



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

André Mikio Anderson Shimonishi

**Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas
de PtX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) e suas composições
Janus PtXY ($\text{X}, \text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)**

Maringá, 2021



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

André Mikio Anderson Shimonishi

**Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas
de PtX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) e suas composições
Janus PtXY ($\text{X}, \text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)**

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 mestre.

Maringá, 2021

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

S556p

Shimonishi, André Mikio Anderson

Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de PtX_2 ($X = S, Se, Te$) e suas composições Janus $PtXY$ ($X, Y = S, Se, Te$) / André Mikio Anderson Shimonishi. -- Maringá, PR, 2021.

96 f.: il. color., figs., tabs.

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

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

1. Física. 2. Matéria Condensada. 3. Teoria do Funcional da Densidade. 4. Materiais 2D. 5. Dicalcogenetos de Metais de Transição. 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

Ademir Henrique dos Santos - CRB-9/1065

ANDRÉ MIKIO ANDERSON SHIMONISHI

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE
PTX₂ (X=S, SE, TE) E SUAS COMPOSIÇÕES JANUS PTXY
(X,Y=S, SE, TE)**

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

Aprovado em: Maringá, 29 de Janeiro de 2021

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Haroldo Valentin Ribeiro
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Agradecimentos

Gostaria de apresentar meus mais sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa não apenas pela orientação, mas por ter ido muito além de seu papel de orientador, por ter insistido em mim quando eu mesmo não tinha certeza se conseguiria, por ter tornado todo este trabalho possível, e assim me ajudado a superar um momento de extrema dificuldade.

Estendo agora estes agradecimentos ao Barbosa e Danilo, sem os quais este trabalho não seria possível. Agradeço extremamente a ajuda e a amizade, oferecida sem hesitação tanto no início do mestrado, como agora, em suas fases finais.

Agradeço ao Prof. Dr. Haroldo Valentin Ribeiro, ao Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath, e à secretaria do PFI, especialmente à Mônica, por todas as oportunidades e o auxílio durante o processo.

Agradeço a todos os meus colegas e aos professores pelo auxílio e as excelentes aulas oferecidas. Agradeço a todo o time da Pós-Graduação pela oportunidade de cursar o mestrado e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Agradeço à banca avaliadora por se disporem a ler e avaliar o trabalho.

Finalmente, gostaria de agradecer a minha família e amigos pelo apoio contínuo.

Resumo

Neste trabalho estudamos a partir de cálculos de primeiros princípios as propriedades estruturais, de estabilidade, eletrônicas e ópticas de sistemas baseados nos dicalcogenetos de metais de transição de Platina, PtX_2 , ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) e suas componentes Janus PtXY , ($\text{X}, \text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

Com a obtenção do grafeno em 2004 e a descoberta posterior de uma infinidade materiais semicondutores bidimensionais (2D), tais sistemas tem sido uma grande aposta para aplicações na nanoeletrônica, optoeletrônica e também sistemas fotovoltaicos e fotocatalíticos. Dentro da grande família dos sistemas 2D, podemos citar os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs). Tais sistemas apresentam-se majoritariamente em duas fases, 1T e 2H, sendo os compostos baseados em platina, que são objeto desta dissertação, encontrados sempre na fase 1T.

Primeiramente estudamos e diferenciamos quais as fases mais estáveis para as monocamadas de PtX_2 , onde através de cálculos de fônons mostramos que a fase 1T é estável, enquanto que a 2H é instável. Determinamos após o estudo da estabilidade as propriedades estruturais e eletrônicas das monocamadas e bicamadas desses sistemas, onde apresentamos as bandas de energia, composição orbital, alinhamentos dos níveis de energia, e finalmente as propriedades ópticas desses sistemas levando-se em consideração efeitos excitônicos.

Ainda falando de sistemas bidimensionais, estudamos as propriedades de estabilidade, estruturais, eletrônicas e ópticas da família de elementos Janus, PtXY ($\text{X}, \text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Como apresentado para as monocamadas puras, realizamos um estudo sistemático das suas propriedades estruturais e eletrônicas, definindo as suas bandas de energia e composição orbital. Analisamos também o efeito do campo elétrico intrínseco que surge devido à quebra de simetria

tria de espelho nesses sistemas, e qual o efeito deste nas propriedades eletrônicas do material. Finalmente, determinamos as propriedades ópticas desses sistemas.

Finalmente, apresentamos os resultados para as nanofitas de PtSe_2 . Fizemos um estudo sistemático das nanofitas *armchair* e *zigzag* de PtSe_2 , em função da terminação da borda e de sua largura. Apresentamos os resultados para as estruturas de bandas em função da largura e para um sistema específico estudamos a influência de um campo elétrico externo nas suas propriedades.

Palavras chave: física, matéria condensada, teoria do funcional da densidade, materiais 2D, dicalcogenetos de metais de transição de Platina, Janus

Abstract

In this work, we studied the structural, stability, electronic and optical properties of systems based on platinum transition metal dichalcogenides, PtX_2 , ($X = \text{S, Se, Te}$) and its Janus PtXY ($X, Y = \text{S, Se, Te}$) counterparts.

With the obtention of graphene in 2004 and the subsequent discovery of a family of two-dimensional semiconductor materials (2D), such systems have attracted interest for applications in nanoelectronics, optoelectronics and also photovoltaic and photocatalytic devices. Within the large family of 2D systems, we can mention the transition metal dichalcogenides (TMDs). Such systems are presented in two main phases, 1T and 2H, and the platinum-based compounds, which are the subject of this work, are always found in 1T phase.

First, we study and differentiate which phases are more stable for PtX_2 monolayers, where through phonon calculations we show that phase 1T is stable, whereas 2H is unstable. After determining the stability, we determined the structural and electronic properties of the monolayers and bilayers of these systems, where we present the energy bands, orbital composition, alignment of energy levels, and finally the optical properties of these systems taking into account the excitonic effects.

Next, we studied the stability, structural, electronic and optical properties of the Janus family, PtXY ($X, Y = \text{S, Se, Te}$). As presented for pristine monolayers, we conducted a systematic study of their structural and electronic properties, defining their energy bands and orbital composition. We also analyzed the effect of the intrinsic electric field that arises due to the mirror symmetry breaking in these systems, and what is the effect of this on the electronic properties of the material. Finally, we determine the optical properties of these systems.

Finally, we present the results for the PtSe_2 nanoribbons. We carried out a systematic

study of the PtSe_2 armchair and zigzag nanoribbons, depending on the edge termination and its width. We present the results for the band structures as a function of width and for a specific system we study the influence of an external electric field on its electronic properties.

Keywords: physics, condensed matter, density functional theory, 2D materials, platinum transition metal dichalcogenides, Janus

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iv
1 Introdução	1
1.1 Novos Materiais	1
1.2 Materiais Bidimensionais	2
1.3 Dicalcogenetos de Metais de Transição	5
1.4 Dissulfeto de Molibdênio	6
1.5 TMDs Janus	7
1.6 Heteroestruturas	7
1.7 Nanoribbons	8
1.8 PtX_2 , $\text{X}=\text{S}$, Se , Te	10
2 Metodologia	13
2.1 Referencial teórico	13

2.1.1	O problema de vários corpos	13
2.1.2	Teorema de Hohenberg-Kohn	15
2.1.3	Equações de Kohn-Sham	17
2.1.4	LDA - Aproximação local da densidade	19
2.1.5	GGA - Aproximação do Gradiente generalizado	21
2.1.6	Funcionais HSE06	22
2.1.7	PAW - Projector Augmented Wave Method	23
2.2	Softwares Utilizados	27
2.2.1	VASP	27
2.2.2	Quantum Espresso (QE)	27
2.2.3	Yambo Code	28
2.3	Procedimentos	29
3	Resultados e Discussões - Sistema PtX_2, $X=S$, Se, Te e suas variantes Janus	31
3.1	Sistema PtX_2 , $X=S$, Se, Te - Monocamadas e Bicamadas	31
3.1.1	Propriedades Estruturais	31
3.1.2	Propriedades Eletrônicas	35
3.1.3	Propriedades Ópticas	40
3.2	Sistema Janus $PtXY$, $X,Y=S$, Se, Te	42
3.2.1	Propriedades Estruturais	42
3.2.2	Propriedades Eletrônicas	44
3.2.3	Propriedades Ópticas	47

4 Resultados e Discussões - Nanofitas de PtSe₂	49
4.1 Propriedades Estruturais	49
4.1.1 Nanofitas ZigZag - ZZ-NR - Propriedades Estruturais	50
4.1.2 Nanofitas Armchair - AC-NR - Propriedades Estruturais	52
4.2 Propriedades Eletrônicas	54
4.2.1 Nanofitas ZigZag - ZZ-NR - Propriedades Eletrônicas	54
4.2.2 Nanofitas Armchair - AC-NR - Propriedades Eletrônicas	58
4.2.3 Efeito do Campo Elétrico Externo	60
Conclusões	64
Referências Bibliográficas	67

Lista de Figuras

1.1	As mais de 50 variantes possíveis no grupo MX_2 de TMDs. Figura retirada de [1].	3
1.2	Ilustração da formação de nanoestruturas de Grafeno. Imagens retiradas de [2, 3].	4
1.3	Estrutura de um TMD (PtS_2) bidimensional nas fases (a) 1T e (b) 2H	6
1.4	Fases (ou politipos) do MoS_2 em diferentes empilhamentos. Adaptado de [4] .	7
1.5	Estrutura de um TMD (PtSTe) bidimensional na fase 1T: (a) ao longo do eixo a ; (b) ao longo do eixo c ;	8
1.6	(a) Heteroestruturas de Van der Waals; (b) Heteroestrutura de Grafeno e MoS_2 . (Imagens retiradas de [5, 6])	8
1.7	Ilustrações (a) das terminações e nomenclaturas de nanofitas de Grafeno e (b) do processo de <i>unzipping</i> de um nanotubo. Imagens retiradas de [2, 3, 7]. . .	9
1.8	Ilustração das terminações de um <i>nanoribbon</i> do tipo PtX_2 . Imagem retirada de [8]	10
1.9	(a) Estrutura cristalina tipo CdI_2 – fase 1T. (b) Estrutura cristalina tipo MoS_2 – fase 2H. Figura adaptada da referência [9].	11
2.1	Ilustração do ciclo autoconsistente para a resolução das equações de Kohn-Sham [10]	19

2.2	Tabela com erros relativos em gaps de semicondutores para diferentes funcionais. Figura adaptada de [11]	23
2.3	Representação da composição da função de onda pelo método PAW. Imagem adaptada de [12]	26
2.4	Diagrama para resolver a Equação de Bethe Salpeter (BSE)	28
3.1	Espectro de fônons calculado para: (a) fase 2H da monocamada de PtS_2 ; fase 1T das monocamadas de (b) PtS_2 ; (c) PtSe_2 ; (d) PtTe_2	32
3.2	Estrutura dos materiais após o relaxamento estrutural na fase 1T, referente aos materiais: (a) PtS_2 ; (b) PtSe_2 ; (c) PtTe_2	33
3.3	(a) Vista superior de uma bicamada do sistema PtX_2 , mostrando os vetores de rede e a célula unitária do sistema. (b) Vista lateral de uma bicamada de PtX_2 , mostrando o empilhamento entre as duas camadas e a distância d_c entre as duas camadas.	34
3.4	Estrutura de bandas para as monocamadas de (a) PtS_2 , (b) PtSe_2 e (c) PtTe_2 . O zero foi definido como o topo da banda de valência dos sistemas, representado pela linha preta tracejada. A seta vermelha indica a posição do topo e fundo das bandas de valência e condução.	35
3.5	Estrutura de bandas a monocamada projetada em seus respectivos átomos para os sistemas (a) PtS_2 , (b) PtSe_2 e (c) PtTe_2 . O zero foi definido como o topo da banda de valência dos sistemas.	36
3.6	Estrutura de bandas projetada nos orbitais da monocamada de PtS_2 . O zero foi definido como o topo da banda de valência dos sistemas.	37
3.7	Estrutura eletrônicas das bandas (a) PtS_2 , (b) PtSe_2 e (c) PtTe_2 em duas camadas. O sistema foi alinhado ao nível de Fermi. As setas vermelhas indicam a transição entre as bandas.	38

3.8	(a) Potencial eletrostático médio para o PtS_2 ao longo da direção perpendicular. (b) Detalhes entre os níveis de vácuo. (c) Direção do campo elétrico. (d) Ilustração esquemática dos <i>offsets</i> de banda e alinhamento dos níveis de energia em relação ao vácuo, apresentando os valores do CBM e VBM.	39
3.9	Alinhamentos dos níveis de energia de valência e condução para as monocamadas e bicamadas de PtX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Eles estão alinhados com o nível de vácuo. Também apresentamos o potencial de redução/oxidação da água em relação ao valor de pH.	40
3.10	Parte imaginária da função dielétrica calculada com Aproximação de Partícula Independente (IP) e Equação de Bethe-Salpeter (BSE), para os <i>pristines</i> PtX_2 . As linhas pontilhadas em vermelho indicam o <i>gap</i> HSE06 e as linhas sólidas são indicações do primeiro excíton.	41
3.11	Estrutura dos materiais Janus de PtXY ($\text{X}, \text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) após o relaxamento estrutural na fase 1T. (a) Visão lateral; (b) Visão superior; (c) Zona de Brillouin do sistema.	42
3.12	Espectro de fônons calculado para fase 1T das monocamadas de (b) PtSSe ; (c) PtSTe ; (d) PtSeTe	43
3.13	Estrutura de bandas do PtXY . As bandas foram alinhadas ao nível de Fermi. As setas vermelhas indicam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução.	44
3.14	Estrutura de bandas projetada nos orbitais da monocamada de PtSSe . O zero foi definido como o topo da banda de valência dos sistemas.	45
3.15	Estrutura de bandas projetadas do PtXY em relação aos átomos de calcogênios (XY).	45

3.16	(a) Potencial eletrostático médio para o PtSSe ao longo da direção perpendicular. (b) Detalhes da diferença entre os dois níveis do vácuo. (c) Direção do campo elétrico intrínseco por causa da diferença de potencial entre os diferentes lados do material. (d) Ilustração esquemática dos <i>offsets</i> de banda do Janus PtSSe apresentando os valores do CBM e VBM alinhados com os diferentes níveis de vácuo do sistema.	46
3.17	Alinhamento dos níveis de energia para todos os materiais Janus considerados neste trabalho. Eles são apresentados nos dois possíveis alinhamentos, em ambos os lados do material, conforme indicado. Apresentamos também o alinhamento dos sistemas puros para comparação. Os potenciais de redução/oxidação da água em relação ao valor de pH são apresentados nas faixas verde para amarelo.	47
3.18	Parte imaginária da função dielétrica calculada com Aproximação de Partícula Independente (IP) e Equação de Bethe-Salpeter (BSE), para os <i>pristines</i> PtXY. As linhas pontilhadas em vermelho indicam o <i>gap</i> HSE06 e as linhas sólidas são indicações do primeiro excíton.	48
4.1	Representação esquemática das possíveis terminações para as nanofitas de PtSe ₂ . (a) Nanofita <i>zigzag</i> (ZZ-NR); (b) Nanofita <i>armchair</i> (AC-NR). A direção z representa a direção de crescimento das nanofitas. <i>L</i> representa a largura das NR.	50
4.2	Estruturas relaxadas para as nanofitas <i>zigzag</i> de PtSe ₂ . Em cada figura apresentamos uma vista frontal (painel de cima) e uma vista superior (painel de baixo) de cada sistema.	51
4.3	Estruturas relaxadas para as nanofitas <i>zigzag</i> de PtSe ₂ . Em cada figura apresentamos uma vista frontal (painel de cima) e uma vista superior (painel de baixo) de cada sistema.	53

- 4.4 Estrutura de bandas para as nanofitas de PtSe_2 com borda *zigzag*. (a) ZZ-NR-1; (b) ZZ-NR-2; (c) ZZ-NR-3; (d) ZZ-NR-4; (e) ZZ-NR-5; (f) ZZ-NR-6. Em todos os cálculos as configurações magnéticas das bordas foram deixadas livres. As linhas cheias azul representam os spin majoritários (*up*) e as linhas vermelho tracejado representam os spins minoritários (*down*). A linha tracejada representa o valor do nível de Fermi obtido através do cálculo. 55
- 4.5 (a-1) a (a-6) estrutura de bandas para as nanofitas ZZ-NR-1 até ZZ-NR-6. A região vermelha em cada figura, ao redor do nível de Fermi, representa a região de integração da densidade de carga. (b-1) a (b-6) densidade de carga integrada. Todas as isosuperfícies escolhidas são iguais, cujo valor é $0.005 \bar{e}\text{\AA}^3$. 57
- 4.6 Estrutura de bandas para as nanofitas de PtSe_2 com borda *armchair*. (a) AC-NR-1; (b) AC-NR-2; (c) AC-NR-3; (d) AC-NR-4; (e) AC-NR-5; (f) AC-NR-6. Em todos os cálculos as configurações magnéticas das bordas foram deixadas livres. As linhas cheias azul representam os spin majoritários (*up*) e as linhas vermelho tracejado representam os spins minoritários (*down*). A linha tracejada representa o valor do nível de Fermi obtido através do cálculo. 58
- 4.7 (a-1) a (a-6) estrutura de bandas para as nanofitas AC-NR-1 até AC-NR-6. A região vermelha em cada figura, ao redor do nível de Fermi, representa a região de integração da densidade de carga. (b-1) a (b-6) densidade de carga integrada. Todas as isosuperfícies escolhidas são iguais, cujo valor é $0.005 \bar{e}/\text{\AA}^3$. 60
- 4.8 Representação esquemática da direção de aplicação do campo elétrico nas nanofitas. 60
- 4.9 Estrutura de bandas para as nanofitas de PtSe_2 com borda *zigzag* na presença de um campo elétrico aplicado de $0.1\text{V}/\text{\AA}$. (a) ZZ-NR-1; (b) ZZ-NR-2; (c) ZZ-NR-3; (d) ZZ-NR-4; (e) ZZ-NR-5; (f) ZZ-NR-6. Em todos os cálculos as configurações magnéticas das bordas foram deixadas livres. As linhas cheias azul representam os spin majoritários (*up*) e as linhas vermelho tracejado representam os spins minoritários (*down*). A linha tracejada representa o valor do nível de Fermi obtido através do cálculo. 61

4.10	Estrutura de bandas e densidade de carga integrada para as nanofitas AC-NR-6 para: (a) $0.0\text{V}/\text{\AA}$; (b) $0.1\text{V}/\text{\AA}$. A região vermelha em cada figura, ao redor do nível de Fermi, representa a região de integração da densidade de carga, em um intervalo de ± 0.5 eV. Todas as isosuperfícies escolhidas são iguais, cujo valor é $0.005 \text{ } e\text{\AA}^3$	62
4.11	(a-e) Evolução da estrutura eletrônica para a ZZ-NR-6 na presença de diversos campos elétricos aplicados. (f) Evolução do <i>gap</i> de energia em função do campo aplicado.	63

Lista de Tabelas

3.1	Tabela de parâmetros estruturais obtidos para os materiais após relaxamento estrutural.	33
3.2	Tabela de parâmetros estruturais e energias de ligação para as bicamadas de PtX_2 . Todos os resultados para as energias de formação são apresentados por fórmula unitária.	34
3.3	Diferença de <i>bandgap</i> entre a bicamada e monocamada do PtX_2	38
3.4	Tabela com os <i>gaps</i> diretos do PtX_2 ($X=S, Se, Te$) com o funcional GGA-PBE, HSE06 e o valor do <i>Scissor</i> (renormalização da largura do <i>gap</i>), dada pela diferença entre o Gap HSE06 e do GGA-PBE e a energia de ligação (E_e) do excíton.	41
3.5	Tabela de parâmetros estruturais obtidos para os materiais após relaxamento estrutural.	43
3.6	Tabela com os <i>gaps</i> diretos do $PtXY$ ($X, Y=S, Se, Te$) com o funcional GGA-PBE, HSE06 e o valor do <i>Scissor</i> (renormalização da largura do <i>gap</i>)	48
4.1	Tabela de parâmetros estruturais obtidos para os materiais após relaxamento estrutural das nanofitas de $PtSe_2$ <i>zigzag</i>	52
4.2	Tabela de parâmetros estruturais obtidos para os materiais após relaxamento estrutural das nanofitas de $PtSe_2$ <i>armchair</i>	53
4.3	Gap de energia para as ZZ-NR. ¹	56

4.4	Gap de energia para as AC-NR.	59
-----	---------------------------------------	----

Lista de Abreviaturas e siglas

1D	- Unidimensional
2D	- Bidimensional
3D	- Tridimensional
AC	- <i>Armchair</i>
APW	- <i>Augmented Plane-Wave</i>
ARPES	- Espectroscopia de Fotoemissão de Ângulo Resolvido
AS	- <i>Augmentation Spheres</i>
BLAS	- <i>Basic Linear Algebra Subprograms</i>
BO	- Born-Oppenheimer
BSE	- Equação de Bethe-Salpeter
CBM	- Mínimo da Banda de Condução
CP	- Car-Parrinello
DFT	- Teoria do Funcional da Densidade
EA	- Afinidade Eletrônica
FFTW	- <i>Fastest Fourier Transform in the West</i>
GGA	- Aproximação do Gradiente Generalizado
h-BN	- Nitreto de Boro Hexagonal
HER	- Reação de Evolução do Hidrogênio
HF	- Hartree-Fock
HK	- Hohenberg-Kohn
HSE	- Heyd-Scuseria-Ernzerhof
IE	- Energia de Ionização
IP	- Partícula Independente
LAPACK	- <i>Linear Algebra Package</i>
LDA	- Aproximação Local da Densidade

NC	- <i>Norm Conserving</i>
NR	- Nanofita
PAW	- <i>Projector Augmented Wave</i>
PBE	- Perdew-Burke-Ernzerhof
PP	- Pseudopotencial
PWscf	- <i>Plane Wave Self Consistent Field</i>
QE	- <i>Quantum Espresso</i>
SCF	- <i>Self Consistent Field</i>
SOC	- <i>Spin Orbit Coupling</i>
TMD	- Dicalcogeneto de Metal de Transição
VASP	- <i>Vienna Ab Initio Simulation Package</i>
VBM	- Máximo da Banda de Valência
vdW	- Van der Waals
XML	- <i>Extensible Markup Language</i>
ZZ	- <i>Zigzag</i>

Capítulo 1

Introdução

1.1 Novos Materiais

Um dos grandes obstáculos a ser ultrapassado na busca de dispositivos menores e mais eficientes se dá nos materiais utilizados. O silício por exemplo, utilizado na fabricação de grande parte dos semicondutores, já apresenta sinais de reduzir o ritmo de aumentos de performance em processadores e sistemas integrados a cada nova geração de dispositivos, o que pode ser observado pelo recente histórico de lançamentos de processadores para consumidores.

