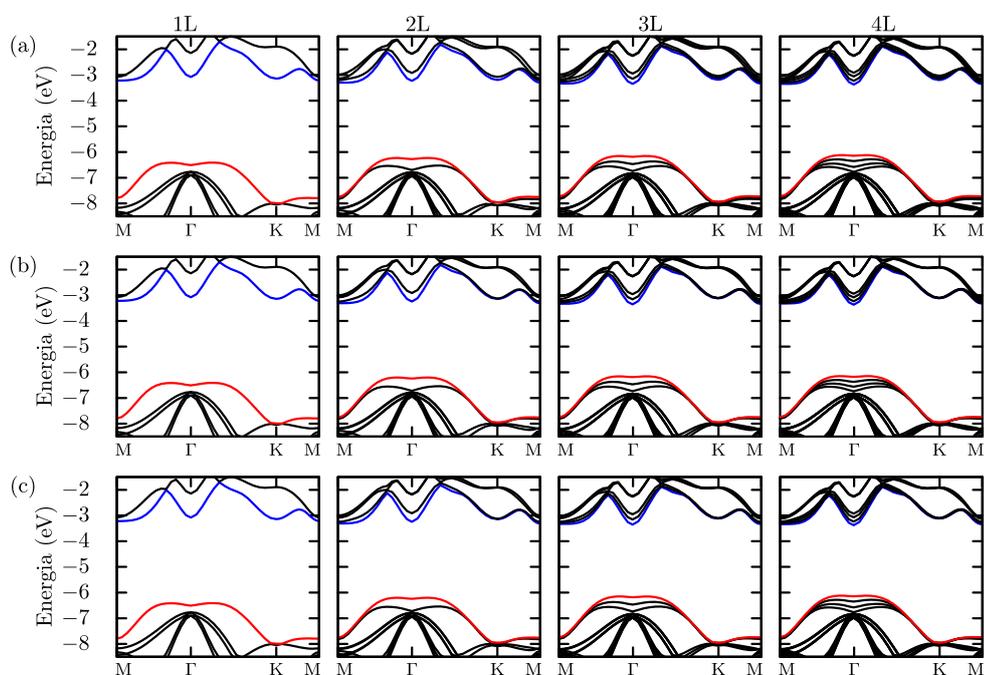
Essas regras de seleção podem ser generalizadas para átomos com muitos elétrons com números quânticos ( $L, S, J$ ) da seguinte maneira: (i) A paridade da função de onda deve mudar. (ii) Para a troca de elétrons  $\Delta l = \pm 1$ . (iii)  $\Delta L = 0, \pm 1$ , mas  $L = 0 \rightarrow 0$  é proibido.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

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

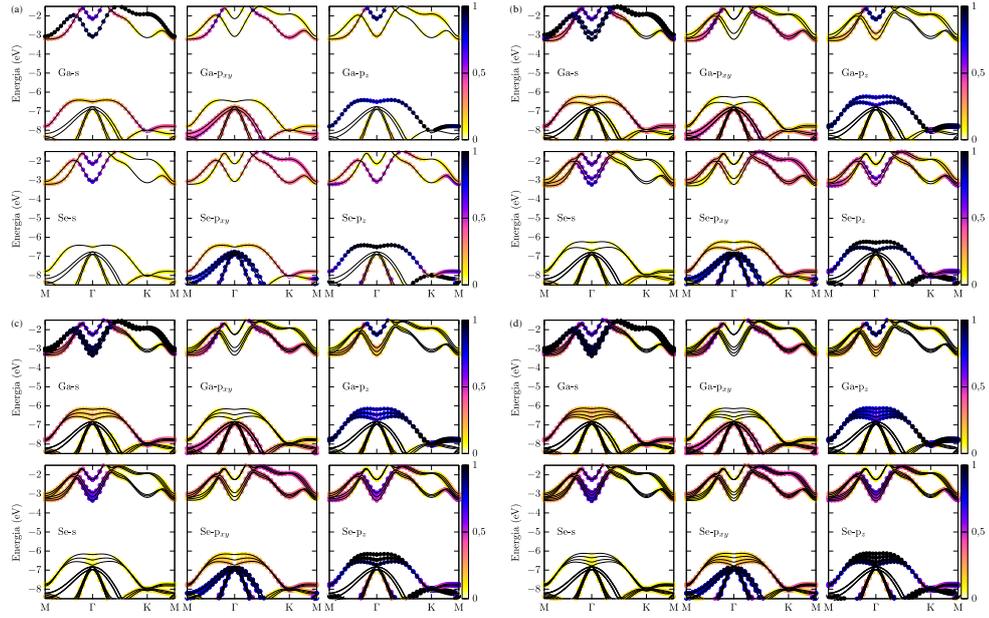
# Apêndice D

## Gráficos das Multicamadas de MX (M = Ga, In; X = S,Se,Te)

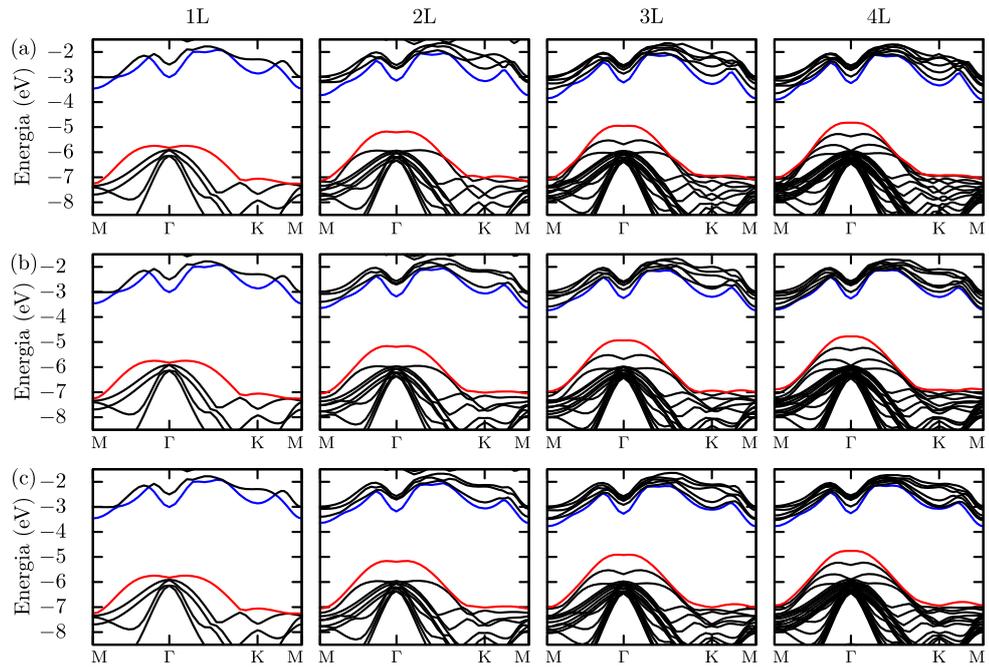
### D.1 Estrutura de bandas e projeção orbital para o GaX



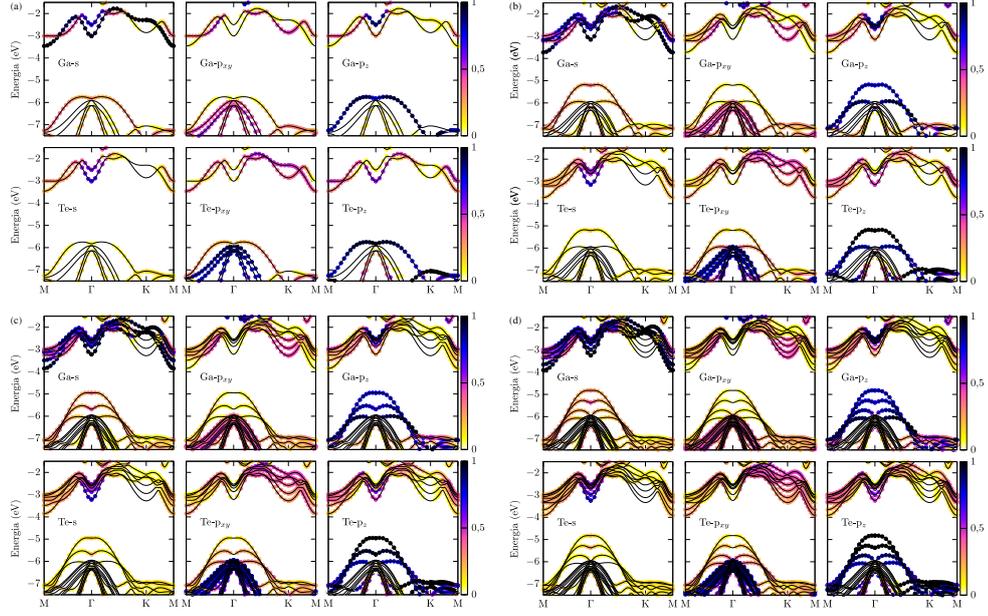
**Figura D.1:** Evolução das Estrutura de bandas, calculadas via DFT-HSE, em função do número de camadas para todos os politipos de GaSe. Na figura (a) temos o politipo  $\beta$ , em (b) o politipo  $\epsilon$  e por fim em (c) o politipo  $\gamma$ . O topo da banda de valência é mostrada em vermelho e o fundo da banda de condução é mostrada em azul. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.