Até alguns anos atrás, melhorias em performance podiam ser prontamente obtidas através de aperfeiçoamentos na produção dos *wafers* de silício combinados a melhorias na arquitetura dos processadores. Um dos aspectos desse aperfeiçoamento lida, de forma geral, com as dimensões dos transistores que podem ser produzidos, sendo que quanto menores essas dimensões maior é a eficácia dos transistores, a densidade de transistores do *wafer*, e consequentemente maior é o ganho em performance.

Em contrapartida estes métodos comumente referidos como “*nodes*” de fabricação, requerem um enorme investimento na pesquisa e aperfeiçoamento tanto das propriedades como no rendimento e taxa de defeitos do *wafer* de forma a torná-los comercialmente viáveis, o que pode se mostrar extremamente desafiador. Exemplo disso pode ser visto na transição de *nodes* de 14nm para 10nm da Intel, com o desenvolvimento do “node” de 10nm sofrendo um atraso de cerca de 2 anos em um período no qual a empresa perdia a liderança do mercado

em performance.

Por tais dificuldades a Intel [13] já planeja que seu próximo “node” se afaste do silício como matéria prima principal, buscando então obter melhorias através de novos materiais que permitissem maiores aumentos de performance assim como possíveis reduções de custos de fabricação.

O caso dos transistores é apenas uma das áreas nas quais ocorre a busca de alternativas conforme os limites impostos pelos materiais são alcançados. A busca de novos materiais expande um vasto leque de aplicações como baterias, painéis solares, biotecnologias, produção de hidrogênio, entre outras, permitindo adaptar as propriedades dos materiais às suas aplicações de forma a obter dispositivos mais eficientes e que atendam às crescentes necessidades de performance que habilitam novas tecnologias.

1.2 Materiais Bidimensionais

O estudo de estruturas bidimensionais (2D) teve um grande impulso [14, 15, 16, 17] de popularidade com a descoberta do Grafeno em 2004, o qual ainda faz parte de grande número de estudos e cuja popularidade se estende além de periódicos científicos. Tal fama não é desmerecida dadas as fantásticas propriedades eletrônicas, mecânicas e químicas que o material possui [18, 19] e seu grande leque de possíveis aplicações [20, 21, 22, 23], demonstrando não apenas as possibilidades à serem exploradas nesta nova classe de materiais, ditos materiais bidimensionais, mas também como as propriedades de variantes bidimensionais de um dado material podem diferir de suas contrapartes *bulk*.

A área de semicondutores foi uma das quais se esperavam grandes progressos baseados no Grafeno, o que se provou desafiador, visto que embora o Grafeno se mostre muito promissor, sendo inclusive demonstrada a possibilidade de sua utilização para a confecção de circuitos integrados [24], nem todas as suas propriedades são favoráveis neste tipo de aplicação, especificamente a não existência de um *gap* de energia entre suas bandas de condução e de valência.

Desenvolveu-se então paralelamente às pesquisas do Grafeno a busca por um material

capaz de fornecer propriedades similares às do Grafeno¹ porém com um *gap* ajustável, levando a materiais bastante promissores como o Siliceno [14], Germaneno [14], Nitreto de Boro [15, 16], entre outros. Dentro desta classe de materiais bidimensionais de interesse crescente, os TMDs (Dicalcogenetos de Metais de Transição) tem se mostrado promissores, com propriedades flexíveis e viáveis para muitas aplicações, desde a confecção de transistores, fotodetectores, dispositivos fotovoltaicos, entre outras [26, 27].

Grande parte do interesse destes tipos de materiais se origina nas grandes possibilidades de variantes de cada tipo de material, sendo que somente na classe MX_2 de materiais é possível obter mais de 50 possíveis estruturas estáveis [1], cada uma com propriedades únicas e uma imensa gama de aplicações possíveis.

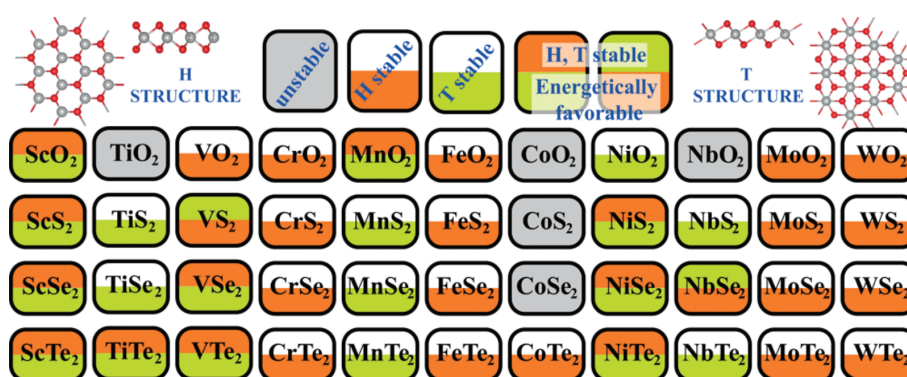


Figura 1.1: As mais de 50 variantes possíveis no grupo MX_2 de TMDs. Figura retirada de [1].

Este conjunto de TMDs de estequiometria MX_2 define parte dos materiais à serem estudados neste trabalho, e consiste do grupo de materiais compostos de uma configuração de camadas intercaladas X - M - X, comumente referidas como estrutura sanduíche, onde X representa um calcogênio e M um metal de transição, distribuídos em uma estrutura hexagonal. Além destes, busca-se estudar o grupo X - M -Y, onde X e Y são dois dicalcogênios distintos. Este grupo é comumente referido como fase Janus e representa um material bidimensional cujas faces são distintas, dada as diferentes composições das camadas “externas”, buscando introduzir maior mutabilidade às propriedades do material.

Esta mutabilidade ou versatilidade do material é um dos mais importantes aspectos à se considerar para um estudo de aplicabilidade do material, permitindo adaptá-lo ao seu propósito no lugar de buscar uma aplicação que se adapte às suas propriedades. No caso do Grafeno uma das maneiras de adaptá-lo é através da formação de estruturas (ver Figura 1.2a) que

¹É importante notar já existem estudos que afirmam possível o controle do *gap* para o Grafeno [25].

introduzem novos parâmetros a serem ajustados e com variados efeitos em seus atributos. Tais alterações na geometria do material são capazes de alterar propriedades eletrônicas, estruturais e pode introduzir certa anisotropia aos materiais expandindo ainda mais o leque de destinações possíveis.

Dentre estas estruturas, em particular para materiais bidimensionais, se destacam os nanotubos e nanofitas (ou nanoribbons) que já demonstram a possibilidade de alterar drasticamente o Grafeno e acomodar suas propriedades a um novo nicho de funções. As nanofitas em especial permitem transitar o Grafeno entre um estado metálico ou semicondutor baseado nas terminações (ver Figura 1.7a) das nanofitas [28]. O comprimento e largura destas fitas também oferece novos aspectos que diversifica não só as aplicações mas também, dadas as dimensões reduzidas, os métodos de obtenção dos materiais tornando mais adequado o uso de técnicas como a litografia de alta precisão por feixe de elétrons [28].

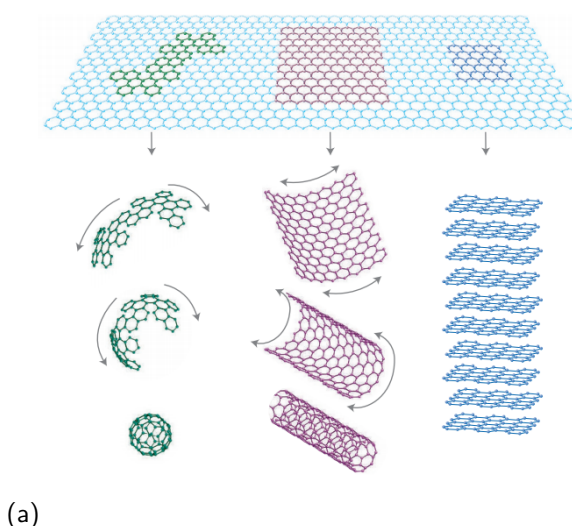


Figura 1.2: Ilustração da formação de nanoestruturas de Grafeno. Imagens retiradas de [2, 3].

Naturalmente os TMDs se tornaram alvo de estudos para estas nanoestruturas, sendo clara a possível aplicação do conceito a quaisquer materiais bidimensionais. Embora promissores, a estrutura sanduíche dos TMDs apresenta desafios ao ser manipulada de tal forma, mas se mostrou possível tanto através de métodos *top-down* [29, 30], como a litografia de alta energia, assim como em métodos *bottom-up* [31, 32, 33], com métodos de deposição mostrando resultados promissores para aplicação na área de nanodispositivos e circuitos [26, 34, 35].

Iniciara-se este trabalho com uma revisão teórica dos materiais estudados, seguido então por uma análise dos métodos aplicados, incluindo uma revisão bibliográfica da Teoria do

Funcional da Densidade (DFT), após a qual é feita uma apresentação dos métodos e programas utilizados. É realizada então por final a apresentação e análise dos resultados obtidos seguidos das conclusões finais.

Neste trabalho serão estudados os dicalcogenetos de platina PtX_2 e $PtXY$, onde $X, Y = S, Se, Te$, buscando verificar as propriedades eletrônicas e estruturais do material em suas fases 1T e 2H e suas variantes Janus. Para tal será utilizado o pacote VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) que se utiliza de métodos de primeiros princípios para determinar a estruturas e distribuição de cargas do sistema a ser estudado e permite então a obtenção de diversas características do material. Com o intuito de melhor compreender as propriedades do material, tais processos serão repetidos para estruturas monocamadas assim como para bicamadas.

Também será realizado um estudo das características eletrônicas e estruturais para nanoribbons dos materiais em questão, visando analisar em especial as alterações de propriedades eletrônicas causadas com a introdução de tais alterações estruturais no material estudado.

1.3 Dicalcogenetos de Metais de Transição

Dicalcogenetos de metais de transição, ou TMD (do inglês Transition Metal Dichalcogenide), é a designação dada a materiais que consistem de um metal de transição “M” em combinação com um calcogênio X, que são elementos do grupo 16 da tabela periódica (família do Oxigênio), formando um material do tipo MX_2 . Estes materiais se organizam em camadas bidimensionais onde os calcogênios “cercam” o metal de transição, em uma estrutura comumente referida como “sanduíche” [36, 26, 27, 37] (ver Figura 1.3).

Os TMDs fazem parte de uma classe de materiais bidimensionais que tem mostrado resultados muito promissores em diversas aplicações, como sensores biológicos [22, 21], dispositivos eletrônicos [26], optoeletrônica [38], entre outros. O interesse nestes materiais designados bidimensionais cresceu muito com a descoberta do Grafeno com suas extraordinárias propriedades assim como outros materiais bidimensionais os quais apresentam propriedades drasticamente diferentes de suas contrapartes *bulk*.

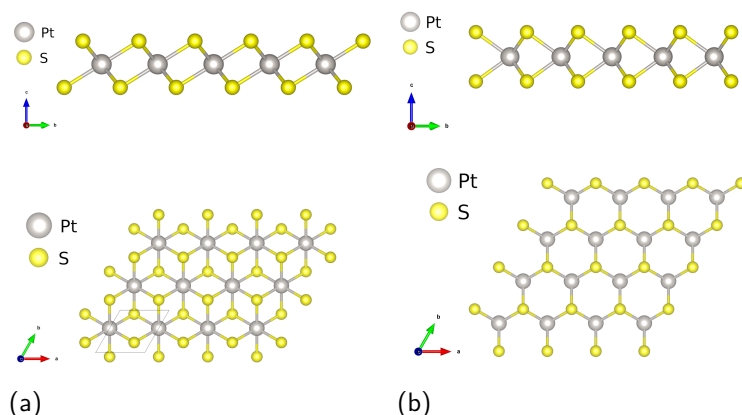


Figura 1.3: Estrutura de um TMD (PtS_2) bidimensional nas fases (a) 1T e (b) 2H

1.4 Dissulfeto de Molibdênio

Embora, como mencionado anteriormente, o Grafeno satisfaça muitos dos requerimentos necessários para aplicações tecnológicas, algumas de suas características geram grandes obstáculos para sua viabilidade comercial. Dentre estas, se encontra proeminentemente a não existência de um *gap* de energia entre a banda de condução e a banda de valência do Grafeno, que limita drasticamente suas aplicações na área de semicondutores.

Um dos materiais pertencentes aos grupo dos TMDs que tem apresentado características de interesse é o Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2). De forma similar ao grafite em sua forma *bulk*, sua estrutura em camadas o torna excelente candidato para utilização em aplicações como lubrificação seca [39], e se mostrando ainda melhor na catálise [40, 41], o tornando extremamente viável para a purificação de compostos e filtração de impurezas, assim como para células fotovoltaicas [42].

Diferentemente do grafeno no entanto o MoS_2 apresenta um *gap* de energia, o tornando extremamente promissor para produção de componentes eletrônicos e opto-eletrônicos [38]. Tais características também variam conforme a organização cristalina do material, que existe, além de em fases amorfas, em fases conhecidas como 1T, 2H e 3R (ver Figura 1.4).

Estas diferentes configurações e correspondentes características que o MoS_2 pode demonstrar servem como exemplo da flexibilidade obtida com os TMDs para a confecção dos mais variados compostos e dispositivos, sendo que dentre os diversos TMDs conhecidos (MX_2 ; $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$) e suas dife-

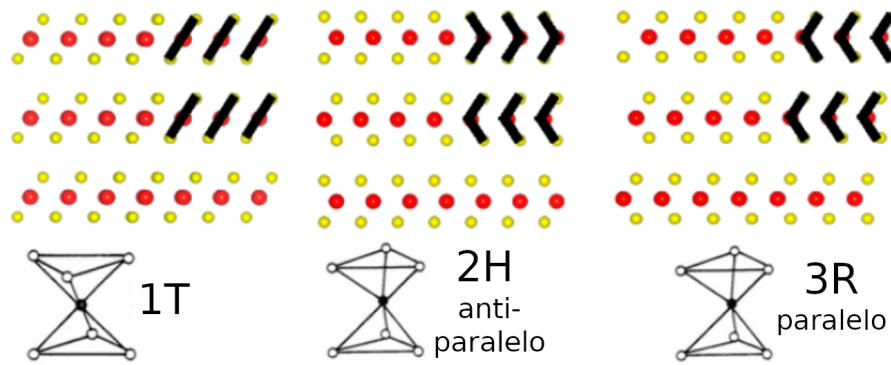


Figura 1.4: Fases (ou politipos) do MoS_2 em diferentes empilhamentos. Adaptado de [4]

rentes fases é possível se obter condutores, semicondutores e supercondutores, dentre outras propriedades mecânicas e ópticas.

1.5 TMDs Janus

Fora variações estruturais e na composição dos TMDs MX_2 , uma outra forma de adaptar seus atributos é a introdução de um terceiro elemento, Y, que passa a substituir um dos calcogênios da estrutura “sanduíche”, introduzindo então novos atributos ao material de forma geral, além de propriedades distintas para cada superfície do material, expandindo o leque de possíveis aplicações [43].

A combinação de dois calcogênios distintos, X e Y, dando origem à um material do tipo MXY , forma um TMD do tipo Janus (Figura 1.5), com duas faces distintas. A síntese deste tipo de materiais já foi observada em laboratório, com fases de MoSSe sendo produzidas através de mais de um método [44, 45].

1.6 Heteroestruturas

Outro dos aspectos promissores dos TMDs se dá devido às suas estruturas bidimensionais² que os permitem serem utilizados em conjunto à outros materiais 2D em diversos empilhamentos (ver Figura 1.6a) que lhe rendem mais um nível de flexibilidade (ver Figura 1.4).

²Embora os TMDs possuam certa espessura maior que outros materiais bidimensionais como o Grafeno, estes ainda podem ser caracterizados dentre os materiais bidimensionais.

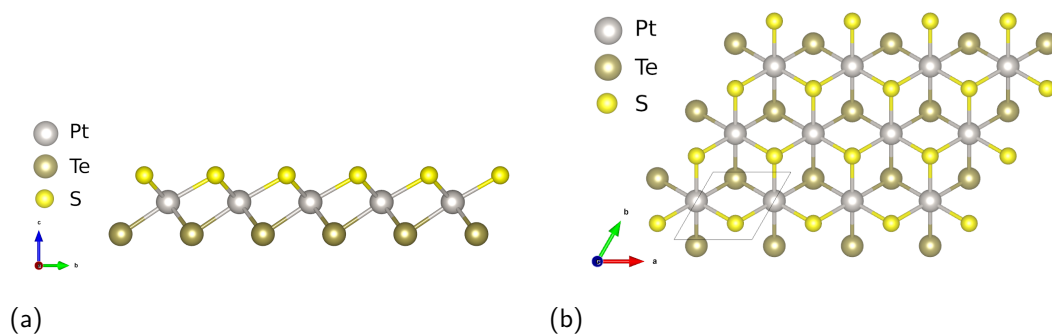


Figura 1.5: Estrutura de um TMD (PtSTe) bidimensional na fase 1T: (a) ao longo do eixo a ; (b) ao longo do eixo c ;

Estes empilhamentos são denominados heteroestruturas e permitem combinar materiais como o Grafeno com TMDs ou quaisquer outros materiais bidimensionais a fim de obter benefícios de ambos os materiais e aumentar a sua eficácia e aplicabilidade. O TMD MoS_2 já se revelou promissor para uso em tais estruturas [6], sendo produzido em um substrato de óxido de Grafeno (ver Figura 1.6b) rendendo ao material um maior número de sítios catalíticos para a Reação de Evolução do Hidrogênio (HER), que cresceu em popularidade nos últimos anos com a busca de formas viáveis de produção de hidrogênio para utilização como combustível renovável.

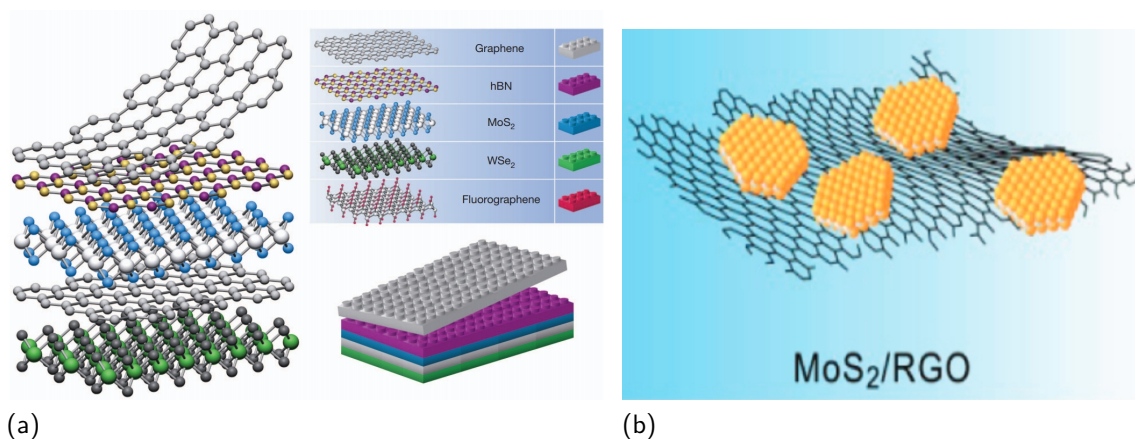


Figura 1.6: (a) Heteroestruturas de Van der Waals; (b) Heteroestrutura de Grafeno e MoS_2 . (Imagens retiradas de [5, 6])

1.7 Nanoribbons

Nanoribbons consistem de fitas de dimensões nanométricas “confeccionadas” a partir de materiais bidimensionais que se mostram promissoras na manipulação das propriedades dos

materiais devido não apenas à alteração direta da geometria do material, mas também à alteração do comportamento dos materiais sob fatores externos.

O estudo destas estruturas se mostrou extremamente promissor no Grafeno em especial na abertura de um *gap*, uma das propriedades mais almejadas para o Grafeno. A evolução dos métodos de síntese destes materiais também permite considerar estruturas cada vez menores, com menores tolerâncias e propriedades mais favoráveis aos usos pretendidos.

Existem três principais [7] métodos de produção para os nanoribbons: Métodos *Top-Down*, *Bottom-Up* e Métodos Químicos/*Unzipping*. Métodos *top-down* como o nome implica consistem de forma geral de técnicas que envolvem modificar o material em sua forma *bulk* e utilizando técnicas como litografia “esculpir” o material para que tenha a forma desejada. Métodos *bottom-up* consistem em utilizar os elementos constituintes do material para moldá-lo conforme necessário, como nos métodos de deposição de vapores. O método de *unzipping* é um método mais particular, aplicado principalmente ao Grafeno e seus nanotubos, consistindo em dismantelar uma nanoestrutura mais complexa em suas estruturas constituintes (ver Figura 1.7b).

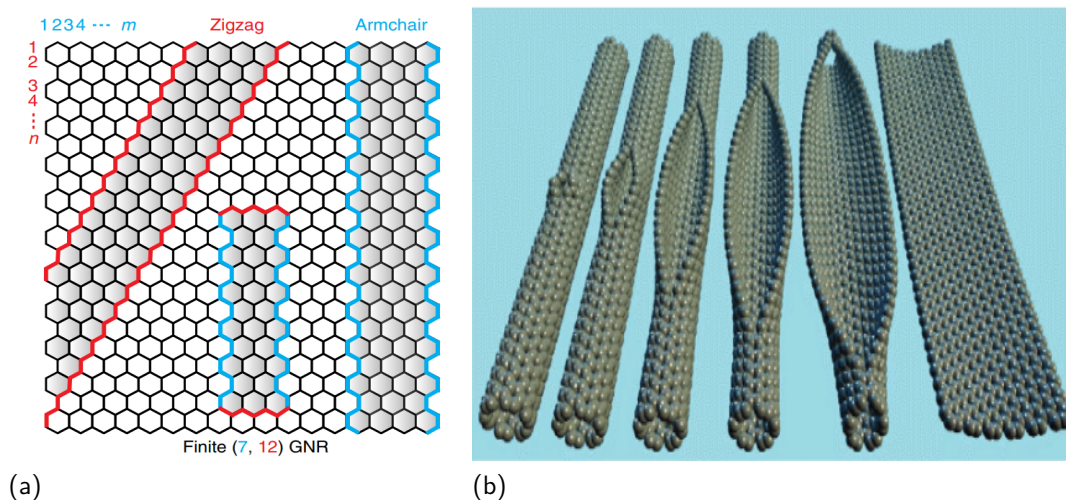


Figura 1.7: Ilustrações (a) das terminações e nomenclaturas de nanofitas de Grafeno e (b) do processo de *unzipping* de um nanotubo. Imagens retiradas de [2, 3, 7].