**Figura D.2:** Estrutura de bandas para as multicamadas de GaSe projetada nos orbitais  $s$ ,  $p_{xy}$  e  $p_z$  de cada elemento, Ga e Se para: (a) monocamada; (b) bicamadas; (c) tricamadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

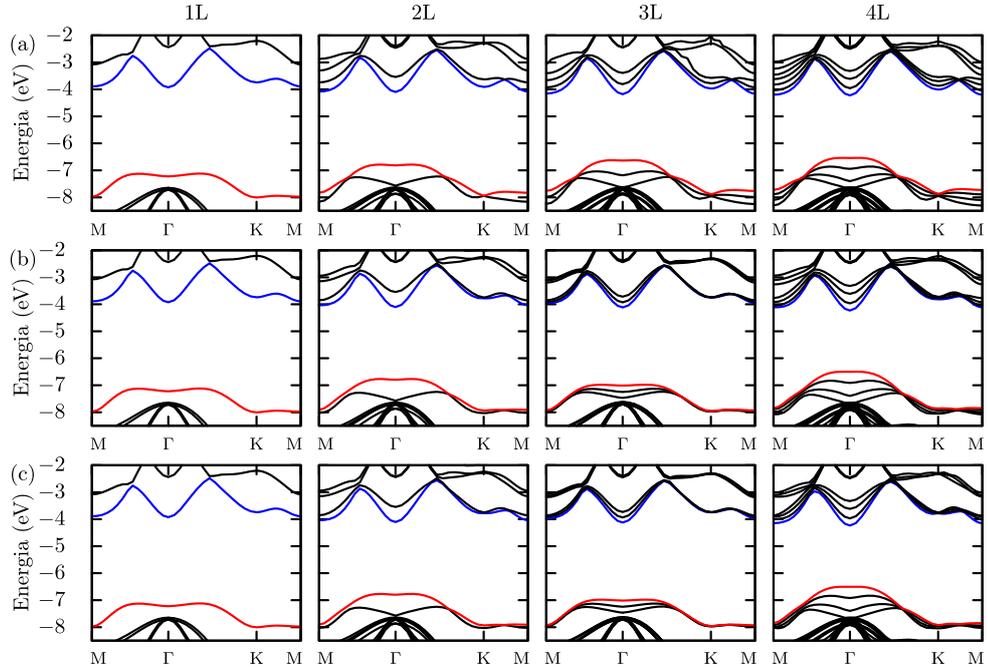


**Figura D.3:** Evolução das Estrutura de bandas, calculadas via DFT-HSE, em função do número de camadas para todos os politipos de GaTe. Na figura (a) temos o politipo  $\beta$ , em (b) o politipo  $\epsilon$  e por fim em (c) o politipo  $\gamma$ . O topo da banda de valência é mostrada em vermelho e o fundo da banda de condução é mostrada em azul. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

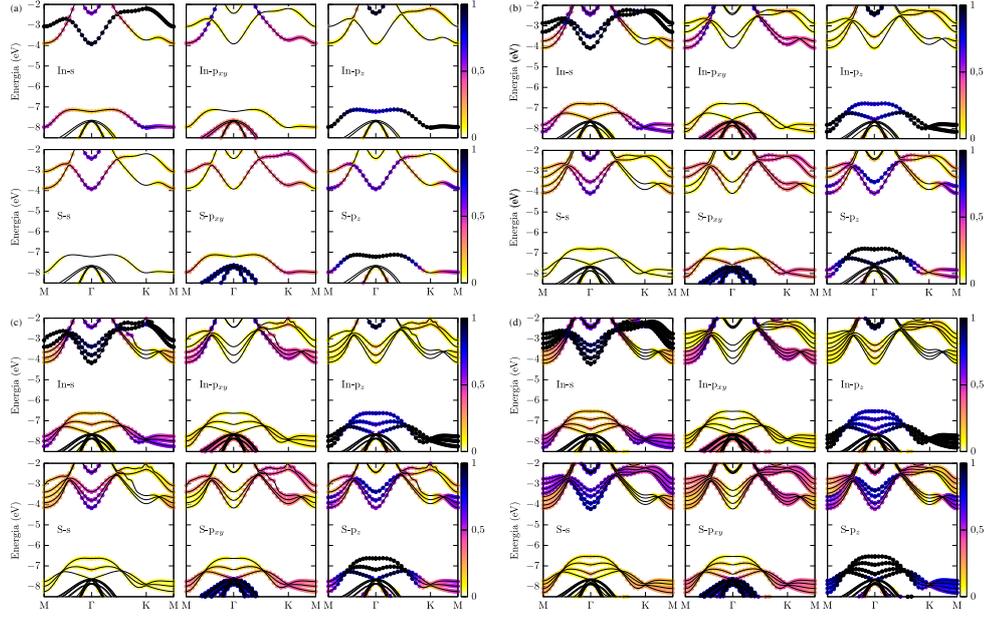


**Figura D.4:** Estrutura de bandas para as multicamadas de GaTe projetada nos orbitais  $s$ ,  $p_{xy}$  e  $p_z$  de cada elemento, Ga e Te para: (a) monocamada; (b) bicamadas; (c) tricamadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

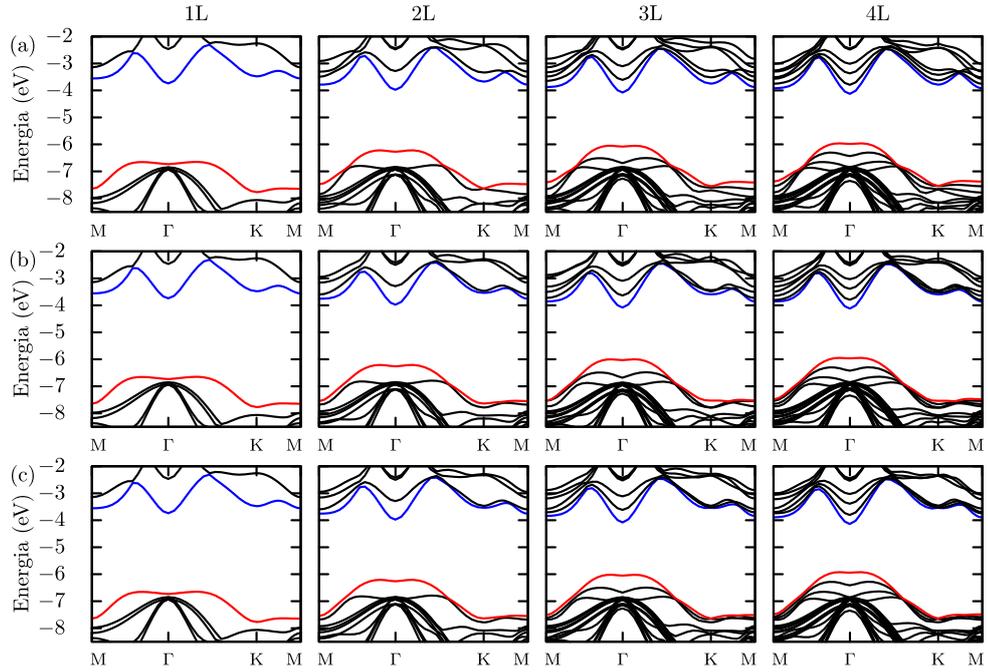
## D.2 Estrutura de bandas e projeção orbital para o InX



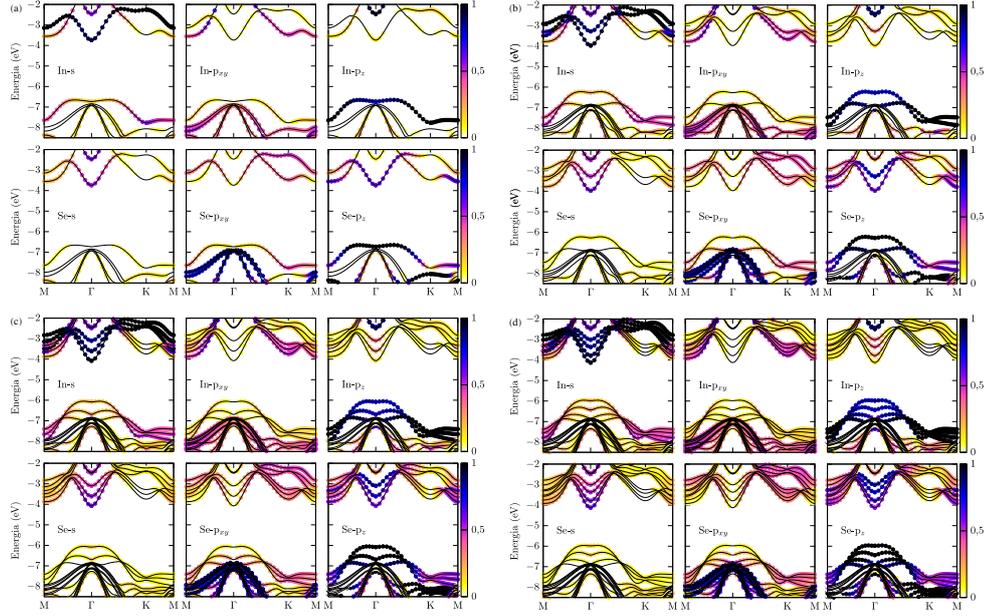
**Figura D.5:** Evolução das Estrutura de bandas, calculadas via DFT-HSE, em função do número de camadas para todos os politipos de InS. Na figura (a) temos o politipo  $\beta$ , em (b) o politipo  $\epsilon$  e por fim em (c) o politipo  $\gamma$ . O topo da banda de valência é mostrada em vermelho e o fundo da banda de condução é mostrada em azul. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.



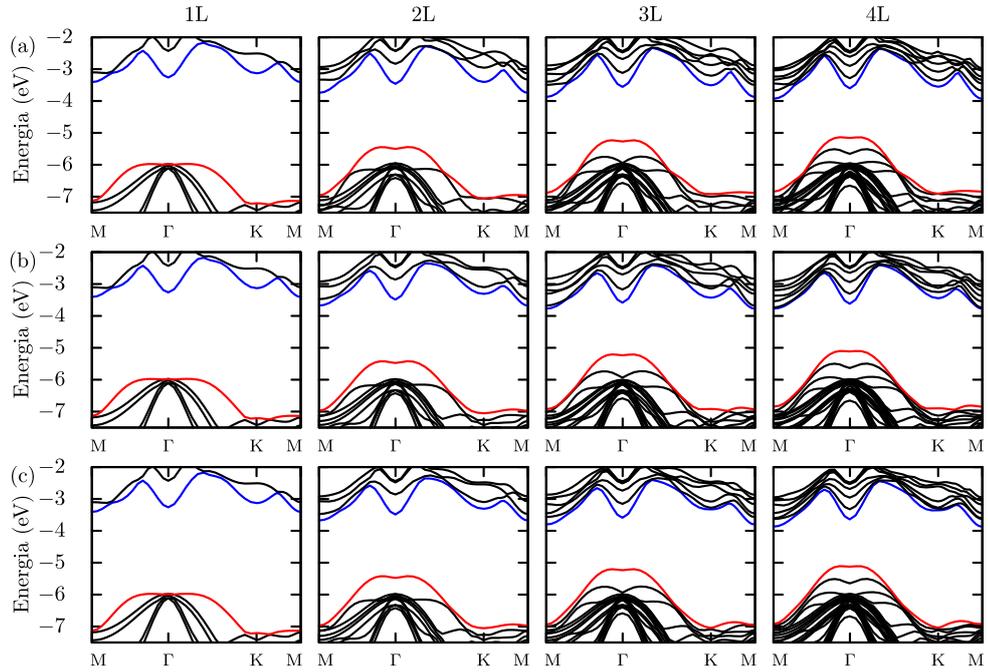
**Figura D.6:** Estrutura de bandas para as multicamadas de InS projetada nos orbitais  $s$ ,  $p_{xy}$  e  $p_z$  de cada elemento, In e S para: (a) monocamada; (b) bicamadas; (c) tricamadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.



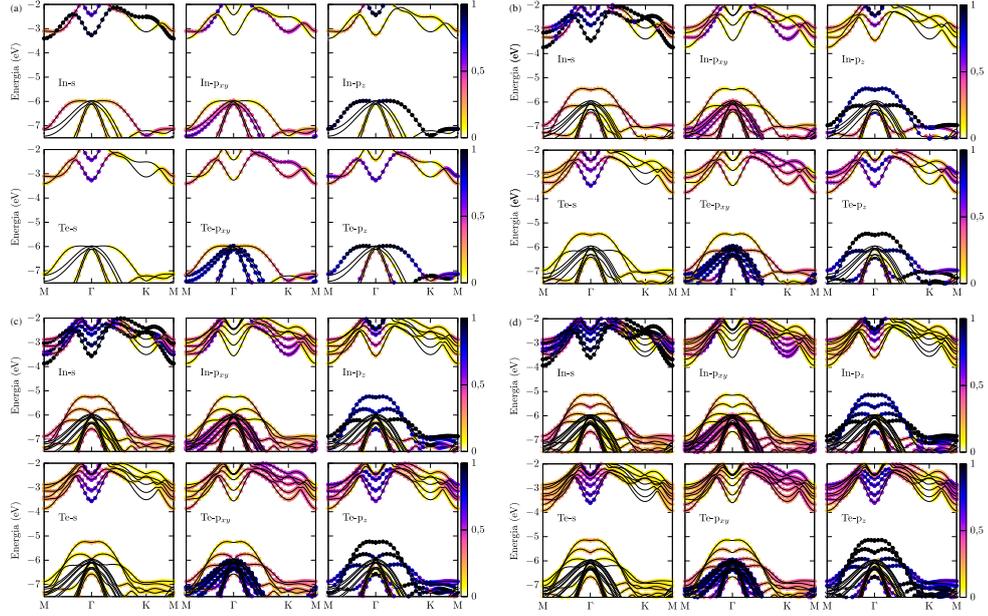
**Figura D.7:** Evolução das Estrutura de bandas, calculadas via DFT-HSE, em função do número de camadas para todos os politipos de InSe. Na figura (a) temos o politipo  $\beta$ , em (b) o politipo  $\epsilon$  e por fim em (c) o politipo  $\gamma$ . O topo da banda de valência é mostrada em vermelho e o fundo da banda de condução é mostrada em azul. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.



**Figura D.8:** Estrutura de bandas para as multicamadas de InSe projetada nos orbitais  $s$ ,  $p_{xy}$  e  $p_z$  de cada elemento, In e Se para: (a) monocamada; (b) bicamadas; (c) tricamadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

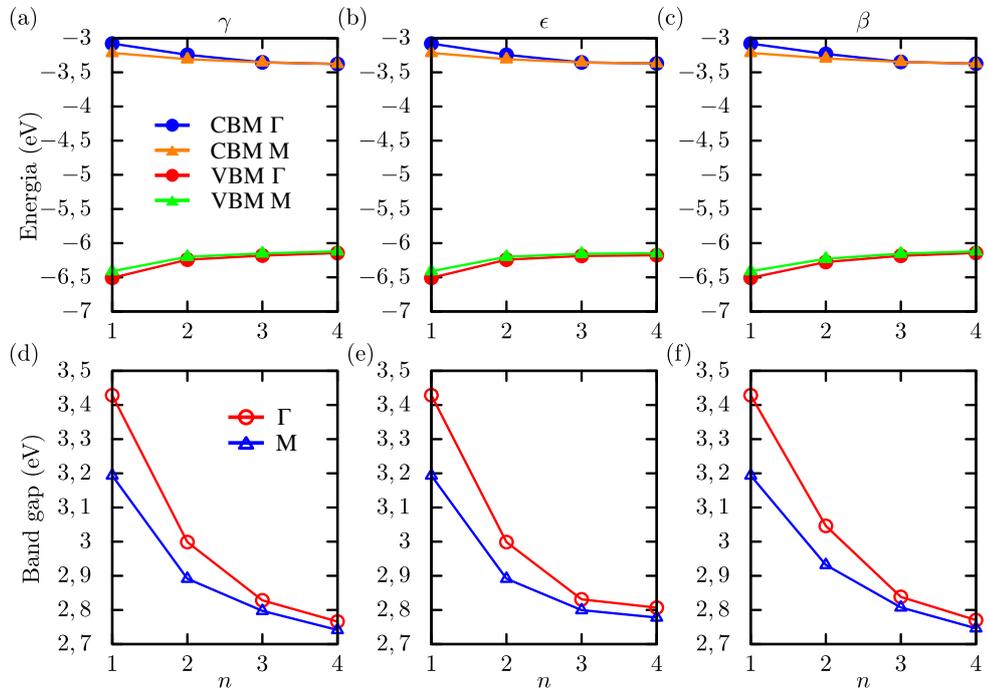


**Figura D.9:** Evolução das Estrutura de bandas, calculadas via DFT-HSE, em função do número de camadas para todos os politipos de InTe. Na figura (a) temos o politipo  $\beta$ , em (b) o politipo  $\epsilon$  e por fim em (c) o politipo  $\gamma$ . O topo da banda de valência é mostrada em vermelho e o fundo da banda de condução é mostrada em azul. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

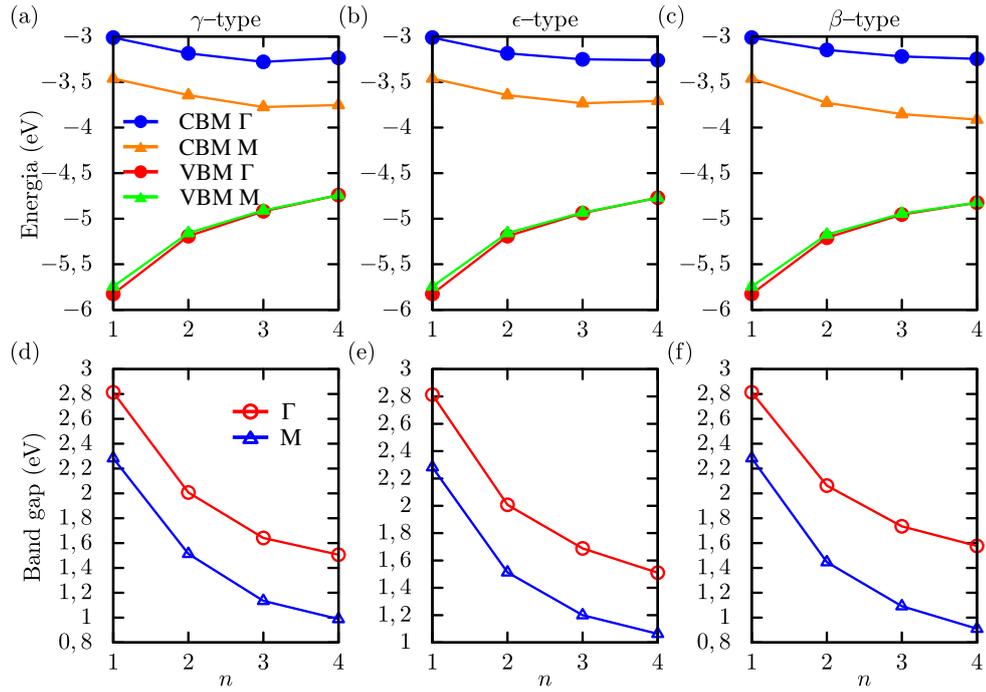


**Figura D.10:** Estrutura de bandas para as multicamadas de InTe projetada nos orbitais  $s$ ,  $p_{xy}$  e  $p_z$  de cada elemento, In e Te para: (a) monocamada; (b) bicamadas; (c) tricamadas; (d) 4 camadas. Todas as bandas foram alinhadas com seu nível de vácuo respectivo.

### D.3 Band edges e band gaps para o GaX

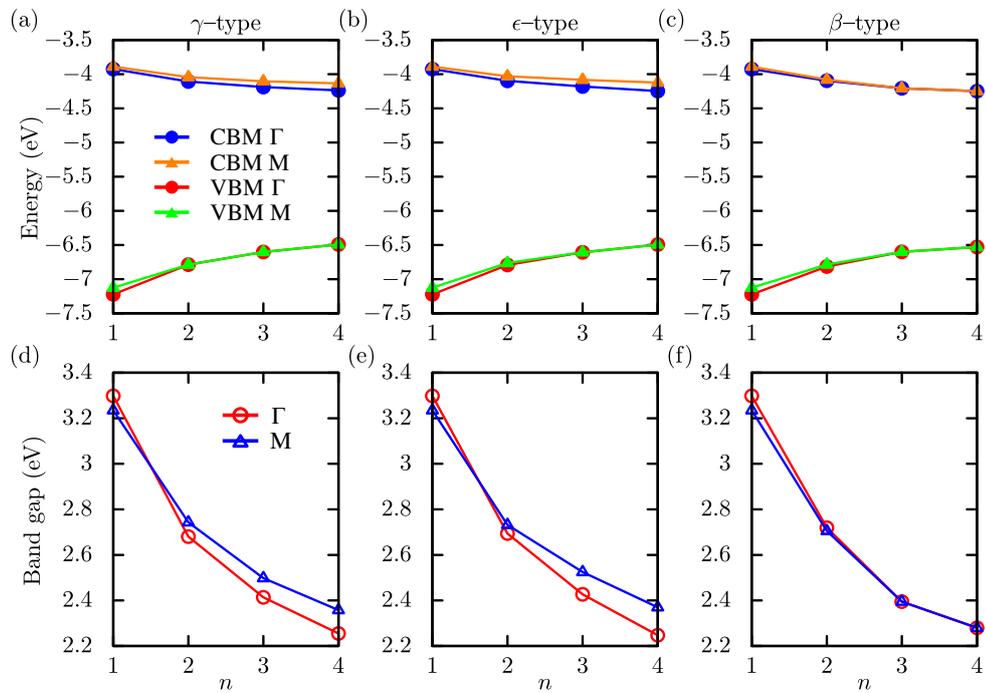


**Figura D.11:** Evolução da posição dos níveis de energia (*band edges*) do GaSe para (a) tipo  $\gamma$ , (b) tipo  $\epsilon$ , (c) tipo  $\beta$ . Evolução do *gap* de energia do do GaSe para (d) tipo  $\gamma$ , (e) tipo  $\epsilon$ , (f) tipo  $\beta$ .