O método de produção destas nanoestruturas depende não apenas do material a ser produzido, mas varia muito conforme ao destino do produto final e quais aspectos são valorizados. De grosso modo métodos *top-down* fornecem maior controle sobre as dimensões do material final, mas necessitam equipamentos especializados e produzem mais impurezas e defeitos nas estruturas. Métodos *bottom-up* por outro lado se mostram mais econômicos e embora mé-

todos de produção industriais ainda se encontram em processo de desenvolvimento estes se mostram mais promissores para a produção em larga escala, além de permitirem uma taxa menor de defeitos.

No estudo das nanoribbons é importante destacar a importância das bordas do material. Para o Grafeno, existem apenas dois tipos de terminações das cadeias, *Armchair* e *ZigZag*, consequências diretas da composição e estrutura do material, sendo que o comportamento das propriedades varia de forma diferente para cada uma [7, 3].

No caso de TMDs do tipo PtX_2 , que possuem 2 átomos distintos, temos ainda mais possibilidades com terminações do tipo *zigzag* X-X, X-Pt e Pt-X [8]. A composição e estrutura mais complexa dos TMDs introduz também complicações e complexidade na confecção dos nanoribbons particularmente na busca de métodos *bottom-up* viáveis [33], embora resultados se mostrem promissores [46, 47].

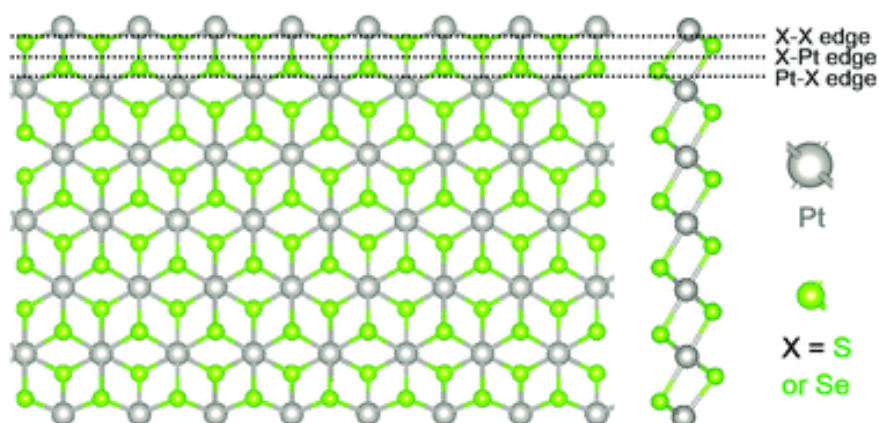


Figura 1.8: Ilustração das terminações de um *nanoribbon* do tipo PtX_2 . Imagem retirada de [8]

1.8 PtX_2 , X=S, Se, Te

Como já mostramos anteriormente, os TMDC's podem se apresentar em diversos tipos de conformações, conforme as fases 1T e 2H. Além dessas fases existem diversas outras simetrias em que os sistemas podem ser encontrados, dependendo fortemente da sua composição [9]. No caso do PtX_2 a estrutura favorecida é a do tipo CdI_2 , que é comum aos elementos do Grupo 4, sendo referida como a fase 1T e pertencendo ao grupo de simetria $P\bar{3}m1$, conforme

podemos observar na figura 1.9(a) [48, 49, 50]. Para TMDC's dos Grupos 5 e 6, a estrutura mais estável é a do tipo MoS_2 (chamada de fase 2H, figura 1.9(b), pertencendo ao grupo de simetria $P6_3/mmc$). Tal estabilidade está relacionada ao número crescente de elétrons d nos elementos do grupo 5 e 6. [51, 52, 53]. Entretanto, para TMDC's com um número ainda maiores de elétrons d, a fase 2H é tipicamente instável [52].

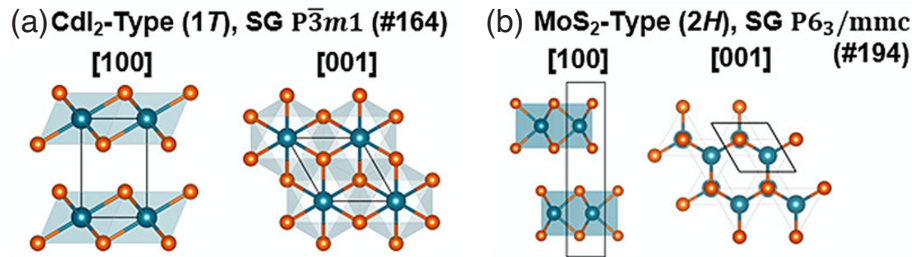


Figura 1.9: (a) Estrutura cristalina tipo CdI_2 – fase 1T. (b) Estrutura cristalina tipo MoS_2 – fase 2H. Figura adaptada da referência [9].

Como iremos mostrar adiante, a fase 2H do sistema PtS_2 é instável, apresentando um espectro de fônons com modos imaginários de vibração, sendo mais de 1 eV maior em energia quando comparada com a fase 1T. No entanto, a fase 2H para o PtSe_2 foi observada experimentalmente em multicamadas desse sistema [54]. Lin et al. [55] mostrou que através de um processo controlado é possível encontrar estruturas mistas das fases 1T e 2H para o PtSe_2 . Tais descobertas, evidenciam o fato de que os processos em nanoescala podem ser usados para obter estruturas de mais alta energia, porém com as propriedades desejadas desses materiais.

Do ponto de vista de aplicações, os sistemas compostos de PtX_2 se destacam em aplicações optoeletrônicas, apresentando uma forte dependência do número de camadas presentes. Na sua forma *bulk*, eles podem variar de estruturas semicondutoras, como o caso do PtS_2 com um *gap* de energia próximo de 0,7 eV [56], até sistemas metálicos como o caso do PtTe_2 [56]. No caso do PtSe_2 , Hulliger et al. [56] mediu um *gap* de energia próximo de 0,1 eV a partir de sua resistividade, enquanto investigações teóricas previram comportamento semimetálico [57, 58, 59]. Em 2015, Wang et al. [60], confirmou através medidas de espectroscopia de fotoemissão de ângulo resolvido (ARPES), que o material PtSe_2 na sua forma *bulk* é um semimetal. Eles também confirmaram a previsão que foi feita acerca de uma transição semimetal para semicondutor no limite da monocamada, com um *gap* de aproximadamente 1,2 eV [57]. Este efeito foi corroborado pelos trabalhos de Ciarrochi et al. [61], e Shi et al. [62], onde eles determinaram que essa transição já ocorre para três camadas. Além do número de camadas,

as propriedades eletrônicas do PtSe_2 podem ser ajustadas por meio de uma engenharia de deformações e defeitos. O PtSe_2 livre de defeitos é diamagnético. Entretanto, uma transição para um estado ferromagnético semimetálico foi previsto para para a monocamada de PtSe_2 , através de uma deformação crítica de 5% [63]. Nessas condições, a formação de vacâncias de Pt é favorecida, podendo causar uma condução do tipo p em PtSe_2 . Esses defeitos pontuais ocorrem intrinsecamente em camadas ultrafinas de 1T- PtSe_2 [64], e Avsar et al. [65] verificaram o surgimento de magnetismo como resultado de vacâncias em PtSe_2 . Tais verificações foram feitas tanto por experimentos quanto por teoria. A possibilidade de projetar as propriedades magnéticas do PtSe_2 por meio de defeitos o torna muito interessante para a spintrônica. Estas possibilidades também abrem novas possibilidades de estudos, conforme realizamos neste trabalho, que são as nanofitas de PtSe_2 .

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Referencial teórico

2.1.1 O problema de vários corpos

O estudo da estrutura de um material na escala microscópica requer a consideração da dinâmica e interações entre os diversos corpos que o compõe. Disto, incorre o estudo dos átomos que compõe o material, que por sua vez são compostos de ainda mais corpos, com cargas elétricas e massas que interagem de forma significativa não só dentro do próprio átomo, mas também com seus vizinhos mais próximos.

Nesta escala a mecânica quântica dita a dinâmica do sistema, sendo que existem diversas interações que podem influenciar de forma drástica a evolução do sistema. Na mais simples das aproximações, considera-se a força de Coulomb, com os potenciais da interação elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo (V_{ee} , V_{en} e V_{nn} , respectivamente).

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{ee}}; V_{en} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 d_{en}}; V_{nn} = \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 d_{nn}}; \quad (2.1)$$

Considerando um sistema simples, composto de N átomos, para descrevê-lo de forma

satisfatória é necessário descrever seu estado Ψ com base nas N posições de cada um dos núcleos dos átomos, assim como dos n elétrons que se encontram em torno de cada núcleo. Seja então um sistema de N átomos com um total de M elétrons:

$$\Psi \equiv \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (2.2)$$

Utilizando então o potencial simplificado obtido em 2.1, pode-se obter para o sistema:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.3)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$$

no qual índices i e j correspondem aos elétrons e percorrem valores inteiros de 1 a M enquanto os índices I e J assumem valores de 1 a N.

Como neste sistema temos a dependência apenas das posições de cada um dos elementos interagentes, é possível utilizar

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (2.4)$$

que leva a

$$\left[\sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 + \sum_I \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right. \quad (2.5)$$

$$\left. - \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \Psi(\dots) = E_{tot} \Psi(\dots)$$

A equação 2.5 introduz os termos de energia cinética dos núcleos e elétrons, dependendo

das N posições r_I e M posições r_i , dadas por um vetor do tipo $\vec{r} = r_x\hat{i} + r_y\hat{j} + r_z\hat{k}$ que mesmo em um sistema simplificado, considerando apenas elétrons de valência em uma célula unitária de Silício com estrutura de diamante, possui em torno de 10^{46} elementos que devem ser levados em conta [66].

Os resultados acima demonstram a complexidade da tarefa de analisar aprofundadamente a estrutura de materiais, tornando explícita a necessidade de métodos mais eficientes que reduzam a complexidade dos cálculos sem comprometer drasticamente os resultados e fornecendo propriedades relevantes do material como produto.

2.1.2 Teorema de Hohenberg-Kohn

Para realizar uma simplificação do problema das $3N$ variáveis da equação de Schrödinger 2.5 é necessário considerar algumas aproximações. A equação oferece uma solução geral para o problema, sendo possível simplificá-la de forma que se aplique especificamente para diferentes materiais como gases, líquidos ou sólidos.

Em especial para o estudo de sólidos, podemos considerar a posição dos núcleos fixas, visto que os átomos tem uma posição em torno da qual oscilam e que a massa elevada do núcleo em comparação à seus elétrons torna sua velocidade desprezível, para um mesmo valor de energia. Esta aproximação recebe o nome de Aproximação de Born-Oppenheimer.

As posições fixas dos núcleos também implicam que o potencial de atração entre núcleos e elétrons depende apenas das posições dos elétrons enquanto o termo de repulsão entre os núcleos é uma constante aditiva, dada uma estrutura fixa, que pode ser considerada uma “correção” na energia do sistema sem afetar a solução da equação. Podemos então escrever:

$$\left[\sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}}_{\text{constante}} - \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \Psi(\dots) = E_{tot} \Psi(\dots) \quad (2.6)$$

Adotando

$$\frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} = V_n \quad (2.7)$$

e

$$E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.8)$$

temos

$$\left[\sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - V_n \right] \Psi(\dots) = E \Psi(\dots) \quad (2.9)$$

Um termo especialmente problemático em 2.9 é o termo do potencial de Coulomb. Este termo pode ser reduzido se considerarmos a ideia de um elétron imerso em um mar de cargas. Podemos aproximar a interação de cada carga com o elétron por um “campo médio” que representa todas as cargas ao redor do elétron. Desta forma as dependências com posições de cargas interagentes pode ser reduzida a uma densidade de carga.

Consideremos agora que a solução do sistema como um todo consiste do produto das soluções de cada um de seus componentes, ou seja:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \dots \psi(\vec{r}_M) \quad (2.10)$$

Para encontrar a solução geral basta solucionarmos as equações referentes a cada $\psi(\vec{r}_i)$ e combiná-las na solução final. O problema que temos agora foi então reduzido de uma equação com 3M dimensões para um sistema de N equações de 3 dimensões.

O teorema de Hohenberg-Kohn [67] diz que a energia total de um sistema composto por um gás de elétrons no estado fundamental é um funcional da densidade de elétrons e que por meio desta densidade podemos caracterizar o Hamiltoniano do sistema. O teorema se baseia no fato de que através da densidade de elétrons pode-se definir o potencial externo que atua no núcleo de cada átomo, que por sua vez leva a uma solução unívoca para a função de onda

de vários corpos $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M)$. Com base nessa função podemos escrever

$$E = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_M \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) \hat{\mathcal{H}} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) \quad (2.11)$$

sendo que Ψ , no estado fundamental do sistema, depende unicamente da densidade de elétrons do sistema. Nosso problema agora foi reduzido a uma densidade que depende apenas de três variáveis, podendo ser expresso por

$$E = F[\rho(\vec{r})] \quad (2.12)$$

na qual $\rho(\vec{r})$ representa a densidade de elétrons do sistema.¹

A Teoria do Funcional da Densidade se utiliza desta possibilidade de caracterização do sistema por um funcional para reduzir o custo computacional de simulações baseadas em primeiros-princípios.

2.1.3 Equações de Kohn-Sham

A equações de Kohn-Sham são equações do tipo

$$\hat{f}^{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.13)$$

onde $\hat{f}^{KS}$ é denominado operador Kohn-Sham, dado por

$$\hat{f}^{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V^{KS}(r) \quad (2.14)$$

¹A notação $F[\dots]$ é utilizada para indicar que E é um funcional de $(\dots)$.

A equação foi proposta por W. Kohn e L. J. Sham [68] e busca descrever um sistema de partículas interagentes por meio de um sistema “fictício” de corpos não interagentes, que leva em conta os potenciais de troca e correlação, mas cuja densidade eletrônica seja a mesma do sistema real.

O potencial V^{KS} , equação 2.14, é denominado potencial de Kohn-Sham, sendo da forma²:

$$V^{KS} = V^{ext} + V^{Hartree} + V_{xc} \quad (2.15)$$

A ideia de Kohn e Sham foi separar a dependência implícita da densidade de elétron que existia na energia cinética e potencial de Coulomb em termos de corpos independentes, adicionando um termo para compensar a diferença com os sistemas interagentes de corpos. O termo V^{ext} corresponde ao potencial de atração elétron-núcleo e $V^{Hartree}$ corresponde ao potencial de Hartree, um funcional da densidade ρ relativo ao campo médio sentido pelo elétron, dado por:

$$V^{Hartree} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau \quad (2.16)$$

O termo V_{xc} é denominado potencial de troca e correlação e como os demais termos, calculados para corpos isolados, são facilmente determinados, se torna o único termo “relevante” na equação. O potencial de troca e correlação é dado por

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.17)$$

²É importante notar os termos apresentados em 2.15 são distintos dos termos inicialmente introduzidos em 2.1 e 2.3

sendo E_{xc} a energia de troca e correlação.³

A solução das equações de Kohn-Sham constitui-se de um método de solução autoconsistente para a densidade $\rho(\vec{r})$. Inicialmente, utiliza-se uma densidade escolhida, baseada em certos critérios de cada sistema, que é utilizada para determinar o potencial de troca e correlação. O potencial V_{xc} é inserido em 2.14, que é resolvida, fornecendo os orbitais e energias do sistema. Os orbitais fornecem uma nova densidade, que é comparada com a densidade escolhida originalmente. Caso haja grandes discrepâncias entre as densidades, esta nova densidade é reinserida no potencial de correlação e inicia-se um novo ciclo de cálculos. O ciclo é repetido até que um critério seja satisfeito, em geral quando as diferenças entre energias ou densidades de ciclos consecutivos sejam insignificantes, ou suficientemente pequenas.

O ciclo autoconsistente pode ser representado por

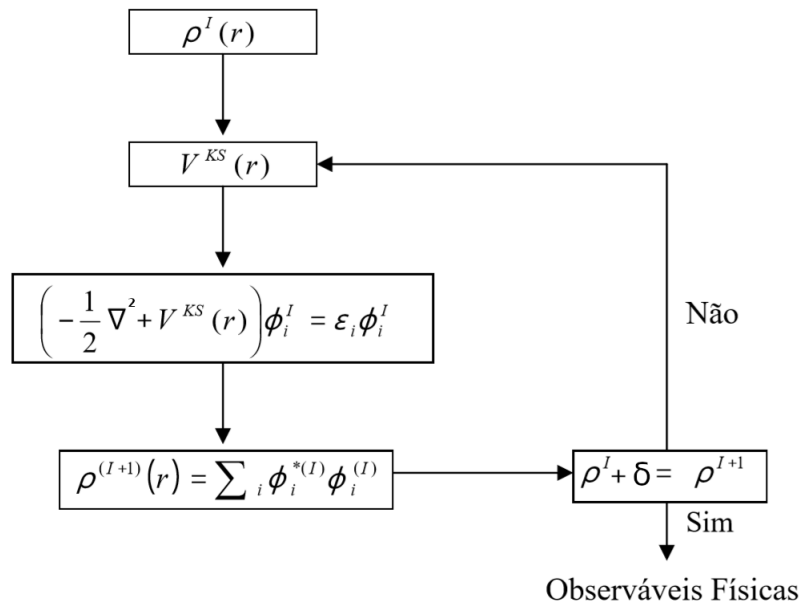


Figura 2.1: Ilustração do ciclo autoconsistente para a resolução das equações de Kohn-Sham [10]

2.1.4 LDA - Aproximação local da densidade

O método consiste em se utilizar das energia de troca e correlação local por elétron $\epsilon_{xc}(\vec{r})$, calculada para um gás de elétrons homogêneo, e utilizá-las para compor a energia de corre-

³O δ é utilizado para indicar uma derivada de funcional.

lação total, sendo que a energia ϵ_{xc} é considerada com peso dado pela densidade local $\rho(\vec{r})$. Integrando para todo o volume, podemos obter a energia total, dada por:

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\tau \quad (2.18)$$

O termo ϵ_{xc} pode ser ainda decomposto em duas partes, uma parte de correlação ϵ_c que lida com a forma como elétrons interagem entre si e uma parte de relações de troca ϵ_x que lida com interações entre corpos fermiônicos e bosônicos.

O termo de troca é conhecido, sendo obtido por Dirac [69] em 1930, dado por

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}} V \quad (2.19)$$

mas o termo de correlação não possui uma relação analítica simples como 2.19. O termo de correlação foi calculado numericamente, sendo obtido via métodos estocásticos por Ceperley e Alder [70], resultando em

$$E_c = \begin{cases} \rho V [0.311 \ln(r_s) - 0.0480 + 0.002 r_s \ln(r_s) - 0.0116 r_s] & \text{se } r_s < 1 \\ \rho V \left(\frac{-0.1423}{1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334 r_s} \right) & \text{se } r_s \geq 1 \end{cases} \quad (2.20)$$

sendo r_s o raio de Wigner-Seitz.

Sendo baseada no gás de elétrons homogêneo, a LDA em geral é melhor aplicada a materiais cujas propriedades se assimilam ao gás, como metais onde a densidade de cargas varia lentamente no espaço. Entretanto, a aproximação pode ser utilizada para descrever sólidos cristalinos, mesmo que haja grande variação de cargas espacialmente, sendo que o maior problema neste caso ocorre para a descrição do núcleo, que se torna “suavizada”.

2.1.5 GGA - Aproximação do Gradiente generalizado

Proposto inicialmente por Perdew, Burke e Ernzerhof [71] buscando obter uma forma de aproximação mais precisa que as aproximações locais, o método continua sendo de natureza local, porém levando em consideração também as variações da densidade na região de interesse.

O GGA engloba mais de uma única forma de aproximação, possuindo diferentes tipos de abordagens da energia de troca e correlação para um sistema. Estas abordagens colocam a energia como funcional da densidade e seu gradiente, abrangendo funcionais que levam em conta a energia cinética, gradientes de ordem 2 da densidade, entre outros [72].

A forma geral da energia de troca e correlação neste tipo de aproximação é dada por:

$$E_{xc} \equiv E_{xc}[\rho, \nabla\rho, \dots] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}) [\rho(\vec{r}), \nabla\rho, \nabla^2\rho, \dots] \quad (2.21)$$

As diferentes funções das quais a energia depende definem a aproximação de GGA utilizada, sendo que uma das mais populares é a GGA-PBE de Perdew, Burke e Ernzerhof [71]. Cada abordagem pode ser capaz de fornecer informações mais precisas sobre diferentes aspectos do sistema, como comprimento de ligações, energias de ligação, constantes de rede, dentre outras [10]. Isto torna a técnica como um todo extremamente versátil, fornecendo métodos que se aplicam a diversas situações e objetivos.

Comparado ao LDA, o GGA possui tanto vantagens como desvantagens. O LDA define bem sistemas onde a variação de cargas é relativamente baixa, mas falha caso contrário. Já o GGA não lida bem quando interações de Van Der Waals, ou outras forças dispersivas, estão envolvidas. De forma geral o LDA é melhor aplicado a sistemas cristalinos, de variação de densidade uniforme, enquanto o GGA é melhor aplicado a sistemas onde há uma grande variação espacial da densidade de cargas.

2.1.6 Funcionais HSE06

Métodos como a aproximação local por muitos anos foram o padrão de cálculos do método DFT devido ao seus baixos custos computacionais e ampla disponibilidade em pacotes de software. Entretanto existem situações onde a introdução de termos não-localizados de Hartree-Fock se mostram necessários para uma descrição precisa das propriedades dos sistemas, em particular na descrição dos *gaps* de energia.

Para permitir uma avaliação mais precisa das propriedades destes sistemas, é proposta então a introdução parcial do termo de interação de Hartree-Fock de forma a descrever mais precisamente as interações do sistema em questão. Tal termo introduz consigo um custo computacional que se torna proibitivo em sistemas de maior escala onde a interação pode ter um longo alcance, dependendo do sistema em questão, e diferentes variantes de funcionais híbridos são introduzidas de forma a priorizar certas propriedades dos sistemas estudados.

Dentre estes funcionais, se destaca para o estudo de semicondutores o HSE06, uma variante dos funcionais híbridos introduzida em 2003 [73] que se mostra eficaz na determinação de *gaps* de energia e parâmetros de rede, e que busca utilizar o termo de HF apenas para interações de curto alcance, substituindo o termo de longo alcance por um termo correspondente obtido com base na teoria do funcional PBE.