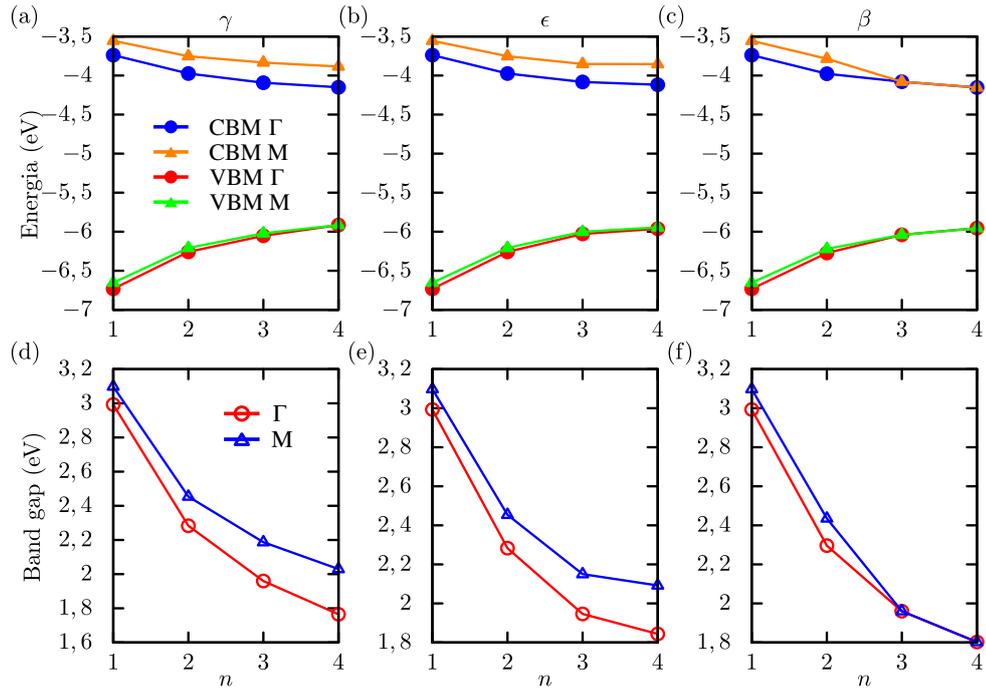


**Figura D.12:** Evolução da posição dos níveis de energia (*band edges*) do GaTe para (a) tipo  $\gamma$ , (b) tipo  $\epsilon$ , (c) tipo  $\beta$ . Evolução do *gap* de energia do GaTe para (d) tipo  $\gamma$ , (e) tipo  $\epsilon$ , (f) tipo  $\beta$ .

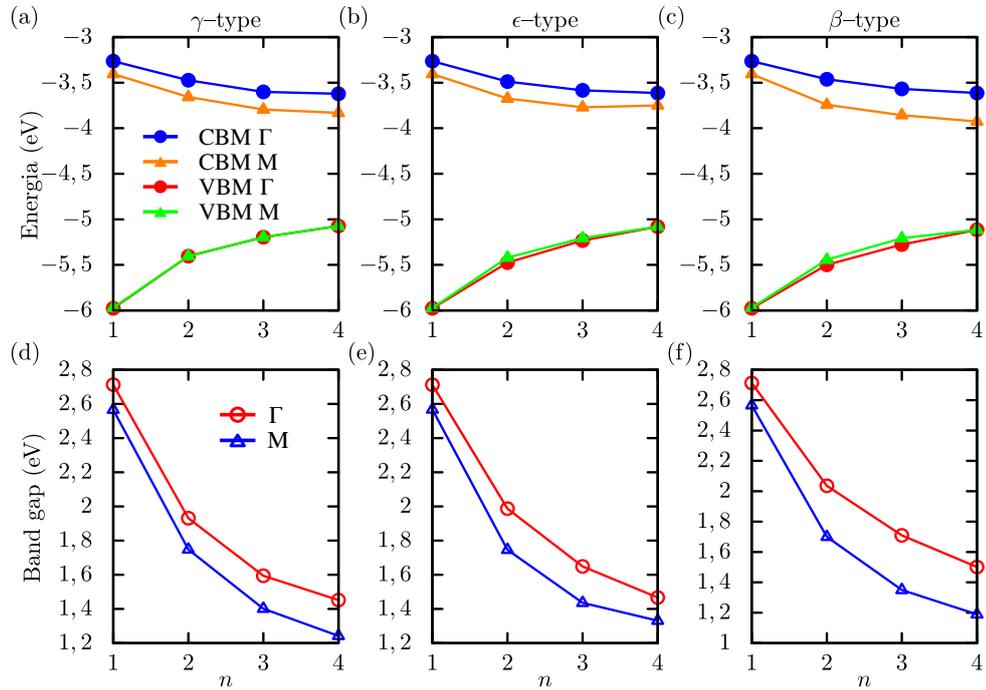
## D.4 *Band edges e band gaps para o InX*



**Figura D.13:** Evolução da posição dos níveis de energia (*band edges*) do InS para (a) tipo  $\gamma$ , (b) tipo  $\epsilon$ , (c) tipo  $\beta$ . Evolução do *gap* de energia do InS para (d) tipo  $\gamma$ , (e) tipo  $\epsilon$ , (f) tipo  $\beta$ .



**Figura D.14:** Evolução da posição dos níveis de energia (*band edges*) do InSe para (a) tipo  $\gamma$ , (b) tipo  $\epsilon$ , (c) tipo  $\beta$ . Evolução do *gap* de energia do InSe para (d) tipo  $\gamma$ , (e) tipo  $\epsilon$ , (f) tipo  $\beta$ .



**Figura D.15:** Evolução da posição dos níveis de energia (*band edges*) do InTe para (a) tipo  $\gamma$ , (b) tipo  $\epsilon$ , (c) tipo  $\beta$ . Evolução do *gap* de energia do InTe para (d) tipo  $\gamma$ , (e) tipo  $\epsilon$ , (f) tipo  $\beta$ .

# Apêndice E

## Artigos Publicados



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
2018, 20, 8112

## Electronic and optical properties of hydrogenated group-IV multilayer materials

Renato Borges Pontes,<sup>a</sup> Rosana Rabelo Mançano,<sup>b</sup> Rafael da Silva,<sup>c</sup>  
Luiz Fernando Côtica,<sup>c</sup> Roberto Hiroki Miwa<sup>d</sup> and José Eduardo Padilha<sup>id</sup> \*<sup>b</sup>

Hydrogenated group-IV layered materials are semiconducting forms of silicene, germanene and stanene. We systematically studied the evolution of the structural, electronic and optical properties of these 2D materials as a function of the number of layers. We verify that the exfoliation energy increases upon the increase of the atomic number (Si → Sn) of the group-IV material. We show that silicene, independent of the number of layers, is an indirect band gap ( $\Gamma$ -M) material. This behavior is different from both germanene and stanene, which are direct band gap ( $\Gamma$  point) semiconductors. The calculated optical spectra show, for all systems, a red shift in the absorption edges and an enhanced absorption of the visible light for the in-plane ( $\alpha_{||}$ ) component upon the increase in the number of layers and, also as a function of the increasing atomic number. Our findings also indicate that: (i)  $(\text{XH}_2)_m(\text{YH}_2)_n$  vdW heterostructures will always present a type-I band alignment for X = Si and Y = Ge or Sn, whereas (ii) for X = Ge and Y = Sn, the band alignment can be tuned (type-I ↔ type-II) by the number of layers ( $m, n$ ).

Received 18th December 2017,  
Accepted 15th February 2018

DOI: 10.1039/c7cp08471d

rsc.li/pccp

### 1 Introduction

The obtention of graphene in 2004 proved the thermodynamically stable existence of truly two-dimensional structures (2D) at finite temperatures.<sup>1</sup> Graphene exhibits several exquisite properties such as, high mechanical strength, low-frequency electronic noise, optical transparency, exceptional heat and electric conductivity.<sup>2</sup> However, the absence of an energy gap, or even a controllable way to create it, preserving its amazing properties, has limited its applications in nanoscale devices.<sup>3</sup> Despite the band gap problem, intense research works and massive investments have been made to explore a vast range of potential applications of graphene,<sup>4–6</sup> from (opto)electronics<sup>7–10</sup> to energy storage.<sup>11,12</sup>

Besides all possible applications generated by the isolation of graphene, this material boosted a whole new area of research in two-dimensional (2D) materials.<sup>13–16</sup> Moreover, new theoretical and experimental approaches to investigate the physical-chemistry and technological applications of these materials have been developed.<sup>15,17,18</sup> From the electronic point of view, the 2D materials could show a wide variety of electronic properties: (i) insulators, such as the hexagonal boron nitride (h-BN)<sup>19,20</sup> and two-dimensional silica (2D-SiO<sub>2</sub>);<sup>21</sup> (ii) topological insulators, as

bismuthene<sup>22</sup> and stanene;<sup>23</sup> (iii) semiconductors, as molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>)<sup>24–26</sup> and black (blue) phosphorus;<sup>27–33</sup> (iv) 2D metals, like borophene<sup>34</sup> and (v) two-dimensional superconductors, as niobium diselenide (NbSe<sub>2</sub>),<sup>35,36</sup> among others.<sup>37</sup>

In particular, a remarkable attention has been devoted to 2D materials of group-IV elements such as, silicene, germanene and stanene,<sup>38,39</sup> since they exhibit distinct physical properties and present a huge potential to be applied in future nanodevices. These materials present a small band gap at the *K* point due to the spin-orbit coupling, thus, they are neither suitable for field effect transistor (FET) applications nor for optical applications. However, covalent modification of materials, has been proved to be an important technique to controllably modify the structural and electronic properties of nanomaterials. An illustrative example is graphane,<sup>40–42</sup> that is obtained by the attachment of hydrogen atoms in the carbon atoms of the graphene lattice. The attachment of hydrogen atoms to sp<sup>2</sup> carbons change its hybrid state to sp<sup>3</sup>, inducing buckling in the hexagonal lattice and also opening a band gap at the Dirac point. Graphane, that has already been synthesized<sup>42,43</sup> presents a large direct band gap around 4.5 eV,<sup>44</sup> that could be used in a wide range of applications in nano-electronics and optoelectronics, as well as in hydrogen storage for energy applications.<sup>45</sup> Besides graphane, the hydrogenated group-IV materials, silicene and germanene, have been recently synthesized.<sup>46,47</sup> Although the stanene structure<sup>39</sup> has not yet been experimentally observed, it is expected that this material could be obtained at the earliest opportunity.