O termo resultante de troca e correlação é dado por⁴:

$$E_{xc}^{HSE} = \frac{1}{4}E_x^{SR}(\mu) + \frac{3}{4}E_x^{PBE,SR}(\mu) + E_x^{PBE,LR}(\mu) + E_c^{PBE} \quad (2.22)$$

onde é possível observar a separação do termo de troca em partes de curto e longo alcance (representados pelos sobrescritos *SR* e *LR*, respectivamente) com a introdução dos termos obtidos do funcional PBE, sendo que E_x^{SR} pode ser obtido reescrevendo o termo de troca de Fock utilizando a decomposição do *kernel* de Coulomb, que nos fornece:

⁴Para o funcional HSE06 $\mu \approx 0,2 \text{ \AA}$ é convencionalmente utilizado. [73, 74]

$$E_x^{SR} = -\frac{e^2}{2} \sum_{n\mathbf{k}, m\mathbf{q}} f_{n\mathbf{k}} f_{m\mathbf{q}} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{erfc(\mu|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{m\mathbf{q}}^*(\mathbf{r}') \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \psi_{m\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

Com tais aproximações, variando o parâmetro μ é possível obter maior precisão em troca de custo computacional, sendo que até valores $\mu \approx 0,11$ é possível se obter grandes benefícios com relativamente baixo aumento de custo computacional [11], como pode ser visto na tabela representada na figura 2.2.

Method μ	HSE06 0.11	HSE06 0.15	HSE06 0.20	PBE ∞
Semiconductors and insulators (13 solids)				
ME	-0.12	-0.28	-0.44	-1.07
MAE	0.21	0.32	0.46	1.07
Max (+)	0.43	0.29	0.17	None
Max (-)	-0.82	-1.03	-1.27	-2.88

Figura 2.2: Tabela com erros relativos em gaps de semicondutores para diferentes funcionais. Figura adaptada de [11]

2.1.7 PAW - Projector Augmented Wave Method

O método PAW consiste de uma técnica proposta inicialmente por P. E. Blöchl em 1994 [75, 76] que busca generalizar a abordagem APW (*Augmented plane-wave method*) e aproximá-la das técnicas de pseudopotenciais, possuindo características comuns a ambos os métodos.

As funções de onda que descrevem um átomo são particularmente complexas próximas ao núcleo, onde oscilam rapidamente. Busca-se então um método de descrever estas funções por meio de pseudo-funções suaves, bem comportadas.

O método APW contorna tais problemas definindo que os elétrons são praticamente livres longe dos núcleos, e descreve-os utilizando ondas planas. Na região próxima ao núcleo, no entanto, se considera que as influências externas sejam mínimas e elétrons podem ser tratados como se estivessem em um átomo livre, com funções correspondentes.

Os pseudopotenciais por sua vez abordam o problema realizando descrição do sistema por meio um potencial aproximado que substitui o potencial real, visto que este gera complicações perto do núcleo, em especial, e abordando diretamente apenas os elétrons de valência, que possuem maior influência sobre as propriedades do sistema.

No PAW, inicialmente definem-se as funções $|\Psi\rangle$ e $|\tilde{\Psi}\rangle$ através da relação

$$\hat{T}|\tilde{\Psi}\rangle = |\Psi\rangle \quad (2.24)$$

na qual $|\Psi\rangle$ representa a função de onda “verdadeira” e $|\tilde{\Psi}\rangle$ a função auxiliar suave, sendo $\hat{T}$ o operador que leva a $|\tilde{\Psi}\rangle$ a $|\Psi\rangle$.

Como as funções verdadeiras se suavizam naturalmente conforme se distanciam do núcleo, as funções auxiliares não são necessárias a uma certa distância do núcleo. Definimos então $\hat{T}$ por

$$\hat{T} = 1 + \sum_a \hat{T}^a \quad (2.25)$$

sendo que a representa o índice do átomo e $\hat{T}^a$ não possui efeito para $|\vec{r} - \vec{R}_a| > r_c^a$ sendo r_c^a um raio de corte e $\vec{R}_a$ o vetor posição do núcleo referente ao átomo a . Definimos o volume designado por $|\vec{r} - \vec{R}_a| < r_c^a$ como *Augmentation Spheres*, que serão referidas como AS deste ponto em diante.

Expandimos agora $|\Psi\rangle$ em funções parciais $|\phi_i^a\rangle$ sendo que cada função i possui uma correspondente suavizada $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$. Estas funções devem requerer, dentro das AS, então

$$|\phi_i^a\rangle = (1 + \hat{T}^a)|\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (2.26)$$

e, logo

$$\hat{T}|\tilde{\phi}_i^a\rangle = |\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (2.27)$$

Se as funções parciais formam um conjunto completo, podemos escrever $|\tilde{\Psi}\rangle$ como

$$|\tilde{\Psi}_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (2.28)$$

sendo P_{ni}^a coeficientes de expansão.

Como $|\phi_i^a\rangle = \hat{T}|\tilde{\phi}_i^a\rangle$, podemos escrever

$$|\Psi_n\rangle = \hat{T}|\tilde{\Psi}_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\phi_i^a\rangle \quad (2.29)$$

que implica que os coeficientes P_{ni}^a são os mesmos para ambas as funções.

Utilizando agora um conjunto de funções $|\tilde{p}_i^a\rangle$, chamadas funções de projeção, que satisfazem as condições de completeza e ortogonalidade dentro das AS (por conveniência define-se $\langle \vec{r} | \tilde{p}_i^a \rangle = 0$ para $r > r_c^a$), ou seja

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a| = \mathbb{1} \quad (2.30)$$

e

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle = \delta_{ij} \quad (2.31)$$

Usando a relação de completeza 2.30 podemos reescrever 2.25 como

$$\hat{T}^a = \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a| \quad (2.32)$$

e como, fora das AS, temos que

$$|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle = 0 \quad (2.33)$$

Desta forma podemos definir $\hat{T}$ em termos das funções de projeção

$$\hat{T} = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a| \quad (2.34)$$

e, assim, definir $|\Psi_n\rangle$ como

$$|\Psi_n\rangle = \hat{T}|\tilde{\Psi}_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_n\rangle \quad (2.35)$$

sendo que

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_n\rangle = \sum_j P_{nj}^a \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_j^a\rangle = \sum_j P_{nj}^a \delta_{ij} = P_{ni}^a \quad (2.36)$$

A partir das relações 2.35 e 2.34 temos então a função de onda $|\Psi_n\rangle$ assim como o operador $\hat{T}$ à partir das funções auxiliares suavizadas. Com isto temos agora uma representação da função de onda (ver figura 2.3) composta por um elemento localizado, referente aos núcleos (contendo os índice a sobrescritos na equação) que podem ser representados por uma grade centrada nos átomos e uma parte deslocalizada cujo comportamento é suave e pode ser facilmente descrito.

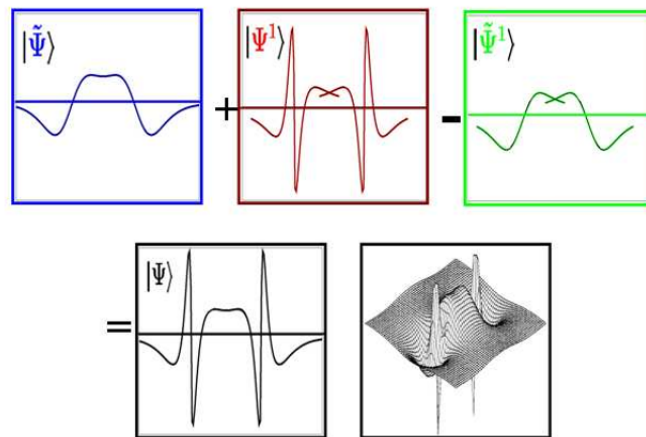


Figura 2.3: Representação da composição da função de onda pelo método PAW. Imagem adaptada de [12]

2.2 Softwares Utilizados

2.2.1 VASP

A modelagem dos materiais foi realizada utilizando o *software* VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) que consiste em um pacote de ferramentas de *software* para cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica e dinâmica molecular. Para tal é obtida uma solução aproximada da equação de Schrödinger para vários corpos, possibilitada pela Teoria do Funcional da Densidade, Equações de Kohn-Sham, ou método Hartree-Fock, além de métodos de funcionais híbridos, Funções de Green e Teoria de Perturbação de vários corpos.

O *software* não possui interface gráfica e utiliza de arquivos de entrada que fornecem dados iniciais do sistema (estrutura, íons, potenciais, etc) assim como os parâmetros específicos de cada modelagem para realizar os cálculos. De uma forma geral introduz-se uma estrutura inicial do sistema, à partir da qual se obtém uma estrutura estável, com base na qual se gera uma distribuição de cargas, que permite obter propriedades do sistema.

O pacote VASP utiliza-se de pseudopotenciais de VanDerBilt e o método PAW (Projector Augmented Wave) para reduzir o número de ondas planas que descrevem o sistema, em particular nos elétrons de caroço dos átomos, tornando a simulação computacionalmente viável.

2.2.2 Quantum Espresso (QE)

Um dos *softwares* utilizados foi o Quantum Espresso, que é uma distribuição gratuita de código aberto. Nele estão integrados códigos capazes de calcular estrutura eletrônica com base em DFT, utilizando um conjunto de base de ondas planas e pseudopotenciais diversos [77].

A distribuição é baseada em dois pacotes principais, PWscf e CP, i.e., cálculos autoconsistentes e dinâmica molecular. Para obter o melhor desempenho, o código foi compilado empregando o uso sistemático de bibliotecas matemáticas padronizadas (BLAS, LAPACK [78] e FFTW [79]), para quais existem implementações altamente otimizadas em muitas plataformas.

O Quantum Espresso usa um kit de ferramentas de entrada/saída chamada *iotk*, esse kit processa os dados formatados em XML⁵, em vez do formato Fortran binário nativo, sendo possível assim utilizar os dados de saída em outros pacotes computacionais, como por exemplo o Yambo Code [80].

2.2.3 Yambo Code

Assim como o Quantum Espresso o Yambo Code é um *software* de código aberto, baseado na teoria de perturbação de muitos corpos para calcular excitações eletrônicas e ópticas [80].

Para a execução em primeiro nível (pré-processamento) é necessário converter a saída do Quantum Espresso em arquivos de “banco de dados” NetCDF⁶ (ns.db1 e ns.wf). Para executar em nível principal (por exemplo: Resposta linear, GW e Equação de Bethe-Salpeter), é necessário certificar que os cálculos DFT utilizaram pseudopotenciais de norma conservada (NC).

Para analisar as propriedades ópticas é necessário obter a solução da equação de Bethe-Salpeter (BSE), que é uma abordagem de primeiros princípios para calcular excitações neutras em sistemas de estado sólido [81]. O diagrama a seguir 2.4 descreve os passos necessários para obter a matriz dielétrica macroscópica ϵ_M . O espectro de absorção óptica corresponde a $Im\epsilon_M(\omega)$.

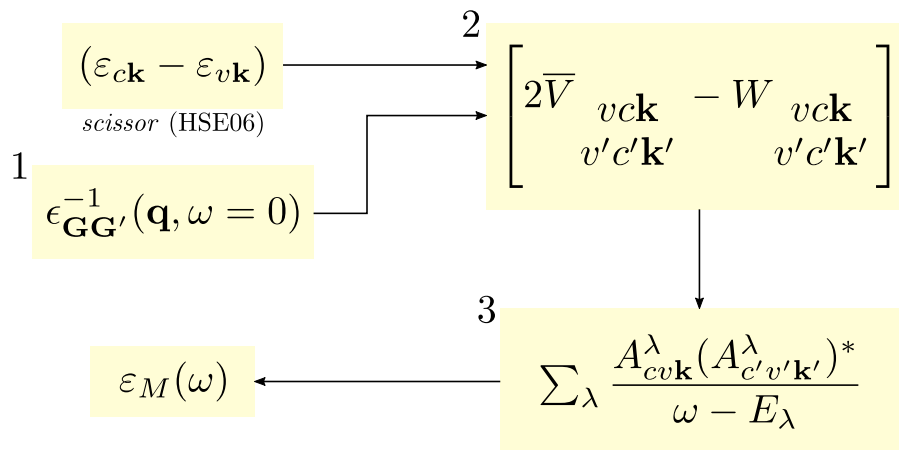


Figura 2.4: Diagrama para resolver a Equação de Bethe Salpeter (BSE)

⁵XML (*Extensible Markup Language*) é um formato de dados organizados de forma hierárquica

⁶Conjunto de bibliotecas que suportam acessos e compartilhamentos de dados orientados a *array's*

Depois do pré-processamento do cálculo DFT é necessário calcular a blindagem estática (1), que é basicamente obter a resposta linear do sistema, ou seja, obter a função dielétrica da aproximação de partícula independente (IP).

Em seguida para resolver núcleo BSE (2), é necessário reescrever W no espaço de transições entre os estados de valência e condução como um problema de autovalor para duas partículas Hamiltonianas (elétron-buraco). O núcleo BSE (3) desloca (contribuições diagonais) quanto acopla (contribuições fora da diagonal), uma vez que o problema é tratado como uma matriz. Para poupar uma demanda computacional grande, normalmente evita-se a contribuição fora da diagonal (Aproximação Tamm-Dancoff [82]).

A diferença das energias $\Delta\epsilon_{cv\mathbf{k}} = \epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}}$ é adicionada à matriz imediatamente antes do solucionador, assim as energias de Kohn-Sham (DFT) são corrigidas por meio de um *Scissor*-HSE06 (tesoura):

$$\Delta\epsilon_{cv\mathbf{k}} = M_c(\epsilon_{c\mathbf{k}}^{KS} - CBM) - M_v(\epsilon_{v\mathbf{k}} - VBM) + Scissor \quad (2.37)$$

Assim há uma renormalização da largura de banda linearmente em relação ao mínimo da banda de condução (CBM) e ao máximo da banda de valência (VBM).

2.3 Procedimentos

Os resultados a serem apresentados foram obtidos à partir dos métodos acima descritos fornecidos pelo pacote VASP, utilizado-se tanto do método PAW, assim como pseudopotenciais híbridos. Foram introduzidas estruturas iniciais dos sistemas as quais passaram por um processo de relaxamento estrutural, buscando otimizar a estrutura do sistema de forma que tensores de força se reduzissem abaixo de um certo parâmetro.

Utilizando esta estrutura, busca-se então determinar a distribuição de cargas através de um cálculo SCF (Self Consistent Field) com os parâmetros estruturais fixados. Uma vez determinada a distribuição de cargas do sistema, é possível utilizá-la nos demais cálculos para determinação das propriedades do sistema.

(...)

Foi utilizado o QE e o Yambo Code para obter as propriedades ópticas dos *pristines* e Janus (PtXY; X,Y=S,Se,Te) de suas monocamadas.

Foi calculado por meio QE as energias Kohn-Sham (DFT), utilizando os pseudopotenciais NC, partindo de uma nova estrutura do pseudopotencial Vanderbilt otimizadas (ONCVPSP) [83]. A principal vantagem do ONCVPSP é que ele produz pseudos que geralmente são mais suaves, ou seja, levam a resultados convergentes em energias de corte mais baixas e mais precisas (estados de semi-núcleo podem ser incluídos) [83]. Com o intuito de descrever as propriedades ópticas com precisão aumentamos a energia de corte para 1000 eV e 16x16x1 a grade de *k-points*, adicionando cerca de 180 estados vazios.

Para simular um nanomaterial isolado, usou-se um potencial de Coulomb truncado [84], que permite alcançar uma convergência mais rápida, eliminado de maneira efetiva a interação entre as imagens repetidas ao longo da direção não periódica.

Por fim, foram incluídas cinco bandas de valência e cinco bandas de condução com base para os autoestados excitônicos.

Capítulo 3

Resultados e Discussões - Sistema PtX_2 , $\text{X}=\text{S}$, Se , Te e suas variantes Janus

Neste capítulo iremos apresentar os resultados e discussões dos sistemas baseados em PtX_2 e PtXY ($\text{X}, \text{Y}=\text{S}$, Se , Te). Os resultados serão divididos em dois principais eixos de investigação. Primeiramente apresentaremos os resultados para as monocamadas e bicamadas dos sistemas puros PtX_2 . Na sequência investigaremos as propriedades dos sistemas Janus PtXY .

3.1 Sistema PtX_2 , $\text{X}=\text{S}$, Se , Te - Monocamadas e Bicamadas

3.1.1 Propriedades Estruturais

Nesta seção iniciamos com a análise das propriedades estruturais das monocamadas de PtX_2 ($\text{X} = \text{S}$, Se , Te). Foram consideradas duas possíveis fases iniciais para as monocamadas de PtX_2 , fase 2H e 1T, conforme apresentado na figura 1.3 do capítulo 1.3. Para isso, antes de iniciarmos com a análise das propriedades estruturais dos sistemas, tanto em monocamadas

quando em bicamadas, determinamos qual fase é a mais estável. Para isso, realizamos cálculos de fônons para ambas as fases.

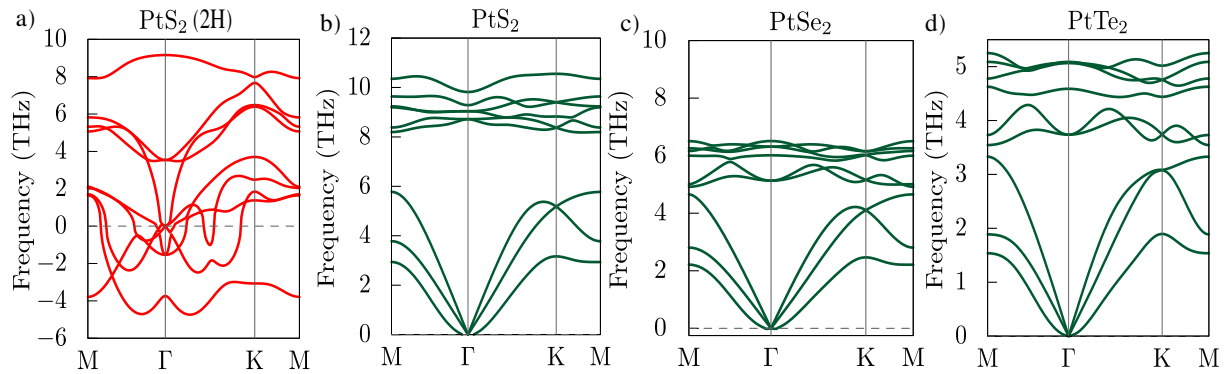


Figura 3.1: Espectro de fônons calculado para: (a) fase 2H da monocamada de PtS_2 ; fase 1T das monocamadas de (b) PtS_2 ; (c) PtSe_2 ; (d) PtTe_2 .

Na figura 3.1 mostramos o espectro de fônons para um sistema na fase 2H (a) e o restante na fase 1T (b), (c) e (d). Como podemos observar, o caso apresentando para a fase 2H da monocamada de PtS_2 apresenta modos vibracionais imaginários, representados pelas frequências negativas de vibração no seu espectro de fônons. Assim, mostramos que esse sistema não é estável dinamicamente, não sendo possível a sua síntese. O restante dos sistemas na fase 2H também mostraram-se instáveis, até mesmo para a construção da geometria na fase 2H, não sendo possível a obtenção de uma estrutura cristalina para o cálculo do espectro de fônons. Assim, os resultados não são apresentados aqui.

Para os sistemas na fase 1T, figuras (b)- PtS_2 , (c)- PtSe_2 e (d)- PtTe_2 não apresentam modos vibracionais negativos, demonstrando que o sistema é estável dinamicamente. Se compararmos também a diferença de energia entre uma fase e outra, observamos que a fase 1T para o PtS_2 é 2.12 eV mais estável que a fase 2H. Dessa forma, continuaremos o estudo somente considerando a fase 1T.

Tendo determinado a fase mais estável, passamos para a análise das propriedades estruturais dos sistemas na fase 1T, conforme mostrado na figura 3.2, onde apresentamos as geometrias para os três sistemas, PtS_2 , PtSe_2 e PtTe_2 .

Na tabela 3.1.1 apresentamos os parâmetros estruturais obtidos através das simulações. Como podemos observar, o átomo de Pt na configuração 1T fica confinado em um ambiente octaédrico formados pelos calcogênios. Além disso, observamos um aumento do parâmetro de

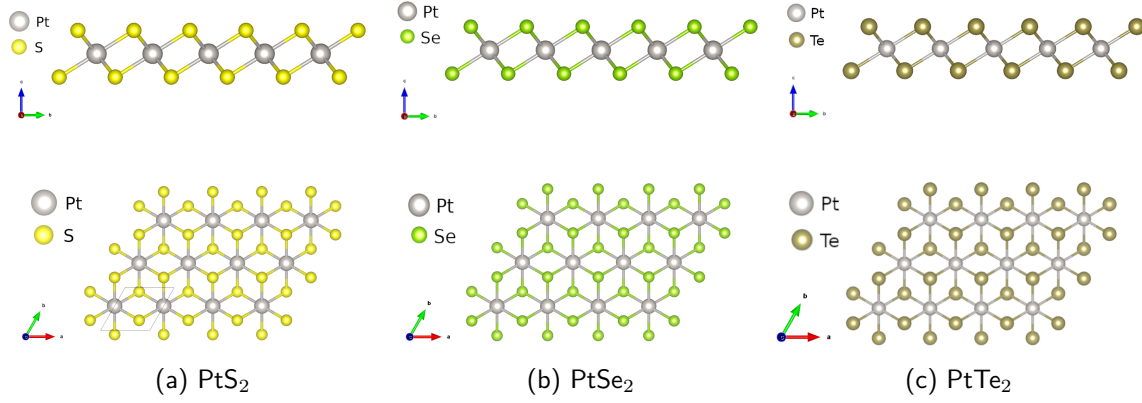


Figura 3.2: Estrutura dos materiais após o relaxamento estrutural na fase 1T, referente aos materiais: (a) PtS₂; (b) PtSe₂; (c) PtTe₂

rede com o aumento do raio atômico do calcogênio. Este efeito ocorre em todos os materiais que possuem esta estrutura cristalina. Observamos também que a simetria hexagonal é mantida não ocorrendo nenhuma distorção nos ângulos dos vetores de rede, como demonstrado pelo ângulo α na tabela 3.1.1.

	a	α
PtS ₂	3.53 Å	120°
PtSe ₂	3.70 Å	120°
PtTe ₂	3.98 Å	120°

Tabela 3.1: Tabela de parâmetros estruturais obtidos para os materiais após relaxamento estrutural.

Dando sequência na análise das propriedades estruturais dos sistemas, além das monocamadas consideramos em nossos cálculos bicamadas de PtX₂, X=S, Se, Te. Na figura 3.1.1 mostramos um exemplo do empilhamento de duas camadas, com a distância característica entre as camadas, d_c

Além das constantes estruturais, um parâmetro importante no estudo de sistemas van der Waals (vdW), que define se um sistema se liga através dessas ligações fracas, é a energia de ligação. Assim, definimos a energia de ligação entre as camadas como sendo E_b definida pela seguinte equação:

$$E_b = nE_1 - E_n, \quad (3.1)$$

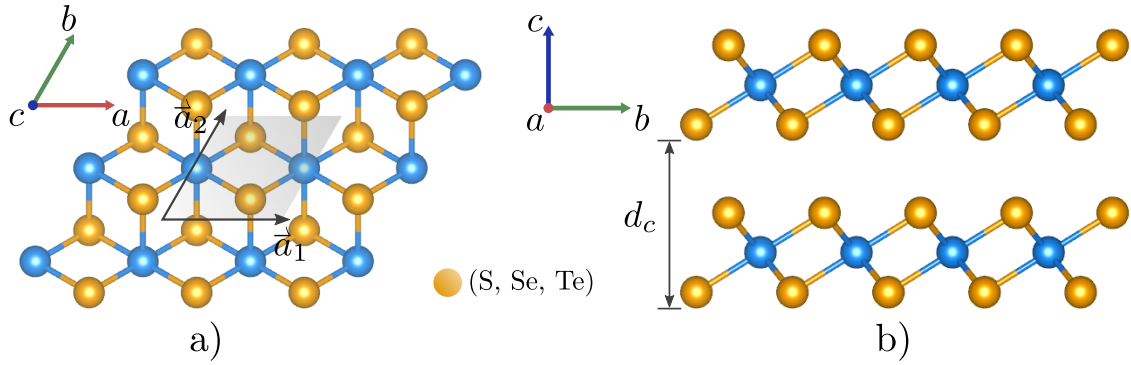


Figura 3.3: (a) Vista superior de uma bicamada do sistema PtX_2 , mostrando os vetores de rede e a célula unitária do sistema. (b) Vista lateral de uma bicamada de PtX_2 , mostrando o empilhamento entre as duas camadas e a distância d_c entre as duas camadas.

onde E_1 é a energia total de uma monocamada, n representa o número de camadas e E_n é a energia total do sistema com n camadas. No nosso trabalho $n = 2$ pois estamos considerando somente bicamadas.

Sistema	n	E_b (meV/Å ²)	d (Å)	a (Å)
PtS ₂	1	–	–	3,53
	2	36	3,47	3,53
PtSe ₂	1	–	–	3,70
	2	48	3,50	3,70
PtTe ₂	1	–	–	3,98
	2	60	3,73	3,98

Tabela 3.2: Tabela de parâmetros estruturais e energias de ligação para as bicamadas de PtX_2 . Todos os resultados para as energias de formação são apresentados por fórmula unitária.

Na tabela 3.2 mostramos os resultados das propriedades estruturais das bicamadas de PtX_2 . Apresentamos o parâmetro de rede a e a distância entre as camadas d_c . Não foram observadas mudanças nos parâmetros de rede dos sistemas, onde todos apresentam um parâmetro de rede constante. Com respeito à distância entre as camadas, observamos um aumento do valor com o aumento do número de camadas, embora este incremento seja relativamente pequeno. Quando analisamos a evolução dos parâmetros de rede (a) e da distância entre camadas (d_c) variando-se o calcogênio, observamos um aumento, indo do S até o Te, como já era esperado, com o aumento do raio atômico do calcogênio.

Se compararmos as energias de ligação apresentadas na tabela com as energias de ligação em sistemas vdW conhecidos como o grafite, $E_b=50$ meV/Å², h-BN, $E_b=65$ meV/Å², o fosforeno $E_b=60$ meV/Å² [85], podemos observar que as bicamadas de PtX_2 apresentam uma

energia de semelhante aos outros materiais van der Waals convencionais e conhecidos. Assim, podemos concluir que as bicamadas de PtX_2 comportam-se como materiais de vdW, e dessa forma espera-se que suas propriedades eletrônicas sejam preservadas quando tais sistemas são empilhados.

3.1.2 Propriedades Eletrônicas

Tendo determinado a estabilidade e as propriedades estruturais tanto das monocamadas, quanto das bicamadas de PtX_2 , partiremos agora para a análise das propriedades eletrônicas desses materiais. Todos os resultados apresentados nesta seção foram obtidos sem a inclusão da interação spin órbita (SOC - *spin orbit coupling*).

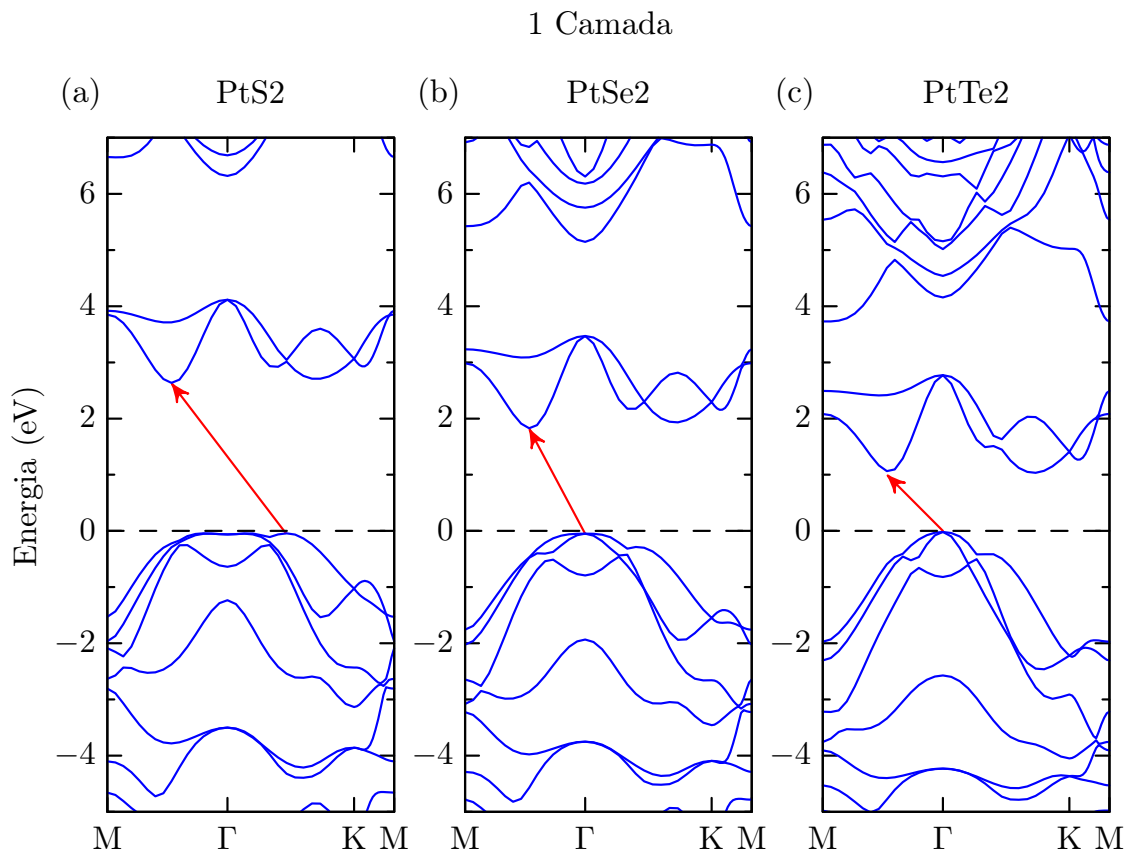


Figura 3.4: Estrutura de bandas para as monocamadas de (a) PtS_2 , (b) PtSe_2 e (c) PtTe_2 . O zero foi definido como o topo da banda de valência dos sistemas, representado pela linha preta tracejada. A seta vermelha indica a posição do topo e fundo das bandas de valência e condução.

As estruturas de bandas eletrônicas das monocamadas PtX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) estão representadas na figura 3.4. Verificamos para todos os sistemas que o fundo da banda de condução

não estão localizados em um ponto de alta simetria. Observamos para o sistema PtS_2 que o topo da banda de valência também não está localizados em um ponto de alta simetria, enquanto que o PtSe_2 e PtTe_2 localizam-se no ponto Γ . Assim, tais resultados indicam que as monocamadas PtS_2 , PtSe_2 e PtTe_2 são semicondutores de *gap* indireto. Os resultados para o *gap* de energia mostram um *gap* indireto da ordem de: PtS_2 (2,67 eV); PtSe_2 (1,87 eV); PtTe_2 (1,0 eV). Esses valores estão em acordo com outros resultados apresentados na literatura [86, 87].

Um ponto importante que podemos observar é que o estado que define o topo da banda de valência no sistema PtS_2 , que está à direita do ponto Γ , quando mudamos para os materiais PtSe_2 e PtTe_2 este estado torna-se mais profundo, e dessa forma o topo da banda de valência transita para o ponto Γ .

Antes de passarmos ao estudo das bicamadas, é importante entendermos qual a composição de cada banda das monocamadas. Dessa forma, conseguiremos entender qual o comportamento tanto das bicamadas, quanto em possíveis composições desses sistemas em heteroestruturas de van der Waals. Assim, apresentamos na figura 3.5 a projeção da estrutura de bandas, primeiramente com respeito à sua composição atômica, onde conseguimos determinar claramente a contribuição do calcogênio e do metal na estrutura de bandas.

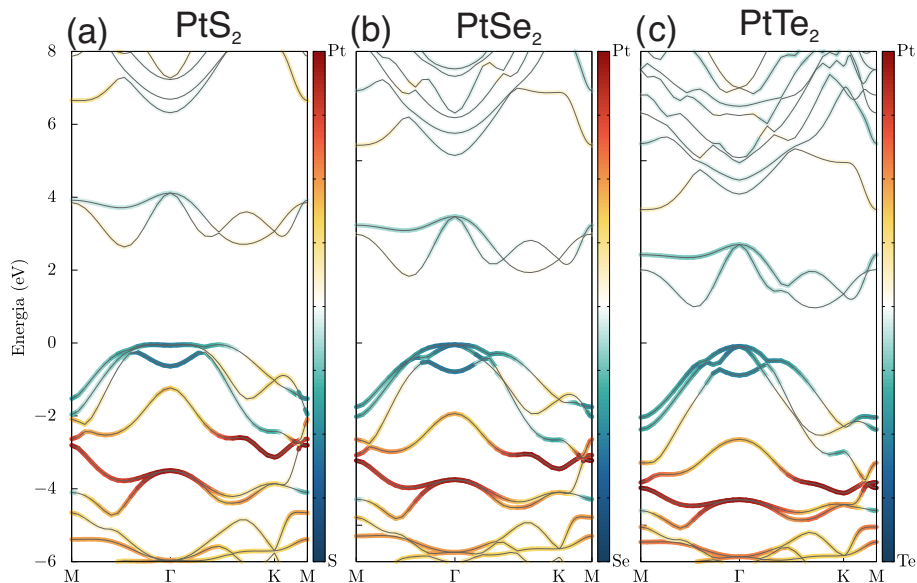


Figura 3.5: Estrutura de bandas a monocamada projetada em seus respectivos átomos para os sistemas (a) PtS_2 , (b) PtSe_2 e (c) PtTe_2 . O zero foi definido como o topo da banda de valência dos sistemas.

Como podemos observar na figura 3.5, todos os sistemas apresentam um comportamento

semelhante com respeito à composição atômica das bandas. Para o caso da banda de valência, observamos uma dependência maior no calcogênio (S, Se, Te). No caso da banda de condução, observamos que os estados podem ser observados como uma combinação de estados tanto do calcogênio quanto do metal, sendo que esse efeito fica mais claro no sistema PtS_2 (3.5(a)).

Um outro entendimento mais aprofundando, que pode nos fornecer informações sobre como interações externas podem estar atuando nesses sistemas, é a decomposição das bandas com respeito aos seus orbitais atômicos. Para isso, apresentamos na figura 3.6 a composição orbital de cada estado na estrutura eletrônica. A partir desses resultados, observamos que os estados dominantes na banda de valência vem dos átomos de enxofre, onde para o caso do PtS_2 o topo da banda de valência é composto por orbitais do tipo p_z , que são perpendiculares ao plano da folha. Além disso, a composição do tipo $p_{x,y}$ dos outros estados que estão na valência, mostram que deformações no plano da folha irão afetar fortemente esses estados.

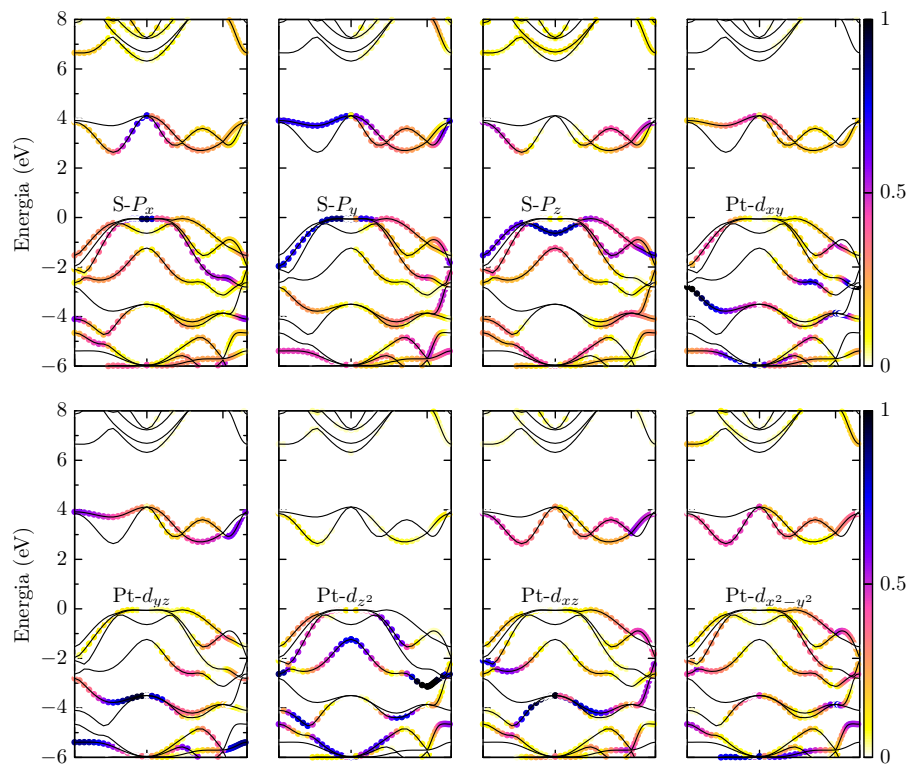


Figura 3.6: Estrutura de bandas projetada nos orbitais da monocamada de PtS_2 . O zero foi definido como o topo da banda de valência dos sistemas.

Dando continuidade, a estrutura de banda das bicamadas PtX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$) são apresentadas na figura 3.7. Como podemos observar na tabela 3.3, os valores do *gap* são menores em relação ao sistema de apenas uma única camada. Para o PtTe_2 , a redução foi extremamente expressiva, caindo de 1,0 eV para apenas 140 meV. Para o PtS_2 e PtSe_2 , a

Material	<i>bandgap</i> (eV)	
	Monocamada	Bicamada
PtS ₂	2,67	1,82
PtSe ₂	1,87	1,0
PtTe ₂	1,0	0,14

Tabela 3.3: Diferença de *bandgap* entre a bicamada e monocamada do PtX₂.

redução do *gap* foi de 68 e 53 %, respectivamente. A transição entre as bandas de condução e valência se dão de forma indireta, com o fundo da banda de condução localizado entre os pontos de alta simetria Γ e K . Na banda de valência, as bicamadas de PtSe₂ e PtTe₂ apresentam um deslocamento do ponto de transição em relação às monocamadas, indo do ponto de alta simetria Γ para $\Gamma - K$.

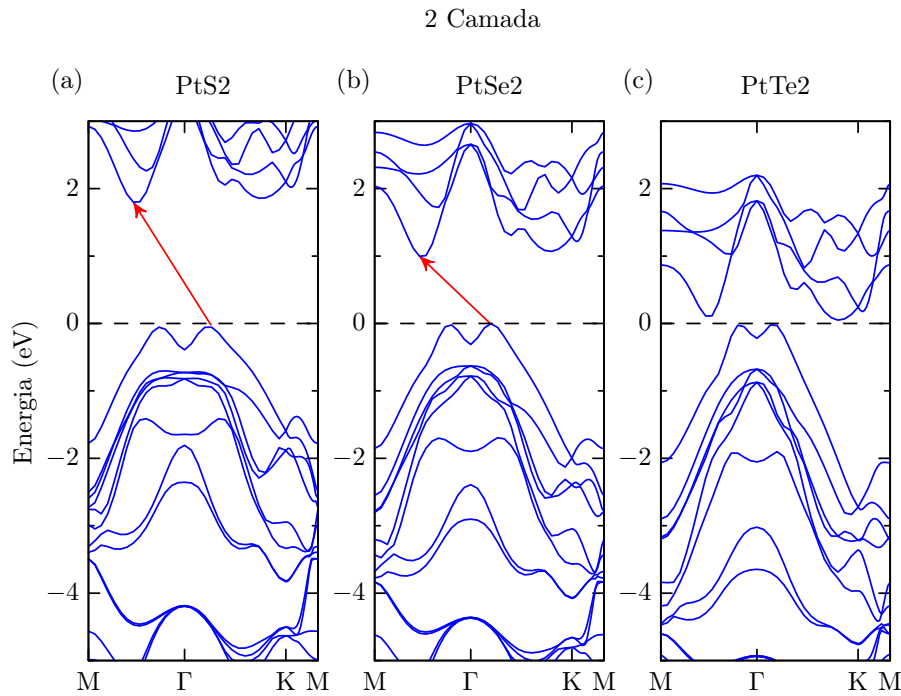


Figura 3.7: Estrutura eletrônica das bandas (a) PtS₂, (b) PtSe₂ e (c) PtTe₂ em duas camadas. O sistema foi alinhado ao nível de Fermi. As setas vermelhas indicam a transição entre as bandas.

Diversas podem ser as aplicações para esses sistemas van der Waals. Uma delas é na composição de heteroestruturas van der Waals com outros materiais, para a criação de sistemas com alguma propriedade desejada. Dessa forma, uma informação relevante é como se dá o alinhamento dos níveis de energia em relação a um referencial absoluto, como por exemplo o nível de vácuo. Essas informações nos permitem determinar o *band offset* e como os níveis do material irão estar localizados.

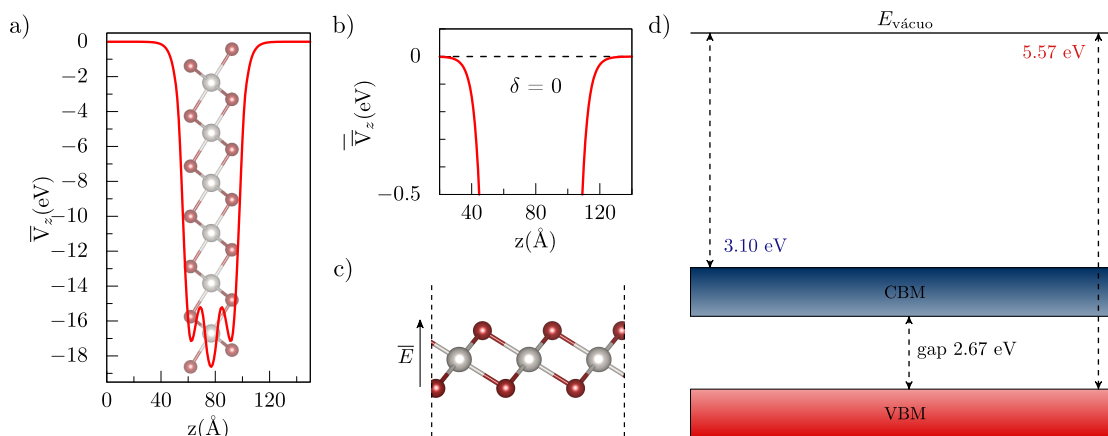


Figura 3.8: (a) Potencial eletrostático médio para o PtS_2 ao longo da direção perpendicular. (b) Detalhes entre os níveis de vácuo. (c) Direção do campo elétrico. (d) Ilustração esquemática dos *offsets* de banda e alinhamento dos níveis de energia em relação ao vácuo, apresentando os valores do CBM e VBM.

Assim, para determinar esses alinhamentos, calculamos o nível do vácuo através da média do potencial eletrostático ao longo da direção perpendicular do material, conforme mostrado na figura 3.8(a) e (b). Conforme podemos observar o nível do vácuo localiza-se no zero de energia, como era de se esperar, dado que o sistema não apresenta nenhum tipo de polarização intrínseca e também devido a simetria entre os dois lados do material. Dessa forma, tomamos esse nível como referência e alinhamos todos os níveis de energia para os sistemas tanto em monocamada, quanto em bicamadas, sempre usando a mesma referência, que é o nível de vácuo. Um exemplo é mostrado na figura 3.8(d) para o caso do PtS_2 . O resultado completo mostramos na figura 3.9, mas as monocamadas de bicamadas.

Primeiramente, observamos que os estados que sofram a maior movimentação estão na banda de valência. Este efeito é decorrente da composição orbital da valência ser majoritariamente de orbitais do enxofre e também de parte de sua composição de orbitais p_z para fora do plano. Tal efeito é muito menos visível quando comparamos as monocamadas com as suas respectivas bicamadas com respeito à banda de condução, onde esta permanece praticamente na mesma posição, pois a sua composição é principalmente de orbitais s que não interagem entre si quando duas monocamadas são postas juntas para formar as bicamadas.