Due to the synthesis route, most of the time, these materials are obtained in a multilayer form, therefore, the full knowledge

<sup>a</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, 74690-900, Goiânia, GO, Brazil

<sup>b</sup> Campus Avançado Jandaia do Sul, Universidade Federal do Paraná, 86900-000, Jandaia do Sul, PR, Brazil. E-mail: jose.padilha@ufpr.br

<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Brazil

<sup>d</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil

# Metal Chalcogenides Janus Monolayers for Efficient Hydrogen Generation by Photocatalytic Water Splitting

Rafael da Silva,<sup>†</sup> Rafael Barbosa,<sup>†</sup> Rosana Rabelo Mançano,<sup>‡</sup> Nathália Durães,<sup>‡</sup> Renato Borges Pontes,<sup>§</sup> R. H. Miwa,<sup>⊥</sup> A. Fazzio,<sup>||</sup> and José Eduardo Padilha<sup>\*,‡,⊥</sup>

<sup>†</sup>Universidade Estadual de Maringá, Maringá 87020-900, Paraná, Brazil

<sup>‡</sup>Campus Avançado de Jandaia do Sul, Universidade Federal do Paraná, Jandaia do Sul 86900-000, Paraná, Brazil

<sup>§</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, Goiânia 74690-900, Goiás, Brasil

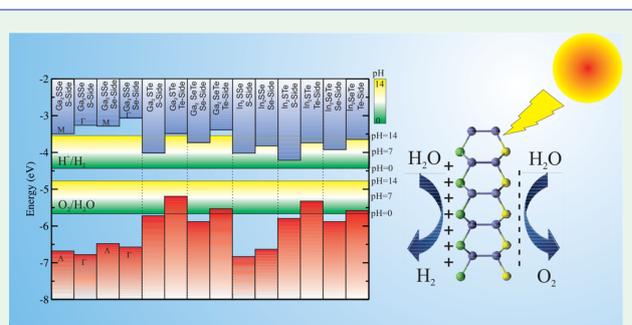
<sup>⊥</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, C. P. 593, Uberlândia 8400-902, Minas Gerais, Brazil

<sup>||</sup>Brazilian Nanotechnology National Laboratory, Brazilian Center for Research in Energy and Materials, C.P. 6192, Campinas 13083-970, Sao Paulo, Brazil

## Supporting Information

**ABSTRACT:** We investigated the structural, electronic, and photocatalytic properties of the Janus monolayers (MLs) composed of the metal chalcogenides Ga<sub>2</sub>XY and In<sub>2</sub>XY (X = S, Se, Te; Y = S, Se, Te). The calculated phonon dispersion curves show that all Janus materials are mechanically stable, presenting the same structures as their pristine counterparts. Janus MLs are characterized by the presence of different chalcogen atoms lying on the opposite sides, giving rise to an electric dipole embedded perpendicularly to the ML, and thus the electronic band alignment becomes side-dependent, a property that can be exploited for different technological applications. Except for Ga<sub>2</sub>SSe, the other Janus crystals exhibit direct band gaps. On the basis of the GW Bethe–Salpeter approach, we found lower exciton binding energies (0.3–0.7 eV) in comparison with the pristine systems. Once the Janus MLs combine small values of the exciton binding energies and electron–hole separation, our results reveal that they fulfill all of the required conditions to be used in the hydrogen generation by photocatalytic water splitting.

**KEYWORDS:** Janus monolayers, photocatalysis, electronic properties, metal chalcogenides, water splitting, hydrogen generation, band alignment, first-principles simulations



## 1. INTRODUCTION

One important field of investigation that had started with the isolation of graphene<sup>1–3</sup> was the area of two-dimensional (2D) materials.<sup>4–6</sup> Dozens of 2D materials, similar to graphene, are now available and have been intensively studied.<sup>4–6</sup> They can exhibit several electronic characteristics, ranging from zero-gap semiconductors, like graphene,<sup>1–3</sup> semiconductors, such as the transition-metal dichalcogenides (TMDs),<sup>7,8</sup> and also insulators, like the hexagonal boron nitride.<sup>9,10</sup>

2D crystals have been considered to be the next generation of advanced functional materials, and it is expected that they will be capable of overcoming the limitations of the current electronic devices. For instance, some 2D materials could be used in the development of ultrathin and flexible electronic and optoelectronic devices, with a drastic reduction in the characteristic lengths.<sup>5,6,11–14</sup> van der Waals (vdW) crystals composed of metal chalcogenides GaSe,<sup>15,16</sup> In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,<sup>17,18</sup> and InSe<sup>19–21</sup> have recently been used as key elements for optoelectronic and nanoelectronic applications.<sup>15,22–25</sup> They present a high on–off current ratio ( $\sim 10^3$ ), high electron

mobility [ $10^3$  cm<sup>2</sup>/(V s)],<sup>15,23,24</sup> and large broad-band spectral response.<sup>26</sup> In addition, they are mechanically flexible,<sup>26</sup> and similarly to the TMDs, their band gaps can be tuned by the number of layers, as well as through the application of an external electrical field.<sup>20,23,27,28</sup>

The atomically thin 2D materials can gain novel and exciting properties if the asymmetry is introduced across different planes. A possible way to break the mirror symmetry of 2D materials is to create a Janus structure. The Janus materials based on the group VI chalcogenides were first theoretically proposed by Cheng et al.<sup>29</sup> and later experimentally investigated.<sup>30–32</sup> Aimed at the fabrication of such materials, a new method of synthesis of 2D TMDs was demonstrated by Lu et al.,<sup>31</sup> where by a controllable surface modification of MoS<sub>2</sub> they have obtained a Janus-like material, by removing all S atoms in one side and replacing them by Se atoms. Another

**Received:** November 27, 2018

**Accepted:** January 22, 2019

**Published:** January 22, 2019

# 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] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, “Graphene-based ultracapacitors,” *Nano Letters*, vol. 8, pp. 3498–3502, oct 2008.
- [3] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, “Fine structure constant defines visual transparency of graphene,” *Science*, vol. 320, pp. 1308–1308, jun 2008.
- [4] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *Science*, vol. 321, pp. 385–388, jul 2008.
- [5] L. A. Jauregui, Y. Yue, A. N. Sidorov, J. Hu, Q. Yu, G. Lopez, R. Jalilian, D. K. Benjamin, D. A. Delkd, W. Wu, Z. Liu, X. Wang, Z. Jiang, X. Ruan, J. Bao, S. S. Pei, and Y. P. Chen, “Thermal transport in graphene nanostructures: Experiments and simulations,” *Electrochemical Society Transactions*, vol. 28, pp. 73–83, 2010.
- [6] A. K. Geim, “Graphene: Status and prospects,” *Science*, vol. 324, pp. 1530–1534, June 2009.
- [7] B. Aïssa, N. K. Memon, A. Ali, and M. K. Khraisheh, “Recent progress in the growth and applications of graphene as a smart material: A review,” *Frontiers in Materials*, vol. 2, Sept. 2015.
- [8] X. Yu, H. Cheng, M. Zhang, Y. Zhao, L. Qu, and G. Shi, “Graphene-based smart materials,” *Nature Reviews Materials*, vol. 2, Aug. 2017.
- [9] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, “100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene,” *Science*, vol. 327, pp. 662–662, Feb. 2010.
- [10] A. A. Balandin, “Low-frequency 1/f noise in graphene devices,” *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 549–555, Aug. 2013.
- [11] J.-H. Ahn and B. H. Hong, “Graphene for displays that bend,” *Nature Nanotechnology*, vol. 9, pp. 737–738, Oct. 2014.
- [12] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, “Graphene photonics and optoelectronics,” *Nature Photonics*, vol. 4, pp. 611–622, Aug. 2010.

- [13] S. Han, D. Wu, S. Li, F. Zhang, and X. Feng, “Porous graphene materials for advanced electrochemical energy storage and conversion devices,” *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 849–864, Dec. 2013.
- [14] J. Liu, “Charging graphene for energy,” *Nature Nanotechnology*, vol. 9, pp. 739–741, Oct. 2014.
- [15] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, “Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors,” *Science*, vol. 319, pp. 1229–1232, feb 2008.
- [16] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, “Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 458, pp. 877–880, apr 2009.
- [17] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang, “Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene,” *Nature*, vol. 459, pp. 820–823, jun 2009.
- [18] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V. V. Plashnitsa, R. D. Robinson, R. S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M. G. Spencer, M. Terrones, W. Windl, and J. E. Goldberger, “Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene,” *ACS Nano*, vol. 7, pp. 2898–2926, Mar. 2013.
- [19] K. J. Koski and Y. Cui, “The new skinny in two-dimensional nanomaterials,” *ACS Nano*, vol. 7, pp. 3739–3743, May 2013.
- [20] J. M. Hamm and O. Hess, “Two two-dimensional materials are better than one,” *Science*, vol. 340, pp. 1298–1299, June 2013.
- [21] P. Miró, M. Audiffred, and T. Heine, “An atlas of two-dimensional materials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 18, pp. 6537–6554, 2014.
- [22] J. A. Rogers, M. G. Lagally, and R. G. Nuzzo, “Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes,” *Nature*, vol. 477, pp. 45–53, Aug. 2011.
- [23] Q. H. Wang, A. K. Kourosch Kalantar-Zadeh, J. N. Coleman, and M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nature Nanotechnology*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, 2012.
- [24] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly, and J. van den Brink, “Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride:ab initio density functional calculations,” *Physical Review B*, vol. 76, Aug. 2007.
- [25] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 722–726, 2010.
- [26] P. Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava, V. Skakalova, J. Kotakoski, A. V. Krasheinnikov, R. Hovden, Q. Mao, J. C. Meyer, J. Smet, D. A. Muller, and U. Kaiser, “Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene,” *Nano Letters*, vol. 12, pp. 1081–1086, Jan. 2012.