Finalmente, esses materiais semicondutores bidimensionais tem se mostrado elementos chave para a criação de sistemas de geração de hidrogênio, utilizando a fotocatalise da molécula de água. A quebra da molécula de água ocorre quando um fóton é absorvido pelo material

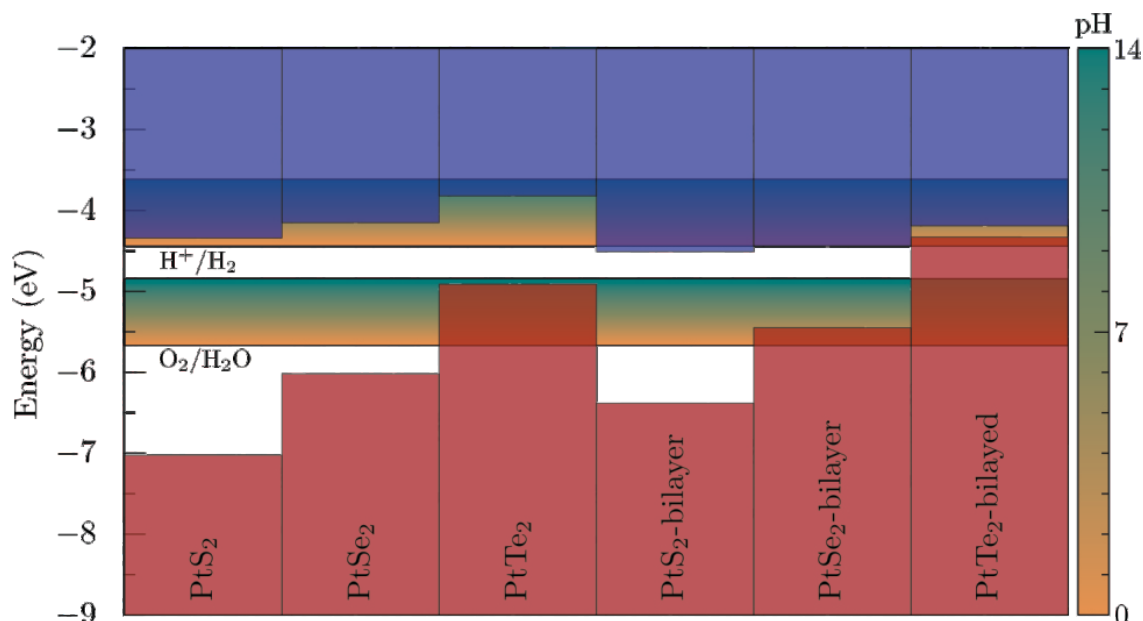


Figura 3.9: Alinhamentos dos níveis de energia de valência e condução para as monocamadas e bicamadas de PtX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Eles estão alinhados com o nível de vácuo. Também apresentamos o potencial de redução/oxidação da água em relação ao valor de pH.

semicondutor, gerando um par elétron-buraco. Esses elétrons excitados atuam como agentes redutores na reação de redução, gerando H_2 , e os buracos atuam como agentes oxidantes na reação de oxidação, gerando O_2 . Um bom semicondutor para a quebra da molécula de água deve apresentar um *gap* de energia em torno de 1,23 eV e o mais importante é que os seus níveis de energia estejam alinhados próximos aos potenciais da água. Assim, conforme apresentamos na figura 3.9, a maioria dos materiais com exceção dos compostos de PtS_2 apresentam as condições para ser um bom fotocatalizador.

3.1.3 Propriedades Ópticas

Nesta seção analisaremos o impacto dos efeitos excitônicos nas propriedades ópticas do *pristines* PtX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). O caráter 2D e a blindagem dielétrica fraca dão origem a interações de Coulomb significativas, resultando na formação de pares elétron-buraco ligados (excítons) após a excitação óptica. Os excítons dominam a resposta óptica e são importantes para desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos.

É importante enfatizar que apenas as transições ópticas diretas são avaliadas, não consideramos processos de ordem superior, como a absorção simultânea de um fóton com acoplamento

de fônon. Além disso, devido ao elevado custo computacional para realizarmos cálculos de GW, utilizamos a inclusão de um operador *Scissor*, que irá renormalizar os espectros ópticos. Detalhes dos valores estão na Tabela 3.1.3.

	GGA-PBE (eV)	HSE06 (eV)	<i>Scissor</i> (eV)	E_e
PtS ₂	1,93	2,85	0,92	0,62
PtSe ₂	1,58	2,28	0,70	0,31
PtTe ₂	1,20	1,66	0,46	1,0

Tabela 3.4: Tabela com os *gaps* diretos do PtX₂ (X=S,Se,Te) com o funcional GGA-PBE, HSE06 e o valor do *Scissor* (renormalização da largura do *gap*), dada pela diferença entre o Gap HSE06 e do GGA-PBE e a energia de ligação (E_e) do excíton.

A figura 3.10 mostra os espectros de absorções (IP, BSE) com a luz polarizada paralelamente (xy). O tratamento mais simples da resposta óptica de um cristal é por meio de uma aproximação de partícula independente (IP), como podemos ver essa aproximação não é suficiente para tratar complexos excitônicos em semicondutores 2D, isso se deve aos efeitos do confinamento quântico e redução da blindagem dielétrica [88].

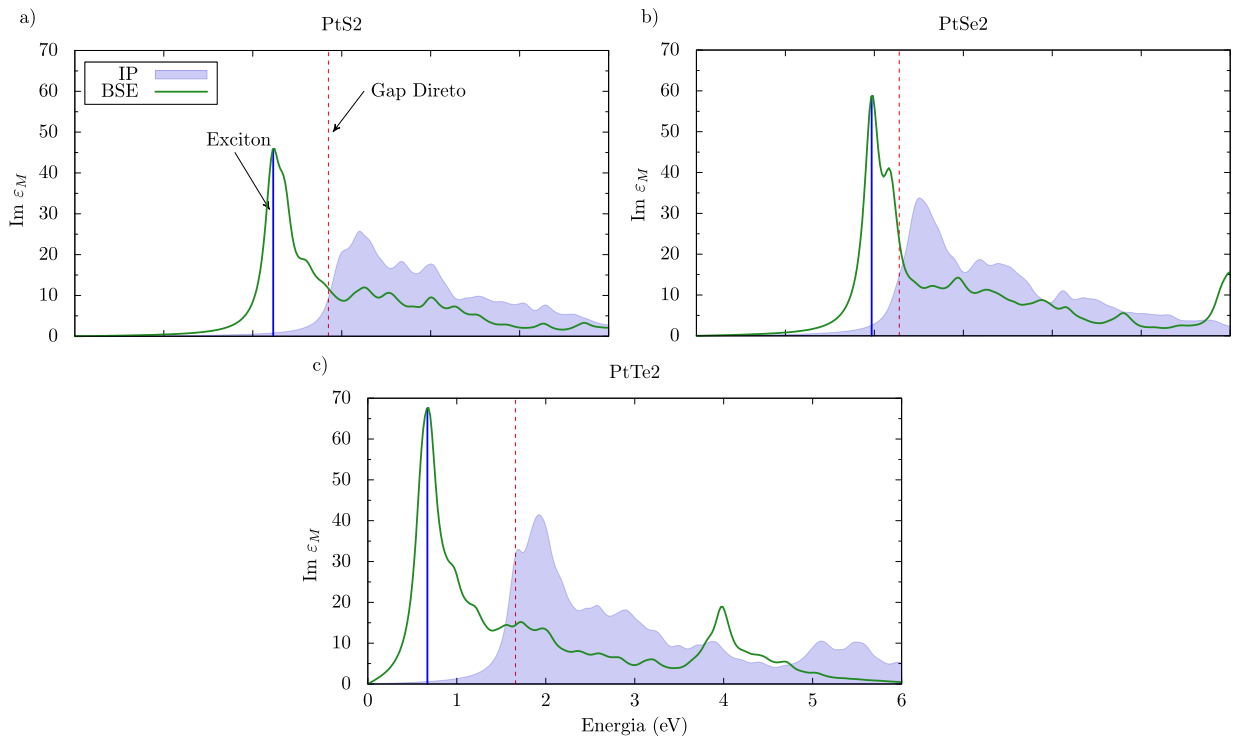


Figura 3.10: Parte imaginária da função dielétrica calculada com Aproximação de Partícula Independente (IP) e Equação de Bethe-Salpeter (BSE), para os *pristines* PtX₂. As linhas pontilhadas em vermelho indicam o *gap* HSE06 e as linhas sólidas são indicações do primeiro excíton.

A solução da BSE mostra um excíton correspondente nos três materiais PtX_2 , tratando-se de transições da VBM para CBM no ponto intermediário entre $(M - \Gamma)$. Essas transições ocorrem entre os orbitais $p \rightarrow d$, se originando do átomo de calcogênio (S, Se, Te). O valor do *gap* óptico (excíton) do *pristine* PtS_2 é cerca de 2,23 eV (conforme tabela 3.1.3), ou seja, esse material absorve a partir da região do verde (2,2 - 2,48 eV), a energia de ligação ($E_e = E_{\text{gap}} - E_{\text{opt}}$) é relativamente baixa por volta de 0,62 eV, valores considerados altos são de isolantes como por exemplo h-BN com uma energia maior que 1,0 eV.

Em contrapartida a energia de ligação do PtSe_2 é de 0,31 eV, e o pico de absorção é cerca de 1,97 eV (região do vermelho). Por fim, o PtTe_2 tem uma energia de ligação de 1,0 eV superando os materiais PtS_2 e PtSe_2 . Provavelmente há sobredimensionamento devido a interação elétron-buraco de curto alcance, isso já era esperado uma vez que adotamos a aproximação Tamm-Dancoff. Assim, embora utilizando uma aproximação de primeira ordem para as propriedades ópticas dos materiais, mostramos que tais sistemas apresentam uma influência excitônica alta, mostrando que tais sistemas são bons para aplicações envolvendo luz.

3.2 Sistema Janus PtXY , $X, Y = \text{S, Se, Te}$

3.2.1 Propriedades Estruturais

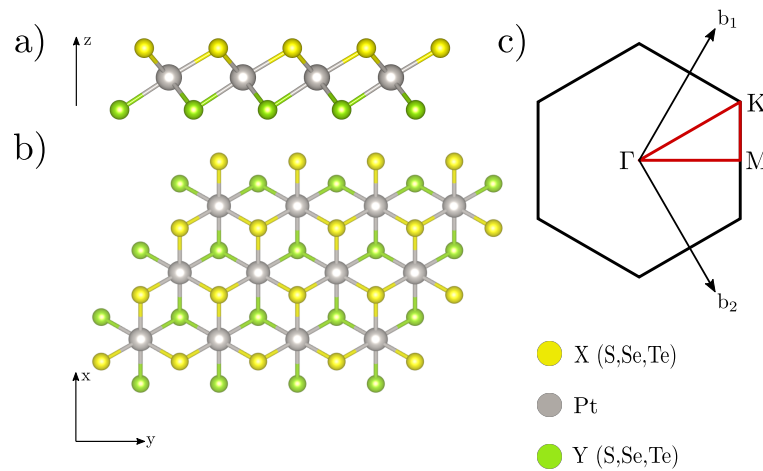


Figura 3.11: Estrutura dos materiais Janus de PtXY ($X, Y = \text{S, Se, Te}$) após o relaxamento estrutural na fase 1T. (a) Visão lateral; (b) Visão superior; (c) Zona de Brillouin do sistema.

Primeiramente iniciamos a análise das propriedades estruturais dos sistemas Janus, conforme mostrados na figura 3.11. Consideramos para esses sistemas somente a simetria 1T, dado que a fase 2H já mostrou-se instável para os sistemas puros PtX_2 . Para determinar a estabilidade desses sistemas levantamos o espectro de fônons desses materiais, apresentado na figura 3.12. Para isso, antes de iniciarmos com a análise das propriedades estruturais dos sistemas, tanto em monocamadas quando em bicamadas, determinamos qual fase é a mais estável. Para isso, realizamos cálculos de fônons para ambas as fases. Como podemos observar da figura 3.12 todos os sistemas não apresentam modos vibracionais negativos, demonstrando que o sistema é estável dinamicamente.

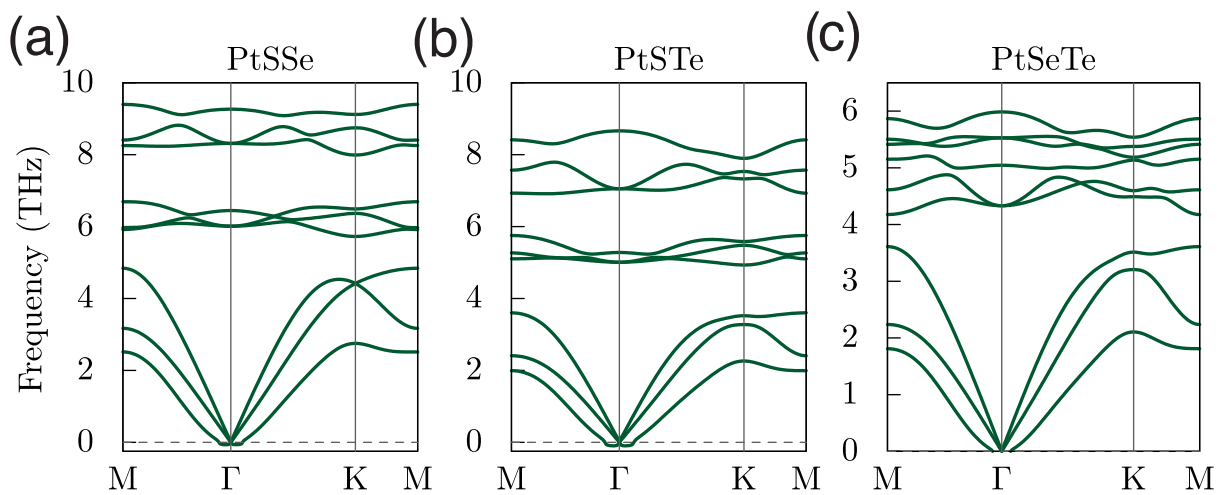


Figura 3.12: Espectro de fônons calculado para fase 1T das monocamadas de (b) PtSSe; (c) PtSTe; (d) PtSeTe.

Tendo determinado que os sistemas Janus são estáveis, mostramos na tabela 3.5 apresentamos os parâmetros estruturais obtidos através das simulações. Apresentamos também os resultados puros como critério de comparação.

	a
PtS ₂	3,53
PtSe ₂	3,70
PtTe ₂	3,98
PtSSe	3,61
PtSTe	3,76
PtSeTe	3,85

Tabela 3.5: Tabela de parâmetros estruturais obtidos para os materiais após relaxamento estrutural.

Como nós podemos verificar, as constantes de rede dos materiais Janus são sempre valores

intermediários entre as suas composições puras, por exemplo o Janus PtSSe tem um parâmetro de rede de 3,61 Å que é um valor entre 3,52 Å do PtS₂ e 3,70 do PtSe₂. As outras composições seguem o mesmo comportamento, mostrando que os parâmetros estruturais são governados principalmente pelo calcogênio

3.2.2 Propriedades Eletrônicas

Tendo determinado a estabilidade e as propriedades estruturais dos sistemas Janus, partiremos agora para a análise das propriedades eletrônicas desses materiais.

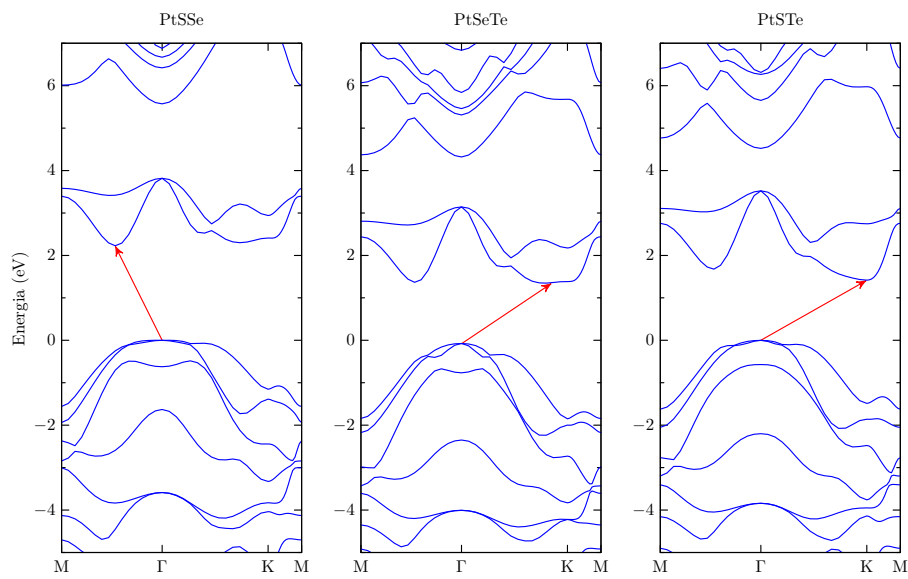


Figura 3.13: Estrutura de bandas do PtXY. As bandas foram alinhadas ao nível de Fermi. As setas vermelhas indicam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução.

As bandas do PtXY (X=S,Se,Te;Y=Se,Te) estão representadas na figura 3.13. De início, podemos observar com clareza as consequências provocadas pela diferença na eletronegatividade dos calcogênios. Nos materiais Janus, o topo da banda de valência se encontra alinhado ao ponto de alta simetria Γ . Em relação ao fundo da banda de condução, cada material apresentou um comportamento específico. Seguindo a tendência dos Pristines, o PtSSe manteve seu ponto de transição na banda de condução entre M e Γ . No caso do PtSeTe, o fundo da banda de condução foi deslocado para a direita do ponto Γ , ficando entre Γ e K . Por fim, o fundo da banda de condução do PtSTe ficou alinhado ao ponto de alta simetria K .

Os comportamentos discutidos anteriormente indicam que o PtXY é um semicondutor de *gap* indireto, assim como os Pristines. Os valores de *gap* encontrados foram de 2,22 eV

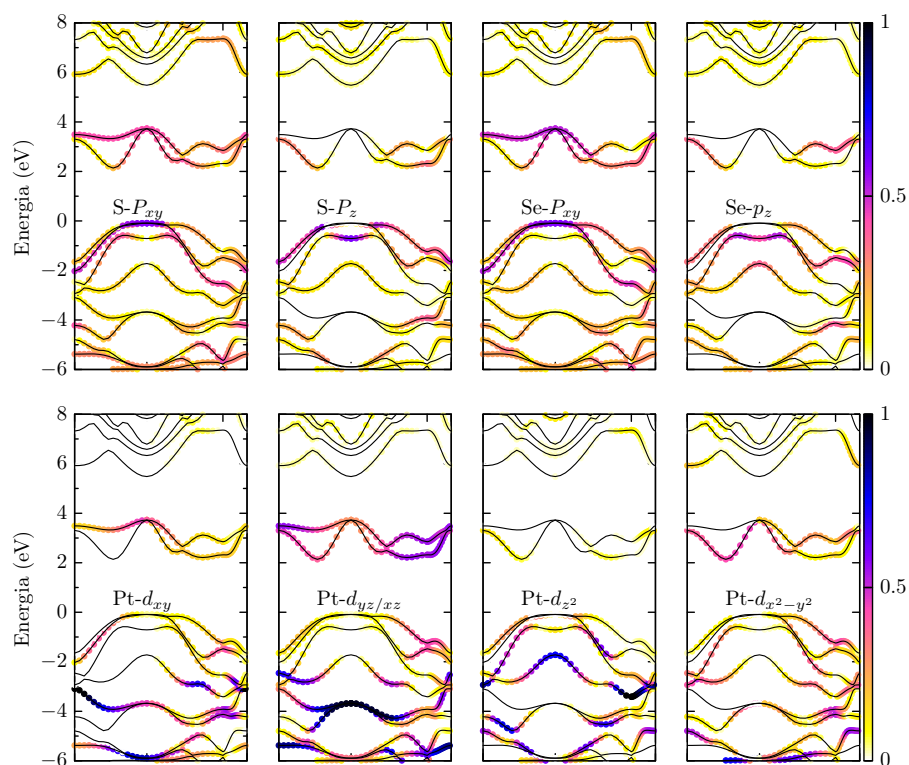


Figura 3.14: Estrutura de bandas projetada nos orbitais da monocamada de PtSSe. O zero foi definido como o topo da banda de valência dos sistemas.

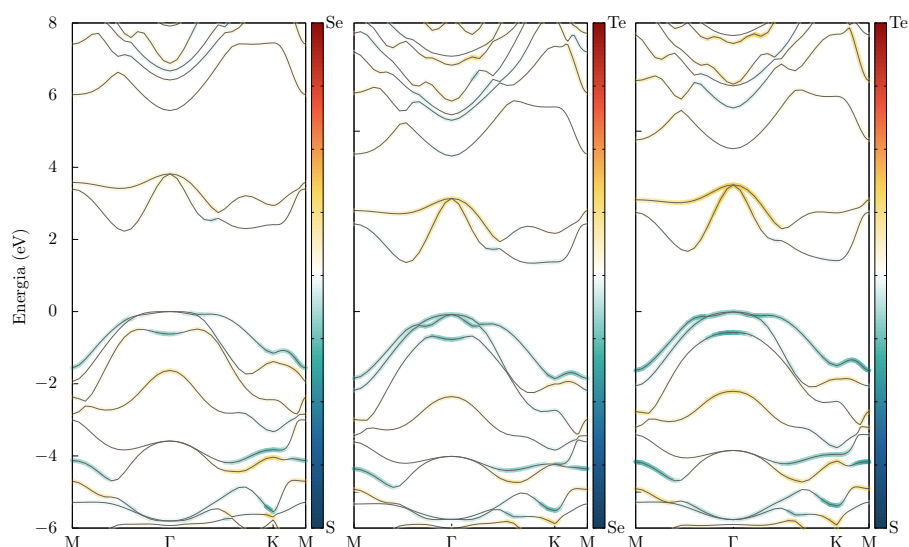


Figura 3.15: Estrutura de bandas projetadas do PtXY em relação aos átomos de calcogênios (XY).

(PtSSe), 1,42 eV (PtSeTe) e 1,41 eV (PtSTe), e foram obtidos a partir de cálculos DFT com funcionais híbridos (HSE06).

A influência da composição atômica na estrutura de banda é apresentada na figura 3.15. As bandas projetadas mostram uma predominância dos calcogênios menos eletronegativos

(Y=Se,Te) nas bandas de condução do PtXY. Como esperado, a influência dos materiais mais eletronegativos, como o S, é maior nas regiões de baixa energia.

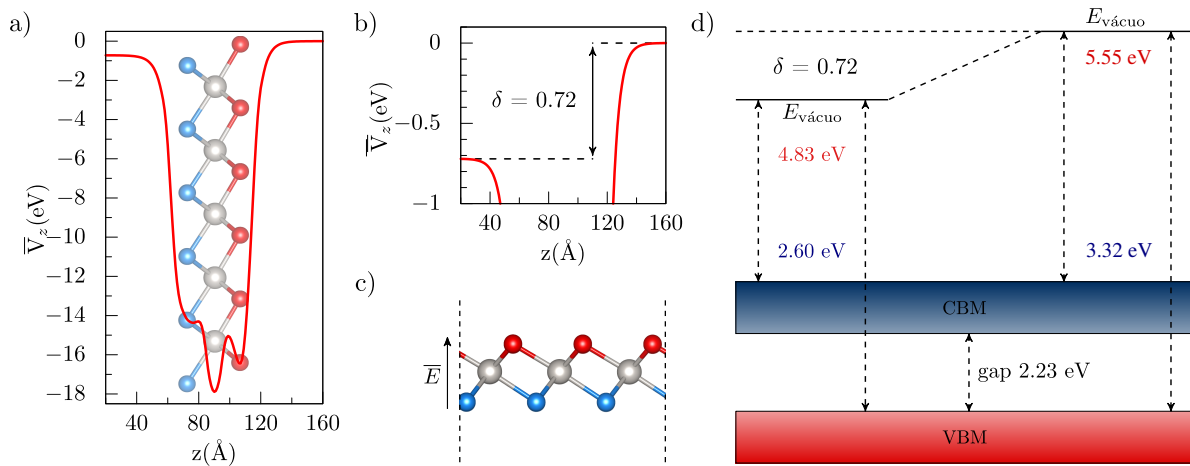


Figura 3.16: (a) Potencial eletrostático médio para o PtSSe ao longo da direção perpendicular. (b) Detalhes da diferença entre os dois níveis do vácuo. (c) Direção do campo elétrico intrínseco por causa da diferença de potencial entre os diferentes lados do material. (d) Ilustração esquemática dos *offsets* de banda do Janus PtSSe apresentando os valores do CBM e VBM alinhados com os diferentes níveis de vácuo do sistema.

Uma característica fundamental apresentada por esses sistemas Janus é que a simetria do espelho é quebrada por causa das diferentes composições dos calcogênios em diferentes lados das camadas. Além disso, devido à diferença de eletronegatividades dos calcogênios, há um gradiente de potencial normal ao plano basal do sistema, o que leva ao surgimento de um campo elétrico perpendicular intrínseco do material, cuja direção segue a diferença de eletronegatividade, do menor para o maior, conforme mostrado na 3.16(c). Na figura 3.16(a), mostramos a média planar do potencial eletrostático, junto com o plano perpendicular na direção z . Os diferentes pratos nos lados esquerdo e direito do material referem-se ao nível de energia do vácuo. Comparando o nível de energia do vácuo em ambos os lados, podemos notar uma assimetria, apresentado em mais detalhes na 3.16(b), onde para o PtSSe esse valor é de $\delta = 0,72$ eV.

Se conhecermos a energia do vácuo e a energia correspondente do VBM e CBM, podemos obter a energia de ionização (IE) e afinidade eletrônica (EA), adequadamente. Nestes materiais, devido à existência de um campo elétrico interno intrínseco (dipolo), temos valores dependentes do lado. Isso ocorre por causa da diferença de eletronegatividade maior envolvendo esses átomos.

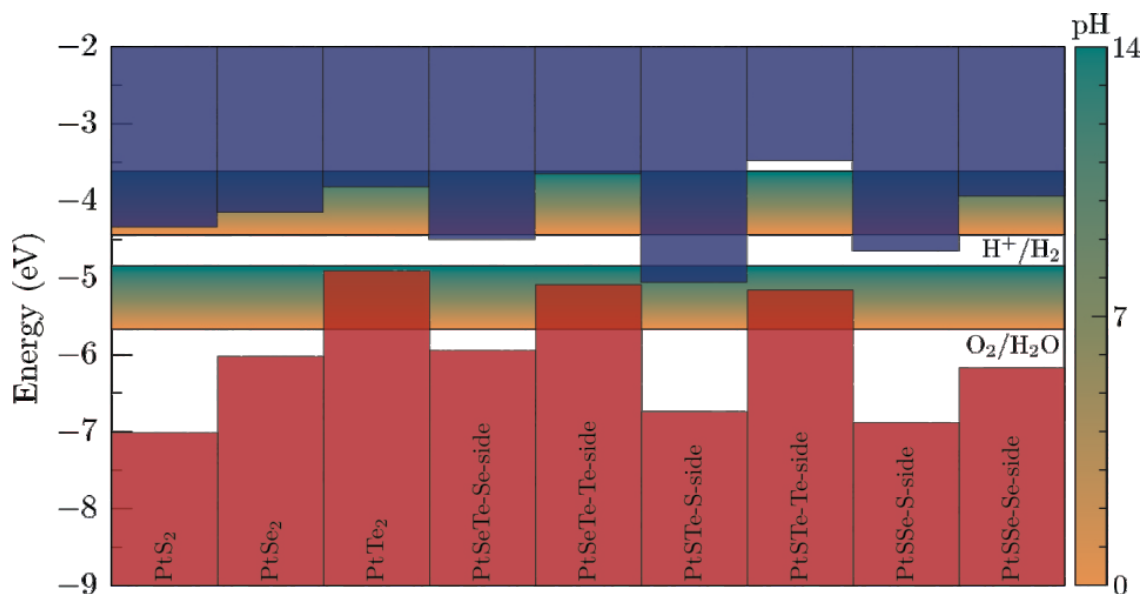


Figura 3.17: Alinhamento dos níveis de energia para todos os materiais Janus considerados neste trabalho. Eles são apresentados nos dois possíveis alinhamentos, em ambos os lados do material, conforme indicado. Apresentamos também o alinhamento dos sistemas puros para comparação. Os potenciais de redução/oxidação da água em relação ao valor de pH são apresentados nas faixas verde para amarelo.

Mostramos na figura 3.17 os níveis de energia alinhados com os níveis de vácuo em cada lado do material para as composições Janus e para os sistemas puros, para comparação. Como podemos observar, as composições Janus estão sempre em posições intermediárias dos compostos puros e tem uma forte dependência do lado do sistema.

Finalmente, esses materiais mostram-se também bons elementos para a geração de hidrogênio, conforme podemos observar pelos alinhamentos dos seus níveis de valência e condução com respeito aos potenciais de oxidação e redução da água, sendo grandes candidatos para bons fotocatalisadores.

3.2.3 Propriedades Ópticas

Na Figura 3.18, apresentamos a função dielétrica complexa do Janus PtXY ($X \neq Y$; S, Se, Te). O PtSSe tem um *gap* óptico de 2,06 eV, um valor intermediário entre o PtS₂ e o PtSe₂, tornando-se um candidato promissor para o desenvolvimento de células fotovoltaicas, sua energia de ligação é cerca de 0,62 eV. Pequenos valores de energia de ligação do excíton juntamente com a separação do elétron-buraco devido ao campo interno do material,

mostra que esse material também pode ter utilidade em semicondutores de fotocatalise.

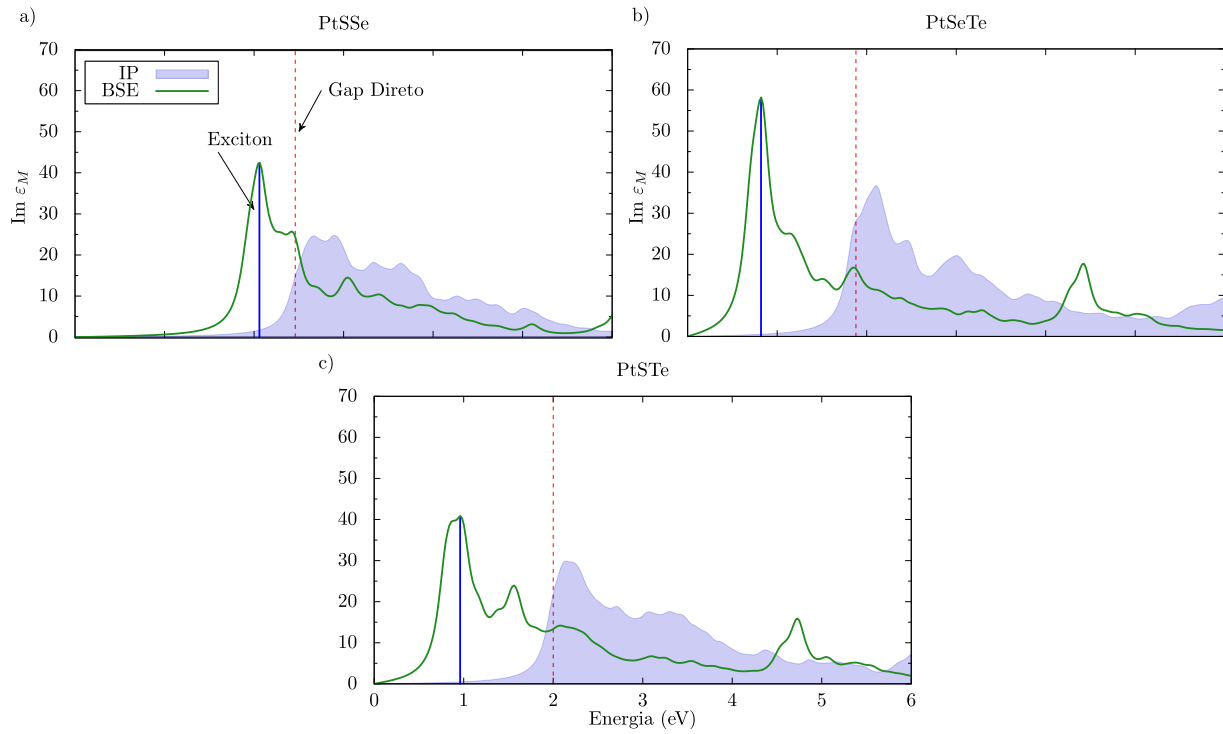


Figura 3.18: Parte imaginária da função dielétrica calculada com Aproximação de Partícula Independente (IP) e Equação de Bethe-Salpeter (BSE), para os *pristines* PtXY. As linhas pontilhadas em vermelho indicam o *gap* HSE06 e as linhas sólidas são indicações do primeiro excíton.

	GGA-PBE (eV)	HSE06 (eV)	Scissor (eV)	E_e
PtSSe	1,70	2,46	0,76	0,40
PtSeTe	1,33	1,88	0,55	1,06
PtSTe	1,36	2,00	0,64	1,04

Tabela 3.6: Tabela com os *gaps* diretos do PtXY(X,Y=S,Se,Te)com o funcional GGA-PBE, HSE06 e o valor do *Scissor* (renormalização da largura do *gap*)

O Janus PtSeTe e PtSTe têm *gaps* ópticos semelhantes cerca de 0,82 e 0,96, respectivamente. Suas energias de ligações são altas conforme a tabela 3.1.3. Isso se deve a influência do calcogênio (Te). Ambos materiais podem ser utilizados em dispositivos optoacopladores por absorverem luz na região do infravermelho.

Capítulo 4

Resultados e Discussões - Nanofitas de PtSe_2

Neste capítulo apresentaremos os resultados e as discussões das simulações computacionais de primeiros princípios para as nanofitas (NR) de PtSe_2 , motivados pelas propriedades do material, com suas possíveis aplicações, assim como pelos recentes desenvolvimentos na síntese de PtSe_2 . Primeiramente forneceremos uma descrição detalhada da otimização das geometrias e os resultados obtidos para as reconstruções das bordas. Posteriormente apresentaremos as propriedades eletrônicas desses sistemas e finalmente apresentaremos os resultados para a aplicação de um campo elétrico nesse sistema.

4.1 Propriedades Estruturais

A simetria hexagonal da monocamada 2D de PtSe_2 , quando cortada, nos permite gerar dois tipos de nanofitas, dependendo da terminação de sua borda. Na figura 5.12 apresentamos as duas possíveis configurações para as nanofitas de PtSe_2 consideradas neste trabalho, onde em (a) apresentamos a terminação *zigzag* (ZZ-NR) e em (b) apresentamos a terminação *armchair* (AC-NR). Além do efeito da terminação das fitas, ZZ-NR ou AC-NR, existem outros efeitos que devem ser levados em consideração. Devido à composição binária do sistema, diversas configurações podem ser obtidas nas bordas das fitas e um outro efeito importante

é o comportamento das propriedades do sistema com a largura, que está relacionado com o confinamento quântico dos estados em uma única direção (1D).

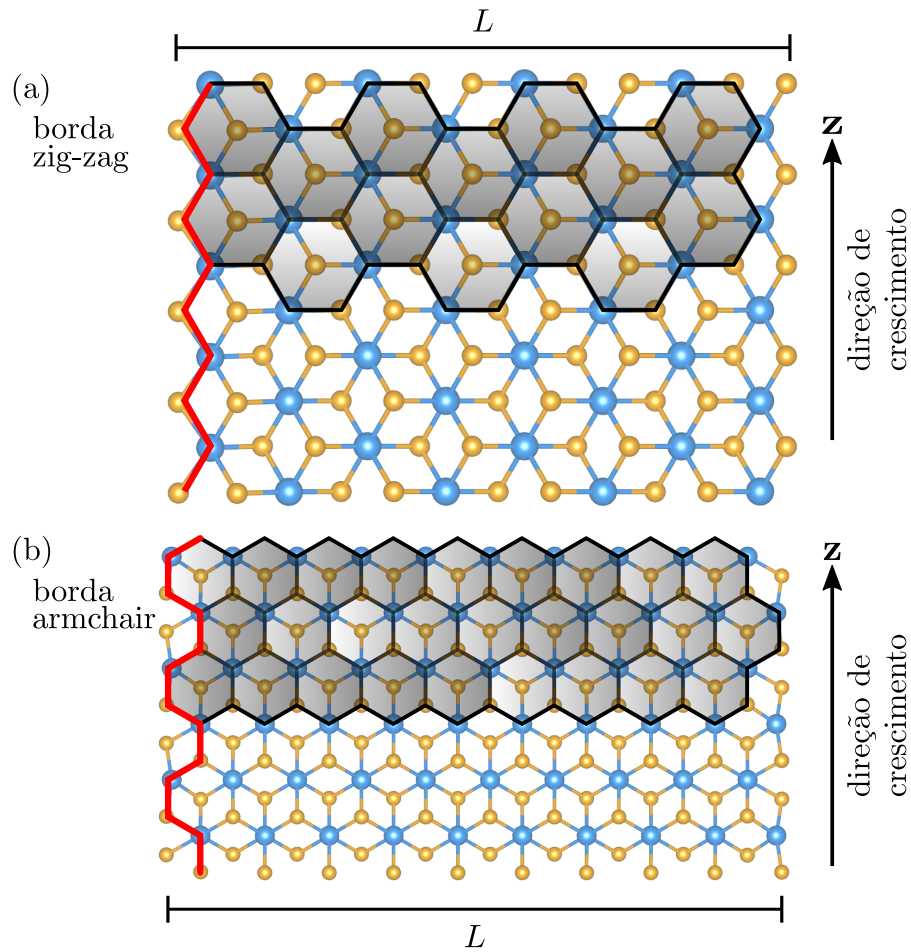


Figura 4.1: Representação esquemática das possíveis terminações para as nanofitas de PtSe₂. (a) Nanofita *zigzag* (ZZ-NR); (b) Nanofita *armchair* (AC-NR). A direção z representa a direção de crescimento das nanofitas. L representa a largura das NR.

4.1.1 Nanofitas ZigZag - ZZ-NR - Propriedades Estruturais

Para as fitas ZZ-NR consideramos 6 possíveis larguras L no intervalo $22 \text{ \AA} < L < 29 \text{ \AA}$, com diferentes terminações. Essas NR foram deixadas como ZZ-NR-1 até ZZ-NR-6, indo da mais larga até a mais fina. As 6 possíveis configurações representam as possíveis terminações para as bordas e também ressaltamos que a ZZ-NR-1 e a ZZ-NR-6 possuem a mesma configuração de borda, porém com larguras diferentes. Tendo então definido as geometrias, realizamos os cálculos de relaxação estrutural, deixando livre tanto o parâmetro de rede na direção z relaxar bem como todos os átomos do sistema.

Na figura 4.2 apresentamos as imagens das ZZ-NR após a relaxação estrutural. Na parte superior de cada figura apresentamos uma visão frontal da nanofita e na parte inferior apresentamos uma vista superior (de cima) de cada nanofita. Como podemos observar, indo de (a)ZZ-NR-1 até (e)ZZ-NR-5 obtivemos uma família de possíveis configurações para a relaxação das bordas dos sistemas, até chegarmos no sistema (f) que possui a mesma configuração de relaxação, porém com diferente largura que a (a)ZZ-NR-1. Assim, possíveis configurações podem ser obtidas para as bordas dependendo de como são cortadas na direção Z.

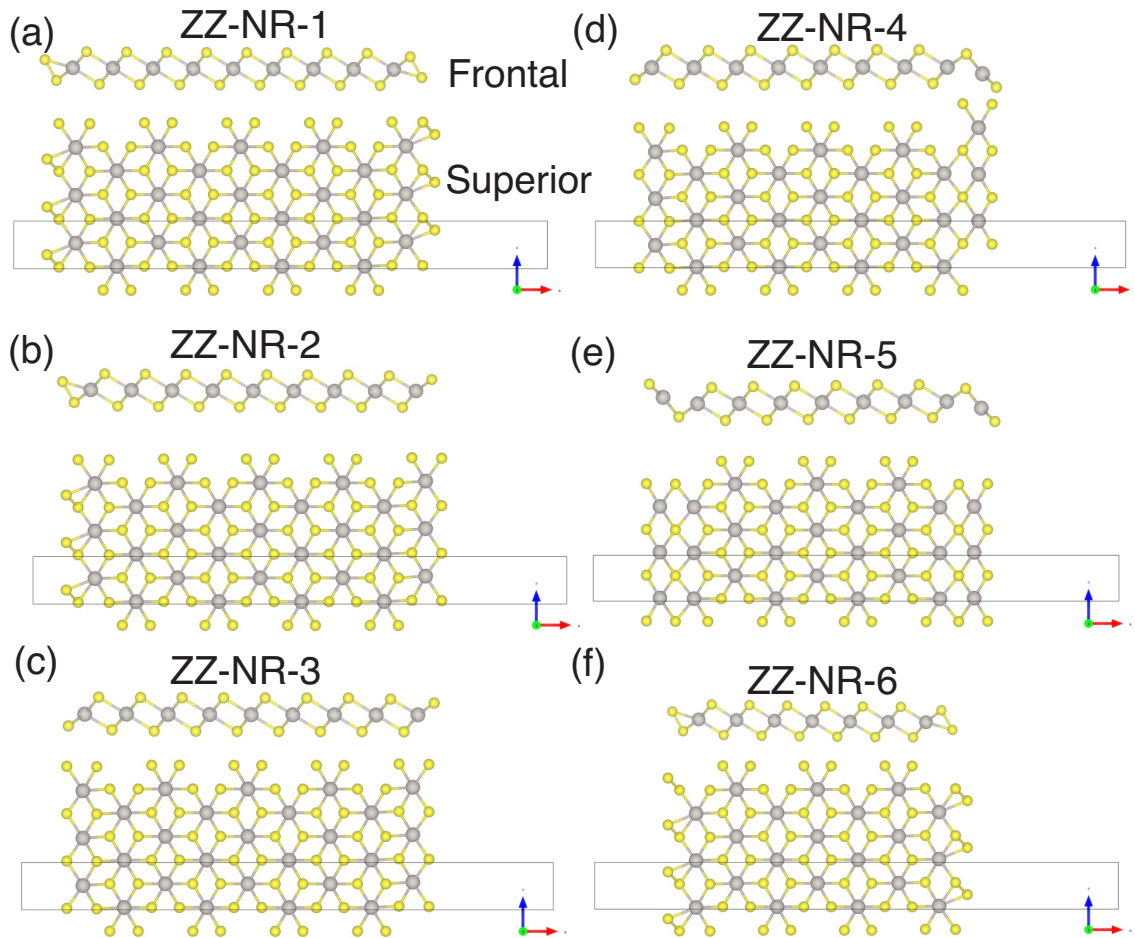


Figura 4.2: Estruturas relaxadas para as nanofitas *zigzag* de PtSe_2 . Em cada figura apresentamos uma vista frontal (painel de cima) e uma vista superior (painel de baixo) de cada sistema.

Na tabela 4.1 apresentamos os resultados das relaxações estruturais para as nanofitas *zigzag* consideradas em nossos cálculos. Como podemos observar, a constante de rede na direção z diminui com a diminuição da largura da fita L . Entretanto ela volta ao mesmo valor se compararmos as configurações ZZ-NR-1 e ZZ-NR-6. Este efeito está relacionado com as configurações das bordas das nanofitas, como observado na figura 4.2.

Sistema	$z(\text{\AA})$	$L(\text{\AA})$
ZZ-NR-1	3.57	29.08
ZZ-NR-2	3.55	28.14
ZZ-NR-3	3.54	27.25
ZZ-NR-4	3.51	26.63
ZZ-NR-5	3.47	25.98
ZZ-NR-6	3.57	22.87

Tabela 4.1: Tabela de parâmetros estruturais obtidos para os materiais após relaxamento estrutural das nanofitas de PtSe_2 *zigzag*.

4.1.2 Nanofitas Armchair - AC-NR - Propriedades Estruturais

Da mesma forma que fizemos para as ZZ-NR, consideramos 6 possíveis larguras L para as nanofitas *armchair* (AC-NR) com diferentes terminações. As larguras L cobrem o intervalo $20 \text{\AA} < L < 30 \text{\AA}$. Essas NR foram deixadas como AC-NR-1 até AC-NR-6, indo da mais larga até a mais fina. Diferente das nanofitas com terminação *zigzag*, as configurações das bordas não possuem muitas formas possíveis, sendo praticamente todas equivalentes com larguras diferentes. Tendo então definido as geometrias, realizamos os cálculos de relaxação estrutural, deixando livre tanto o parâmetro de rede na direção z relaxar bem como todos os átomos do sistema.

Na figura 4.3 apresentamos as imagens das AC-NR após a relaxação estrutural. Na parte superior de cada figura apresentamos uma visão frontal da nanofita e na parte inferior apresentamos uma vista superior (de cima) de cada nanofita. Como podemos observar, indo de (b)AC-NR-2 até (f)AC-NR-6 todos os sistemas apresentaram uma configuração muito semelhante nas bordas, ocorrendo pequenas distorções nos átomos da borda. Entretanto, o sistema AC-NR-1 apresentado em (a) apresentou uma configuração completamente diferente de todas as outras. Entretanto, atribuímos esta reconstrução à evolução do sistema para um mínimo local de energia durante a relaxação, sendo portanto um sistema não real. Mesmo assim, decidimos deixar este resultado, pois ele será investigado em um futuro trabalho.