- [27] F. Reis, G. Li, L. Dudy, M. Bauernfeind, S. Glass, W. Hanke, R. Thomale, J. Schäfer, and R. Claessen, “Bismuthene on a SiC substrate: A candidate for a high-temperature quantum spin hall material,” *Science*, vol. 357, pp. 287–290, June 2017.
- [28] F. feng Zhu, W. jiong Chen, Y. Xu, C. lei Gao, D. dan Guan, C. hua Liu, D. Qian, S.-C. Zhang, and J. feng Jia, “Epitaxial growth of two-dimensional stanene,” *Nature Materials*, vol. 14, pp. 1020–1025, Aug. 2015.
- [29] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, “Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors,” *Nature Nanotechnology*, vol. 6, pp. 147–150, Jan. 2011.
- [30] H. Wang, L. Yu, Y.-H. Lee, Y. Shi, A. Hsu, M. L. Chin, L.-J. Li, M. Dubey, J. Kong, and T. Palacios, “Integrated circuits based on bilayer MoS<sub>2</sub> transistors,” *Nano Letters*, vol. 12, pp. 4674–4680, Aug. 2012.
- [31] J. E. Padilha, H. Peelaers, A. Janotti, and C. G. V. de Walle, “Nature and evolution of the band-edge states in MoS<sub>2</sub>: From monolayer to bulk,” *Physical Review B*, vol. 90, p. 205420, 2014.
- [32] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, and Y. Zhang, “Black phosphorus field-effect transistors,” *Nature Nanotechnology*, vol. 9, pp. 372–377, Mar. 2014.
- [33] H. O. H. Churchill and P. Jarillo-Herrero, “Phosphorus joins the family,” *Nature Nanotechnology*, vol. 9, pp. 330–331, May 2014.
- [34] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, and P. D. Ye, “Phosphorene: An unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility,” *ACS Nano*, vol. 8, pp. 4033–4041, Mar. 2014.
- [35] A. Rodin, A. Carvalho, and A. C. Neto, “Strain-induced gap modification in black phosphorus,” *Physical Review Letters*, vol. 112, May 2014.
- [36] J. E. Padilha, A. Fazzio, and A. J. R. da Silva, “van der waals heterostructure of phosphorene and graphene: Tuning the schottky barrier and doping by electrostatic gating,” *Physical Review Letters*, vol. 114, p. 066803, 2015.
- [37] Z. Zhu and D. Tománek, “Semiconducting layered blue phosphorus: A computational study,” *Physical Review Letters*, vol. 112, May 2014.
- [38] J. L. Zhang, S. Zhao, C. Han, Z. Wang, S. Zhong, S. Sun, R. Guo, X. Zhou, C. D. Gu, K. D. Yuan, Z. Li, and W. Chen, “Epitaxial growth of single layer blue phosphorus: A new phase of two-dimensional phosphorus,” *Nano Letters*, vol. 16, pp. 4903–4908, July 2016.
- [39] J. E. Padilha, R. H. Miwa, and A. Fazzio, “Directional dependence of the electronic and transport properties of 2d borophene and borophane,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 36, pp. 25491–25496, 2016.
- [40] 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 NbSe<sub>2</sub>,” *Nature Physics*, vol. 12, pp. 92–97, Nov. 2015.

- [41] Y. Saito, T. Nojima, and Y. Iwasa, “Highly crystalline 2d superconductors,” *Nature Reviews Materials*, vol. 2, Dec. 2016.
- [42] J. Jiang, Z. Liu, Y. Sun, H. Yang, C. Rajamathi, Y. Qi, L. Yang, C. Chen, H. Peng, C.-C. Hwang, S. Sun, S.-K. Mo, I. Vobornik, J. Fujii, S. Parkin, C. Felser, B. Yan, and Y. Chen, “Signature of type-II weyl semimetal phase in MoTe<sub>2</sub>,” *Nature Communications*, vol. 8, Jan. 2017.
- [43] F. Schwierz, “Graphene transistors,” *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 487–496, may 2010.
- [44] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, “Graphene photonics and optoelectronics,” *Nature Photonics*, vol. 4, p. 611, 08 2010.
- [45] J. A. Rogers, M. G. Lagally, and R. G. Nuzzo, “Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes,” *Nature*, vol. 477, p. 45, 08 2011.
- [46] J. M. Hamm and O. Hess, “Two two-dimensional materials are better than one,” *Science*, vol. 340, pp. 1298–1299, jun 2013.
- [47] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, “Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors,” *Nature Nanotechnology*, vol. 6, pp. 147–150, jan 2011.
- [48] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, and A. Javey, “High-performance single layered WSe<sub>2</sub> p-FETs with chemically doped contacts,” *Nano Letters*, vol. 12, pp. 3788–3792, jun 2012.
- [49] K. Shavanova, Y. Bakakina, I. Burkova, I. Shtepliuk, R. Viter, A. Ubelis, V. Beni, N. Starodub, R. Yakimova, and V. Khranovskyy, “Application of 2D non-graphene materials and 2D oxide nanostructures for biosensing technology,” *Sensors*, vol. 16, p. 223, feb 2016.
- [50] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, pp. 419–425, jul 2013.
- [51] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. C. Neto, “2D materials and van der waals heterostructures,” *Science*, vol. 353, no. 6298, p. 461, 2016.
- [52] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci, “Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium,” *Physical Review Letters*, vol. 102, June 2009.
- [53] P. Lu, L. Wu, C. Yang, D. Liang, R. Quhe, P. Guan, and S. Wang, “Quasiparticle and optical properties of strained stanene and stanane,” *Scientific Reports*, vol. 7, June 2017.
- [54] H. Nakano and T. Ikuno, “Soft chemical synthesis of silicon nanosheets and their applications,” *Applied Physics Reviews*, vol. 3, p. 040803, May 2016.
- [55] E. Bianco, S. Butler, S. Jiang, O. D. Restrepo, W. Windl, and J. E. Goldberger, “Stability and exfoliation of germanane: A germanium graphene analogue,” *ACS Nano*, vol. 7, pp. 4414–4421, Mar. 2013.

- [56] D. J. Late, B. Liu, J. Luo, A. Yan, H. S. S. R. Matte, M. Grayson, C. N. R. Rao, and V. P. Dravid, “GaS and GaSe ultrathin layer transistors,” *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 3549–3554, jun 2012.
- [57] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, L. Yu, and B. Huang, “Tunable electronic and dielectric behavior of GaS and GaSe monolayers,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 19, p. 7098, 2013.
- [58] H. L. Zhuang and R. G. Hennig, “Single-layer group-III monochalcogenide photocatalysts for water splitting,” *Chemistry of Materials*, vol. 25, pp. 3232–3238, jul 2013.
- [59] M. Brotons-Gisbert, D. Andres-Penares, J. Suh, F. Hidalgo, R. Abargues, P. J. Rodríguez-Cantó, A. Segura, A. Cros, G. Tobias, E. Canadell, P. Ordejón, J. Wu, J. P. Martínez-Pastor, and J. F. Sánchez-Royo, “Nanotexturing to enhance photoluminescent response of atomically thin indium selenide with highly tunable band gap,” *Nano Letters*, vol. 16, pp. 3221–3229, Apr. 2016.
- [60] P. Hu, Z. Wen, L. Wang, P. Tan, and K. Xiao, “Synthesis of few-layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors,” *ACS Nano*, vol. 6, pp. 5988–5994, jun 2012.
- [61] S. Lei, L. Ge, Z. Liu, S. Najmaei, G. Shi, G. You, J. Lou, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, “Synthesis and photoresponse of large GaSe atomic layers,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 6, pp. 2777–2781, 2013.
- [62] P. Hu, L. Wang, M. Yoon, J. Zhang, W. Feng, X. Wang, Z. Wen, J. C. Idrobo, Y. Miyamoto, D. B. Geohegan, and K. Xiao, “Highly responsive ultrathin GaS nanosheet photodetectors on rigid and flexible substrates,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1649–1654, 2013.
- [63] D. A. Bandurin, A. V. Tyurnina, G. L. Yu, A. Mishchenko, V. Zólyomi, S. V. Morozov, R. K. Kumar, R. V. Gorbachev, Z. R. Kudrynskyi, S. Pezzini, Z. D. Kovalyuk, U. Zeitler, K. S. Novoselov, A. Patané, L. Eaves, I. V. Grigorieva, V. I. Fal’ko, A. K. Geim, and Y. Cao, “High electron mobility, quantum hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe,” *Nature Nanotechnology*, vol. 12, pp. 223–227, nov 2016.
- [64] A. Harvey, C. Backes, Z. Gholamvand, D. Hanlon, D. McAteer, H. C. Nerl, E. McGuire, A. Seral-Ascaso, Q. M. Ramasse, N. McEvoy, S. Winters, N. C. Berner, D. McCloskey, J. F. Donegan, G. S. Duesberg, V. Nicolosi, and J. N. Coleman, “Preparation of gallium sulfide nanosheets by liquid exfoliation and their application as hydrogen evolution catalysts,” *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 9, pp. 3483–3493, 2015.
- [65] G. W. Mudd, M. R. Molas, X. Chen, V. Zólyomi, K. Nogajewski, Z. R. Kudrynskyi, Z. D. Kovalyuk, G. Yusa, O. Makarovskiy, L. Eaves, M. Potemski, V. I. Fal’ko, and A. Patané, “The direct-to-indirect band gap crossover in two-dimensional van der waals indium selenide crystals,” *Scientific Reports*, vol. 6, dec 2016.

- [66] B. J. Carey, J. Z. Ou, R. M. Clark, K. J. Berean, A. Zavabeti, A. S. R. Chesman, S. P. Russo, D. W. M. Lau, Z.-Q. Xu, Q. Bao, O. Kavehei, B. C. Gibson, M. D. Dickey, R. B. Kaner, T. Daeneke, and K. Kalantar-Zadeh, “Wafer-scale two-dimensional semiconductors from printed oxide skin of liquid metals,” *Nature Communications*, vol. 8, Feb. 2017.
- [67] S. R. Tamalampudi, Y.-Y. Lu, R. K. U., R. Sankar, C.-D. Liao, K. M. B., C.-H. Cheng, F. C. Chou, and Y.-T. Chen, “High performance and bendable few-layered InSe photodetectors with broad spectral response,” *Nano Letters*, vol. 14, pp. 2800–2806, apr 2014.
- [68] F. Liu, H. Shimotani, H. Shang, T. Kanagasekaran, V. Zólyomi, N. Drummond, V. I. Fal’ko, and K. Tanigaki, “High-sensitivity photodetectors based on multilayer GaTe flakes,” *ACS Nano*, vol. 8, pp. 752–760, jan 2014.
- [69] A. V. Velichko, Z. R. Kudrynskyi, D. M. D. Paola, O. Makarovskiy, M. Kesaria, A. Krier, I. C. Sandall, C. H. Tan, Z. D. Kovalyuk, and A. Patané, “Highly-mismatched InAs/InSe heterojunction diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 109, p. 182115, Oct. 2016.
- [70] F. Yan, L. Zhao, A. Patané, P. Hu, X. Wei, W. Luo, D. Zhang, Q. Lv, Q. Feng, C. Shen, K. Chang, L. Eaves, and K. Wang, “Fast, multicolor photodetection with graphene-contacted p-GaSe/n-InSe van der waals heterostructures,” *Nanotechnology*, vol. 28, p. 27LT01, June 2017.
- [71] Y. C. Cheng, Z. Y. Zhu, M. Tahir, and U. Schwingenschlögl, “Spin-orbit–induced spin splittings in polar transition metal dichalcogenide monolayers,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 102, p. 57001, June 2013.
- [72] A.-Y. Lu, H. Zhu, J. Xiao, C.-P. Chuu, Y. Han, M.-H. Chiu, C.-C. Cheng, C.-W. Yang, K.-H. Wei, Y. Yang, Y. Wang, D. Sokaras, D. Nordlund, P. Yang, D. A. Muller, M.-Y. Chou, X. Zhang, and L.-J. Li, “Janus monolayers of transition metal dichalcogenides,” *Nature Nanotechnology*, vol. 12, pp. 744–749, may 2017.
- [73] J. Zhang, S. Jia, I. Kholmanov, L. Dong, D. Er, W. Chen, H. Guo, Z. Jin, V. B. Shenoy, L. Shi, and J. Lou, “Janus monolayer transition–metal dichalcogenides,” *ACS Nano*, vol. 11, pp. 8192–8198, aug 2017.
- [74] M. R. Axet, J. Durand, M. Gouygou, and P. Serp, “Surface coordination chemistry on graphene and two–dimensional carbon materials for well–defined single atom supported catalysts,” in *Advances in Organometallic Chemistry*, pp. 53–174, Elsevier, 2019.
- [75] R. G. Parr and Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [76] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2<sup>nd</sup> ed., 2001.
- [77] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto, *Teoria quântica de moléculas e sólidos*. Livraria da Física, 2004.

- [78] F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory*. Oxford University Press, 2004.
- [79] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules*. Cambridge University Press, New York, 2006.
- [80] M. Cohen and S. Louie, *Fundamentals of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2016.
- [81] P. M. A. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 4<sup>th</sup> ed., 1958.
- [82] L. Landau and E. Lifshitz, *Quantum mechanics: non-relativistic theory*, vol. 3 of *Course of theoretical physics*. Pergamon Press, 3<sup>rd</sup> ed., 1980.
- [83] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457–484, 1927.
- [84] M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford University Press, 1954.
- [85] I. N. Levine, *Quantum chemistry*. Prentice-Hall, Inc, 5<sup>th</sup> ed., 2000.
- [86] P. W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*. Oxford, Clarendon Press, 1970.
- [87] J. C. Slater, “The theory of complex spectra,” *Physical Review*, vol. 34, pp. 1293–1322, Nov. 1929.
- [88] D. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*. Pearson international edition, Prentice Hall, 1999.
- [89] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physics Review*, vol. 136, pp. B864–B871, 1964.
- [90] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physics Review*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [91] N. H. Morgon and K. Coutinho, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- [92] G. Kresse, M. Marsman, and J. Furthmüller, *VASP the GUIDE*. Available in: <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp.pdf>. Last access on October 17, 2019.
- [93] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [94] 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.

- [95] 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, 2009.
- [96] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Physical Review B*, vol. 54, pp. 11169–11186, Oct. 1996.
- [97] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational Materials Science*, vol. 6, pp. 15–50, July 1996.
- [98] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct. 1996.
- [99] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan. 1999.
- [100] 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.
- [101] H. Guo, N. Lu, J. Dai, X. Wu, and X. C. Zeng, “Phosphorene nanoribbons, phosphorus nanotubes, and van der waals multilayers,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 14051–14059, June 2014.
- [102] T. Thonhauser, V. R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard, and D. C. Langreth, “Van der waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der waals bond,” *Physical Review B*, vol. 76, Sept. 2007.
- [103] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Erratum: “hybrid functionals based on a screened coulomb potential” [j. chem. phys. 118, 8207 (2003)],” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 219906, June 2006.
- [104] 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.
- [105] H. Peelaers and C. G. V. de Walle, “First-principles study of van der waals interactions in MoS<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, p. 305502, July 2014.
- [106] Q. Peng, R. ., G. Wang, G.-R. Liu, and S. De, “Structures, mechanical properties, equations of state, and electronic properties of  $\beta$ -HMX under hydrostatic pressures: A DFT–D2 study,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 19972–19983, Aug. 2014.
- [107] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.
- [108] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, “Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations,” *Physical Review B*, vol. 49, pp. 16223–16233, 1994.

- [109] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [110] A. Fetter and J. Waleck, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. New York: McGraw–Hill, 1971.
- [111] M. Rohlfling and S. G. Louie, “Electron-hole excitations and optical spectra from first principles,” *Physical Review B*, vol. 62, pp. 4927–4944, Aug 2000.
- [112] K. Takeda and K. Shiraishi, “Theoretical possibility of stage corrugation in si and ge analogs of graphite,” *Physical Review B*, vol. 50, pp. 14916–14922, Nov. 1994.
- [113] P. Xiao, X.-L. Fan, and L.-M. Liu, “Tuning the electronic properties of half- and full-hydrogenated germanene by chlorination and hydroxylation: A first-principles study,” *Computational Materials Science*, vol. 92, pp. 244–252, Sept. 2014.
- [114] A. U. Rahman, G. Rahman, and P. Kratzer, “Enhanced electronic and magnetic properties by functionalization of monolayer GaS via substitutional doping and adsorption,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 30, p. 195805, apr 2018.
- [115] M. Hildebrand, F. Abualnaja, Z. Makwana, and N. M. Harrison, “Strain engineering of adsorbate self-assembly on graphene for band gap tuning,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, pp. 4475–4482, Jan. 2019.
- [116] A. A. Avetisyan, B. Partoens, and F. M. Peeters, “Electric field tuning of the band gap in graphene multilayers,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 035421, Jan 2009.
- [117] G. Rahman, “Distortion and electric-field control of the band structure of silicene,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 105, p. 37012, feb 2014.
- [118] Y. Lu and J. Guo, “Band gap of strained graphene nanoribbons,” *Nano Research*, vol. 3, pp. 189–199, Mar. 2010.
- [119] Y. Yao, F. Ye, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, and Z. Fang, “Spin-orbit gap of graphene: First-principles calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 041401, Jan 2007.
- [120] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, “Graphane: A two-dimensional hydrocarbon,” *Physical Review B*, vol. 75, Apr. 2007.
- [121] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, “Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane,” *Science*, vol. 323, pp. 610–613, Jan. 2009.
- [122] M. Jaiswal, C. H. Y. X. Lim, Q. Bao, C. T. Toh, K. P. Loh, and B. Özyilmaz, “Controlled hydrogenation of graphene sheets and nanoribbons,” *ACS Nano*, vol. 5, pp. 888–896, Jan. 2011.
- [123] Z. Sun, C. L. Pint, D. C. Marcano, C. Zhang, J. Yao, G. Ruan, Z. Yan, Y. Zhu, R. H. Hauge, and J. M. Tour, “Towards hybrid superlattices in graphene,” *Nature Communications*, vol. 2, Sept. 2011.

- [124] F. Karlický and M. Otyepka, “Band gaps and optical spectra of chlorographene, fluorographene and graphane from g0w0, GW0 and GW calculations on top of PBE and HSE06 orbitals,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, pp. 4155–4164, Aug. 2013.
- [125] L. Schlapbach and A. Züttel, “Hydrogen-storage materials for mobile applications,” *Nature*, vol. 414, pp. 353–358, Nov. 2001.
- [126] J. Qi, X. Li, and X. Qian, “Electrically controlled band gap and topological phase transition in two-dimensional multilayer germanane,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, p. 253107, June 2016.
- [127] Y. Li and Z. Chen, “Tuning electronic properties of germanane layers by external electric field and biaxial tensile strain: A computational study,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 1148–1154, Jan. 2014.
- [128] X. Liu, Y. Wang, F. Li, and Y. Li, “Two-dimensional stanane: strain-tunable electronic structure, high carrier mobility, and pronounced light absorption,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 21, pp. 14638–14643, 2016.
- [129] Y. Liu, H. Shu, P. Liang, D. Cao, X. Chen, and W. Lu, “Structural, electronic, and optical properties of hydrogenated few-layer silicene: Size and stacking effects,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, p. 094308, Sept. 2013.
- [130] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, “Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology,” *Physical Review B*, vol. 73, p. 045112, 2006.
- [131] H. Shu, Y. Li, S. Wang, and J. Wang, “Thickness-dependent electronic and optical properties of bernal-stacked few-layer germanane,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 15526–15531, June 2015.
- [132] X. Yang, H. Shu, P. Liang, D. Cao, and X. Chen, “Crystal phase and facet effects on the structural stability and electronic properties of GaP nanowires,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 12030–12036, May 2015.
- [133] X.-L. Li, W.-P. Han, J.-B. Wu, X.-F. Qiao, J. Zhang, and P.-H. Tan, “Layer-number dependent optical properties of 2D materials and their application for thickness determination,” *Advanced Functional Materials*, vol. 27, p. 1604468, Jan. 2017.
- [134] G. Cheon, K.-A. N. Duerloo, A. D. Sendek, C. Porter, Y. Chen, and E. J. Reed, “Data mining for new two- and one-dimensional weakly bonded solids and lattice-commensurate heterostructures,” *Nano Letters*, vol. 17, pp. 1915–1923, Feb. 2017.
- [135] S. Nagell, A. Baldereschi, and K. Maschke, “Tight-binding study of the electronic states in GaSe polytypes,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 12, pp. 1625–1639, 1979.
- [136] J. Robertson, “Electronic structure of GaSe, GaS, InSe and GaTe,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 68, no. 12, 1979.
- [137] T. Aono, K. Kase, and A. Kinoshita, “Near-blue photoluminescence of Zn-doped GaS single crystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 74, pp. 2818–2820, aug 1993.

- [138] A. Kuhn, A. Chevy, and R. Chevalier, “Refinement of the 2H GaS  $\beta$ -type,” *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 32, pp. 983–984, Mar. 1976.
- [139] A. Kuhn, A. Chevy, and R. Chevalier, “Crystal structure and interatomic distances in GaSe,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 31, pp. 469–475, oct 1975.
- [140] L. Plucinski, R. L. Johnson, B. J. Kowalski, K. Kopalko, B. A. Orlowski, Z. D. Kovalyuk, and G. V. Lashkarev, “Electronic band structure of GaSe(0001): Angle-resolved photoemission and *ab initio* theory,” *Physical Review B*, vol. 68, sep 2003.
- [141] Z. Zhu, Y. Cheng, and U. Schwingenschlögl, “Topological phase transition in layered GaS and GaSe,” *Physical Review Letters*, vol. 108, June 2012.
- [142] S. A. Semiletov and V. A. Vlasov, “Electron diffraction study of phases in the gallium–tellurium system,” *Kristallografiya*, vol. 8, pp. 887–883, 1963.
- [143] E. G. Gillan and A. R. Barron, “Chemical vapor deposition of hexagonal gallium selenide and telluride films from cubane precursors: understanding the envelope of molecular control,” *Chemistry of Materials*, vol. 9, pp. 3037–3048, Dec. 1997.
- [144] J. Camassel, P. Merle, H. Mathieu, and A. Chevy, “Excitonic absorption edge of indium selenide,” *Physical Review B*, vol. 17, pp. 4718–4725, June 1978.
- [145] S. Sucharitakul, N. J. Goble, U. R. Kumar, R. Sankar, Z. A. Bogorad, F.-C. Chou, Y.-T. Chen, and X. P. A. Gao, “Intrinsic electron mobility exceeding 103 cm<sup>2</sup>/(v s) in multilayer InSe FETs,” *Nano Letters*, vol. 15, pp. 3815–3819, May 2015.
- [146] A. Politano, D. Campi, M. Cattelan, I. B. Amara, S. Jaziri, A. Mazzotti, A. Barinov, B. Gürbulak, S. Duman, S. Agnoli, L. S. Caputi, G. Granozzi, and A. Cupolillo, “Indium selenide: an insight into electronic band structure and surface excitations,” *Scientific Reports*, vol. 7, jun 2017.
- [147] V. Zólyomi, N. D. Drummond, and V. I. Fal’ko, “Electrons and phonons in single layers of hexagonal indium chalcogenides from *ab initio* calculations,” *Physical Review B*, vol. 89, may 2014.
- [148] M. Pardo and J. Flahaut, “Sur une nouvelle forme de GaS, rhomboedrique 3R metastable formation et etude structurale,” *Materials Research Bulletin*, vol. 22, pp. 323–329, mar 1987.
- [149] F. Bassani and G. P. Parravicini, “Band structure and optical properties of graphite and of the layer compounds GaS and GaSe,” *Il Nuovo Cimento B*, vol. 50, pp. 95–128, jul 1967.
- [150] A. Kuhn, A. Bourdon, J. Rigoult, and A. Rimsky, “Charge-density analysis of GaS,” *Physical Review B*, vol. 25, pp. 4081–4088, mar 1982.
- [151] K. Schubert, E. Doerre, and M. Kluge, “Zur kristallchemie der B-metalle. III. kristallstruktur von GaSe und InTe,” *Zeitschrift fuer Metallkunde*, vol. 46, no. 3, pp. 216–224, 1955.

- [152] J. Rigoult, A. Rimsky, and A. Kuhn, "Refinement of the 3R  $\gamma$ -indium monoselenide structure type," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 36, pp. 916–918, apr 1980.
- [153] W. P. Muschinsky and N. M. Pawlenko, "Untersuchung des systems GaSe–InSe," *Kristall und Technik*, vol. 4, no. 2, pp. K5–K7, 1969.
- [154] B. Čelustka and S. Popović, "The synthesis of  $\text{In}_5\text{Se}_6$  and  $\text{In}_2\text{Se}$  from InSe by zone-melting process," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 35, pp. 287–289, jan 1974.
- [155] D. J. Late, B. Liu, H. S. S. R. Matte, C. N. R. Rao, and V. P. Dravid, "Rapid characterization of ultrathin layers of chalcogenides on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, pp. 1894–1905, feb 2012.
- [156] X. Liu, X. Yang, G. Gao, Z. Yang, H. Liu, Q. Li, Z. Lou, G. Shen, L. Liao, C. Pan, and Z. L. Wang, "Enhancing photoresponsivity of self-aligned MoS<sub>2</sub> field-effect transistors by piezo-phototronic effect from GaN nanowires," *ACS Nano*, vol. 10, pp. 7451–7457, Aug. 2016.
- [157] Q. Zhao, T. Wang, Y. Miao, F. Ma, Y. Xie, X. Ma, Y. Gu, J. Li, J. He, B. Chen, S. Xi, L. Xu, H. Zhen, Z. Yin, J. Li, J. Ren, and W. Jie, "Thickness-induced structural phase transformation of layered gallium telluride," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 28, pp. 18719–18726, 2016.
- [158] S. Demirci, N. Avazlı, E. Durgun, and S. Cahangirov, "Structural and electronic properties of monolayer group III monochalcogenides," *Physical Review B*, vol. 95, mar 2017.
- [159] S. Lei, L. Ge, S. Najmaei, A. George, R. Koppera, J. Lou, M. Chhowalla, H. Yamaguchi, G. Gupta, R. Vajtai, A. D. Mohite, and P. M. Ajayan, "Evolution of the electronic band structure and efficient photo-detection in atomic layers of InSe," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 1263–1272, jan 2014.
- [160] G. W. Mudd, S. A. Svatek, L. Hague, O. Makarovsky, Z. R. Kudrynskiy, C. J. Mellor, P. H. Beton, L. Eaves, K. S. Novoselov, Z. D. Kovalyuk, E. E. Vdovin, A. J. Marsden, N. R. Wilson, and A. Patanè, "High broad-band photoresponsivity of mechanically formed InSe-graphene van der waals heterostructures," *Advanced Materials*, vol. 27, pp. 3760–3766, may 2015.
- [161] Z. Yang, W. Jie, C.-H. Mak, S. Lin, H. Lin, X. Yang, F. Yan, S. P. Lau, and J. Hao, "Wafer-scale synthesis of high-quality semiconducting two-dimensional layered InSe with broadband photoresponse," *ACS Nano*, vol. 11, pp. 4225–4236, mar 2017.
- [162] W. Huang, L. Gan, H. Li, Y. Ma, and T. Zhai, "2D layered group IIIA metal chalcogenides: synthesis, properties and applications in electronics and optoelectronics," *CrystEngComm*, vol. 18, no. 22, pp. 3968–3984, 2016.
- [163] S.-W. Ng, N. Noor, and Z. Zheng, "Graphene-based two-dimensional janus materials," *NPG Asia Materials*, vol. 10, pp. 217–237, apr 2018.
- [164] 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.

- [165] A. V. Bune, V. M. Fridkin, S. Ducharme, L. M. Blinov, S. P. Palto, A. V. Sorokin, S. G. Yudin, and A. Zlatkin, “Two-dimensional ferroelectric films,” *Nature*, vol. 391, pp. 874–877, feb 1998.
- [166] G. da Cunha Rodrigues, P. Zelenovskiy, K. Romanyuk, S. Luchkin, Y. Kopelevich, and A. Kholkin, “Strong piezoelectricity in single-layer graphene deposited on SiO<sub>2</sub> grating substrates,” *Nature Communications*, vol. 6, jun 2015.
- [167] R. da Silva, R. Barbosa, R. R. Mançano, N. Durães, R. B. Pontes, R. H. Miwa, A. Fazzio, and J. E. Padilha, “Metal chalcogenides janus monolayers for efficient hydrogen generation by photocatalytic water splitting,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, pp. 890–897, jan 2019.
- [168] V. Zólyomi, N. D. Drummond, and V. I. Fal’ko, “Band structure and optical transitions in atomic layers of hexagonal gallium chalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 87, p. 195403, May 2013.
- [169] A. Kandemir and H. Sahin, “Janus single layers of In<sub>2</sub>SSe: A first-principles study,” *Physical Review B*, vol. 97, apr 2018.
- [170] Y. Guo, S. Zhou, Y. Bai, and J. Zhao, “Enhanced piezoelectric effect in janus group-III chalcogenide monolayers,” *Applied Physics Letters*, vol. 110, p. 163102, apr 2017.
- [171] Y. Ji, M. Yang, H. Lin, T. Hou, L. Wang, Y. Li, and S.-T. Lee, “Janus structures of transition metal dichalcogenides as the heterojunction photocatalysts for water splitting,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 5, pp. 3123–3129, 2018.
- [172] A. K. Singh, K. Mathew, H. L. Zhuang, and R. G. Hennig, “Computational screening of 2d materials for photocatalysis,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, no. 6, pp. 1087–1098, 2015. PMID: 26262874.
- [173] C. Xia, W. Xiong, J. Du, T. Wang, Y. Peng, and J. Li, “Universality of electronic characteristics and photocatalyst applications in the two-dimensional janus transition metal dichalcogenides,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, p. 165424, Oct 2018.
- [174] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566–569, 1980.
- [175] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048–5079, 1981.
- [176] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, “Correlation energy of an electron gas at high density,” *Physical Review*, vol. 106, pp. 364–368, 1957.
- [177] R. O. Jones and O. Gunnarsson, “The density functional formalism, its applications and prospects,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, pp. 689–746, 1989.
- [178] D. C. Langreth and M. J. Mehl, “Easily implementable nonlocal exchange-correlation energy functional,” *Physical Review Letters*, vol. 47, pp. 446–450, 1981.

- [179] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [180] A. D. Becke, “A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993.
- [181] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 22, pp. 9982–9985, 1996.
- [182] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened coulomb potential,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, 2003.
- [183] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Erratum: “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)],” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 21, p. 219906, 2006.
- [184] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, “Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 22, p. 224106, 2006.
- [185] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, 2<sup>nd</sup> ed., 2010.
- [186] S. Gasiorowicz, *Quantum Physics*. Wiley, 3<sup>rd</sup> ed., 2003.