Na tabela 4.2 apresentamos os resultados das relaxações estruturais para as nanofitas *armchair* consideradas em nossos cálculos. Como podemos observar, a constante de rede na direção z ao contrário das ZZ-NR, tem um pequeno aumento com a diminuição da largura L . Um outro ponto, como já mencionado e observado na análise da reconstrução da borda apre-

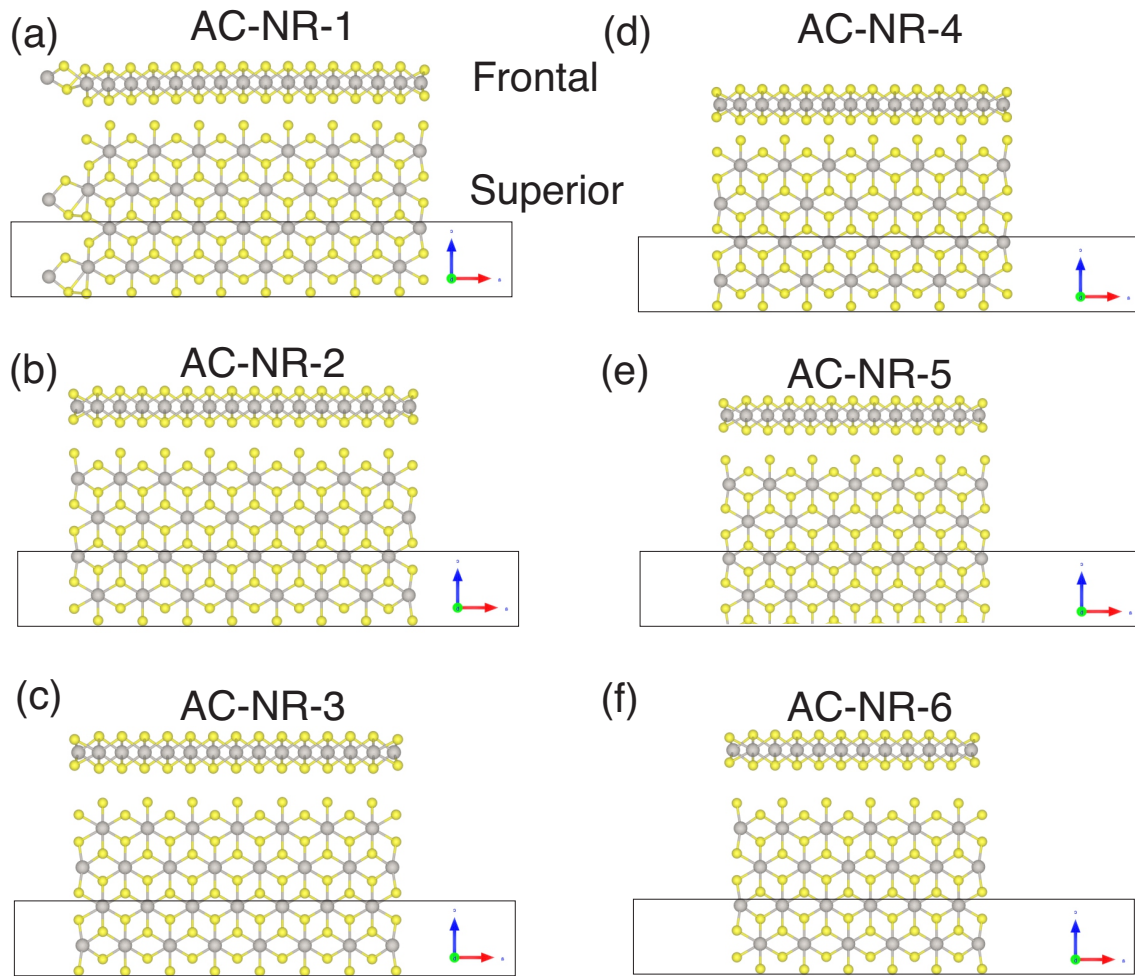


Figura 4.3: Estruturas relaxadas para as nanofitas *zigzag* de PtSe_2 . Em cada figura apresentamos uma vista frontal (painel de cima) e uma vista superior (painel de baixo) de cada sistema.

sentada na figura 4.3, a AC-NR-1 (a) apresenta um comportamento completamente diferente, sendo necessário uma análise futura desse sistema, para definir se ele representa uma situação real, ou somente um mínimo local, artifício da simulação.

Sistema	$z(\text{\AA})$	$L(\text{\AA})$
AC-NR-1	6.27	30.02
AC-NR-2	6.19	26.99
AC-NR-3	6.19	25.20
AC-NR-4	6.20	23.41
AC-NR-5	6.20	21.63
AC-NR-6	6.21	19.83

Tabela 4.2: Tabela de parâmetros estruturais obtidos para os materiais após relaxamento estrutural das nanofitas de PtSe_2 *armchair*.

4.2 Propriedades Eletrônicas

Nesta seção iremos apresentar os resultados obtidos para as propriedades eletrônicas das nanofitas de PtSe_2 . Primeiramente iremos realizar uma análise das bandas de energia para as ZZ-NR em função da largura e configuração das bordas. Em seguida faremos uma análise da densidade de carga integrada ao redor do nível de Fermi, para determinar a localização dos estados nesse intervalo de energia e finalmente apresentaremos os resultados para as propriedades eletrônicas com um campo elétrico aplicado no sistema. Uma análise semelhante será feita para as AC-NR.

Um ponto importante que vale ressaltar, é que nos cálculos realizados para a estrutura eletrônica das nanofitas de PtSe_2 foi levado em conta a polarização de spin em todos os níveis de simulação. Esse efeito é extremamente importante, dado que quando as bordas são criadas ocorre o surgimento de estados localizados na interface que podem levar ao magnetismo dos sistemas.

Existem 3 possíveis configurações magnéticas entre os estados de borda como inicialização para os cálculos, sendo: (1) Livre, onde não é fixado o momento magnético inicial de nenhum átomo, deixando o sistema livre; (2) Anti-ferromagnético, onde é definido o momento magnético inicial da borda esquerda diferente da borda direita, apontando em direções opostas; (3) Ferromagnético, onde os momentos magnéticos iniciais são definidos na mesma direção. Entretanto, em nossas simulações nós levamos em conta somente a configuração (1) Livre. Uma análise mais minuciosa das configurações magnéticas será feita em um trabalho futuro.

4.2.1 Nanofitas ZigZag - ZZ-NR - Propriedades Eletrônicas

Na figura 4.4 apresentamos as estruturas de bandas para as ZZ-NR. Os resultados apresentados correspondem à configuração magnética (1) Livre, onde os momentos magnéticos dos átomos são deixados livres. Como podemos observar, cada geometria apresentada anteriormente na figura 4.2 possui uma estrutura de bandas característica.

Primeiramente, podemos observar que as nanofitas que possuem uma geometria comum na borda, representada pelas ZZ-NR-1 e ZZ-NR-6, figuras 4.4(a) e (f), a estrutura de bandas

delas são iguais, apresentando um *gap* de energia indireto, com a banda de valência localizada no ponto Γ e a banda de condução localizada em um vale entre Γ e X . A única diferença entre os dois sistemas é o valor do *gap*, que difere de somente 10 meV, onde a ZZ-NR-1 possui um *gap* de 1.58 eV e a ZZ-NR-2 um *gap* de 1.57 eV, conforme resumido pela tabela 4.3. Observamos também que os sistemas não apresentam uma polarização de spin em sua estrutura eletrônica.

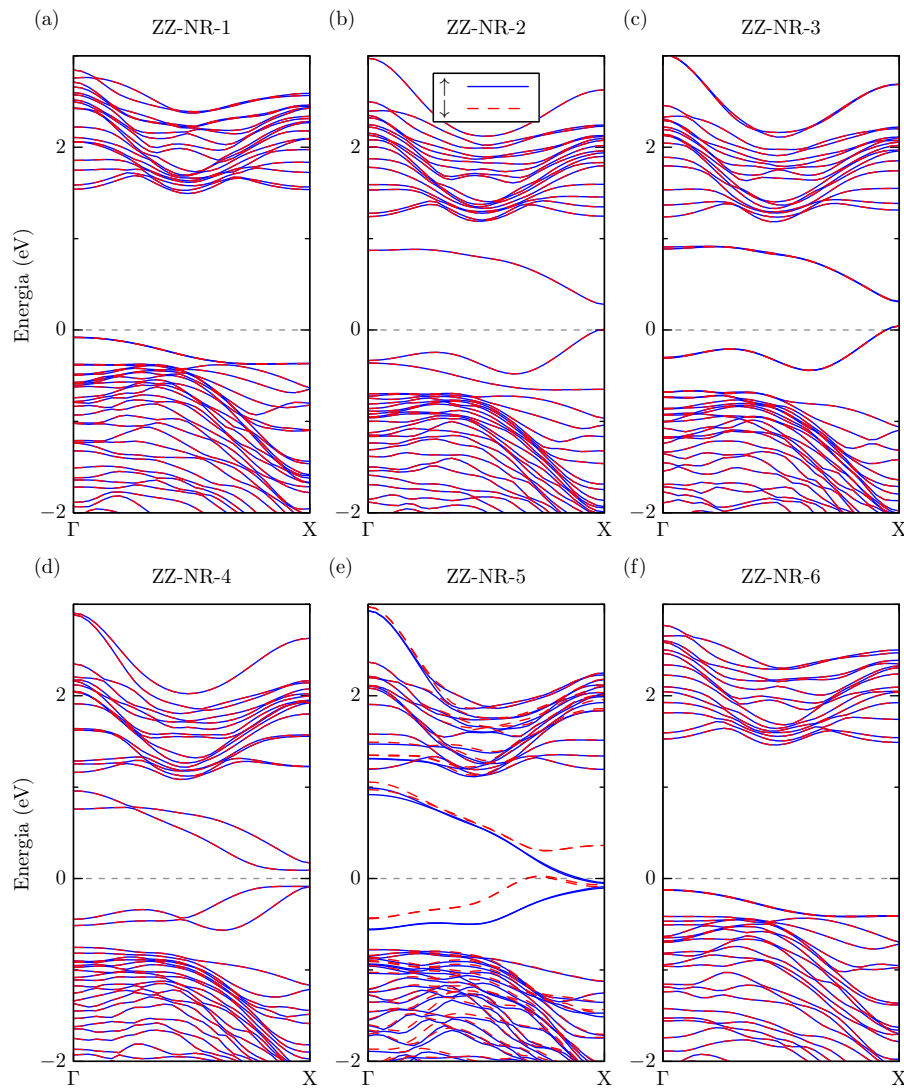


Figura 4.4: Estrutura de bandas para as nanofitas de PtSe_2 com borda *zigzag*. (a) ZZ-NR-1; (b) ZZ-NR-2; (c) ZZ-NR-3; (d) ZZ-NR-4; (e) ZZ-NR-5; (f) ZZ-NR-6. Em todos os cálculos as configurações magnéticas das bordas foram deixadas livres. As linhas cheias azul representam os spin majoritários (*up*) e as linhas vermelho tracejado representam os spins minoritários (*down*). A linha tracejada representa o valor do nível de Fermi obtido através do cálculo.

Para a ZZ-NR-2, figura 4.4(b) observamos um comportamento diferente, onde ocorre o surgimento de um conjunto de três estados perto do nível de Fermi, sendo dois ocupados e um desocupado. Esse sistema apresenta um *gap* de energia direto, localizado no ponto X, com

valor de 0.27 eV (veja tabela 4.3). Este sistema também não apresenta polarização de spin em sua estrutura de bandas.

A ZZ-NR-3, figura 4.4(c) apresenta um comportamento semelhante ao da ZZ-NR-2, porém devido à simetria entre as bordas do sistema, ocorre o surgimento de somente um estado ocupado e outro desocupado perto do nível de Fermi do sistema. O *gap* de energia dessa NR é direto, localizado em X, cujo valor é de aproximadamente 0.26 eV (veja tabela 4.3), não apresentando também polarização de spin em sua estrutura eletrônica.

Sistema	Gap (eV)
ZZ-NR-1	1.58
ZZ-NR-2	0.27
ZZ-NR-3	0.26
ZZ-NR-4	0.17
ZZ-NR-5	0 (UP); 0.24 (DOWN)
ZZ-NR-6	1.57

Tabela 4.3: Gap de energia para as ZZ-NR.¹

A ZZ-NR-4, apresenta uma quebra de simetria em sua estrutura cristalina devido à reconstrução na borda, como podemos observar da figura 4.2. Essa quebra de simetria leva a uma quebra de degenerescência entre os estados que surgem próximos ao nível de Fermi do sistema, levando a uma estrutura eletrônica diferente das outras ZZ-NR, conforme podemos observar na sua estrutura de bandas na figura 4.4(d). Ocorre o surgimento de um conjunto de quatro estados não degenerados ao redor do nível de Fermi, sendo dois ocupados e dois desocupados. O *gap* de energia dessa NR é direto, localizado em X, cujo valor é de aproximadamente 0.17 eV (veja tabela 4.3), não apresentando também polarização de spin em sua estrutura eletrônica.

Finalmente, a ZZ-NR-5 apresenta um comportamento completamente diferente na sua estrutura eletrônica de todas as outras ZZ-NR apresentadas, conforme podemos observar da figura 4.4(e). A reconstrução das bordas dessa nanofita leva o surgimento de uma polarização de spin em sua estrutura eletrônica, que para esse caso específico é de aproximadamente $0.72\mu_B/UC$ (magnétons de Bohr por célula unitária). Esse sistema é considerado como um *half-metal*, onde somente um dos canais de spin é metálico enquanto que o outro apresenta um *gap* de energia, como observamos pela estrutura de bandas (canal azul metálico e vermelho tracejado apresenta um *gap*) e também pelo valor do *gap* apresentado na tabela 4.3. Esta

¹Devido ao custo computacional foi utilizado o funcional PBE nos cálculos.

característica é extremamente relevante quando pensarmos em aplicações como filtros de spin ou sistemas dentro da spintrônica.

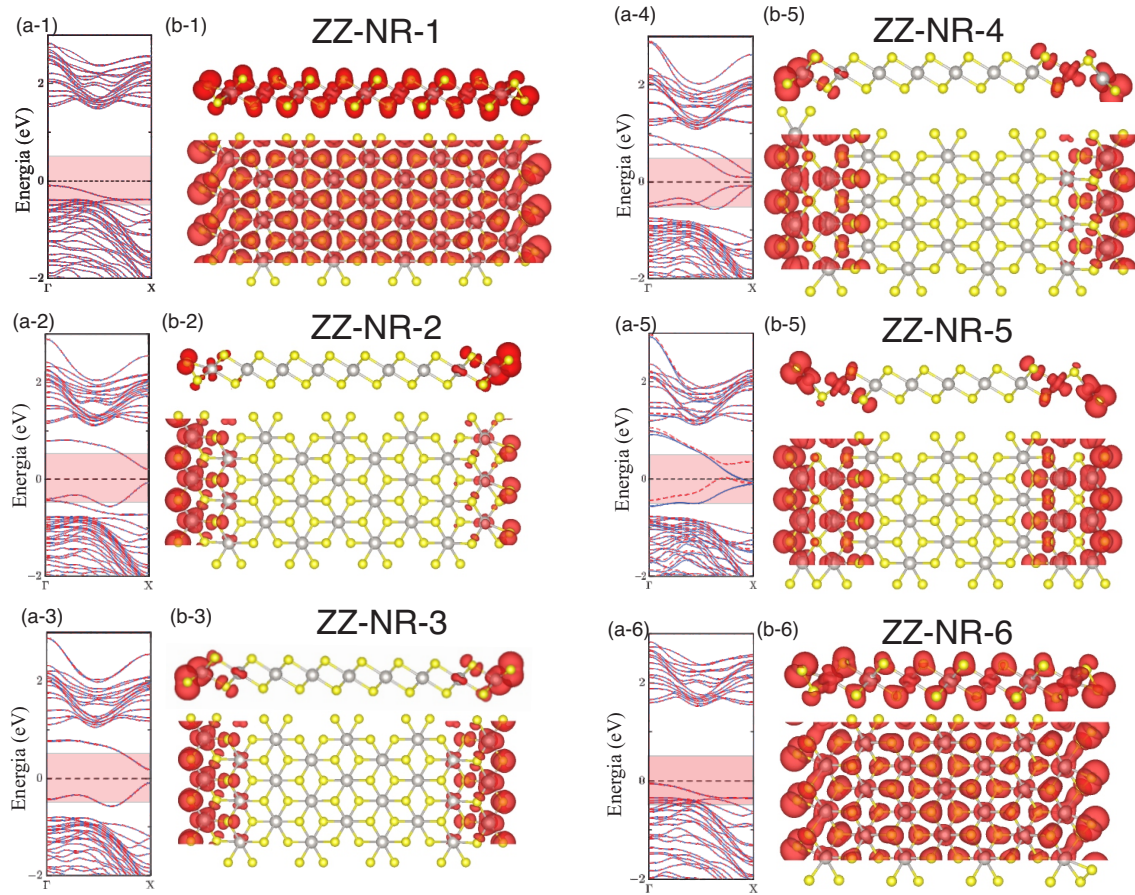


Figura 4.5: (a-1) a (a-6) estrutura de bandas para as nanofitas ZZ-NR-1 até ZZ-NR-6. A região vermelha em cada figura, ao redor do nível de Fermi, representa a região de integração da densidade de carga. (b-1) a (b-6) densidade de carga integrada. Todas as isosuperfícies escolhidas são iguais, cujo valor é $0.005 \bar{e}\text{\AA}^3$.

Uma característica muito importante em nanofitas de qualquer tipo de material, é saber onde está a localização dos estados no sistema. Tais estados surgem devido ao confinamento quântico criado quando ocorre a redução da dimensão, que no caso estudado aqui, é de um sistema 2D para 1D. Para isso, apresentamos na figura 4.5 a densidade de carga integrada em um intervalo de 1 eV ao redor do nível de Fermi (± 0.5 eV), que é representada pela região em vermelho na estrutura de bandas de caga ZZ-NR no painel esquerdo de cada figura (a-1) até (a-6). No painel direito de cada figura (b-1) até (b-6) apresentamos uma imagem tridimensional dessa densidade de carga integrada.

Para as nanofitas ZZ-NR-1 e ZZ-NR-6, figuras 4.5 (a-1, b-1) e (a-6, b-6) podemos observar que o não surgimento de um conjunto de estados ao redor do nível de Fermi, faz com que a sua

estrutura eletrônica esteja delocalizada em todo o sistema, mesmo apresentando uma pequena localização em cada borda. Um efeito oposto ocorre para as todas as outras nanofitas, onde é possível observar que os estados que estão ao redor do nível de Fermi são estados fortemente localizados nas bordas do sistema.

4.2.2 Nanofitas Armchair - AC-NR - Propriedades Eletrônicas

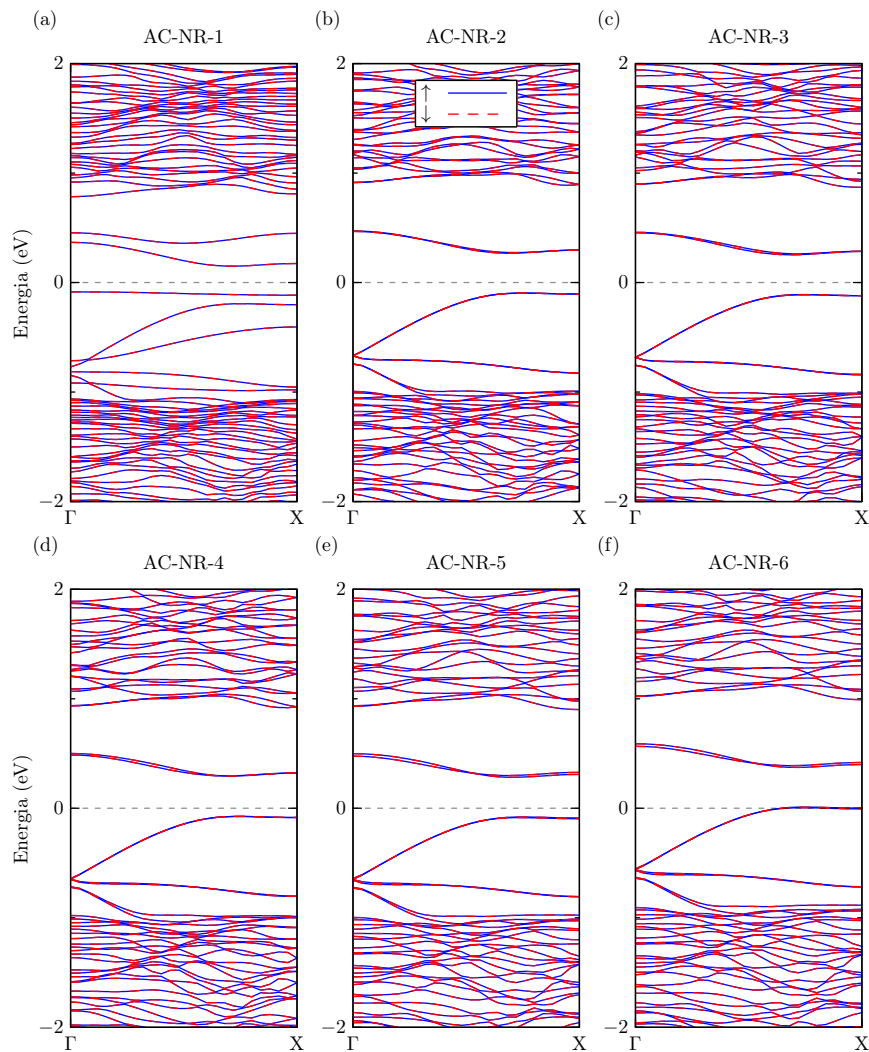


Figura 4.6: Estrutura de bandas para as nanofitas de PtSe_2 com borda *armchair*. (a) AC-NR-1; (b) AC-NR-2; (c) AC-NR-3; (d) AC-NR-4; (e) AC-NR-5; (f) AC-NR-6. Em todos os cálculos as configurações magnéticas das bordas foram deixadas livres. As linhas cheias azul representam os spin majoritários (*up*) e as linhas vermelho tracejado representam os spins minoritários (*down*). A linha tracejada representa o valor do nível de Fermi obtido através do cálculo.

Na figura 4.6 apresentamos as estruturas de bandas para as AC-NR. Os resultados apresentados correspondem à configuração magnética (1) Livre, onde os momentos magnéticos

dos átomos são deixados livres. Como podemos observar, com exceção da nanofita AC-NR-1, que apresenta uma relaxação na borda diferente das outras, todas as nanofitas *armchair* apresentam uma estrutura de bandas semelhante. Isso ocorre devido ao fato de que devido à simetria entre os sistemas e as poucas possibilidades de terminação de cada fita (configuração da borda), os sistemas sejam muito semelhantes.

Sistema	Gap (eV)
AC-NR-1	0.23
AC-NR-2	0.28
AC-NR-3	0.36
AC-NR-4	0.37
AC-NR-5	0.36
AC-NR-6	0.37

Tabela 4.4: Gap de energia para as AC-NR.

Novamente, com exceção da AC-NR-1, todos os sistemas apresentam um *gap* de energia direto localizado entre Γ e X. A evolução do *gap* de energia é mostrado na tabela 4.4. Como era de se esperar, o valor do *gap* aumenta com a diminuição da largura da NR, efeito que está relacionado com o confinamento quântico do sistema. Entretanto, embora o *gap* esteja mudando, a variação é muito sutil. Para entender isso, apresentamos na figura 4.7, a densidade local de estados integrada no espaço, da mesma forma que fizemos para as nanofitas ZZ.

Como podemos observar, todos os estados ao redor do nível de Fermi, estão localizados nas bordas das nanofitas. Além disso, esses estados são altamente localizados, sendo que mesmo em um sistema extremamente estreito, como a AR-NR-6, o overlap entre esses estados é muito pequeno, fazendo com que um lado o sistema praticamente não saiba da existência do outro lado, e dessa forma a variação do *gap* seja muito pequena.

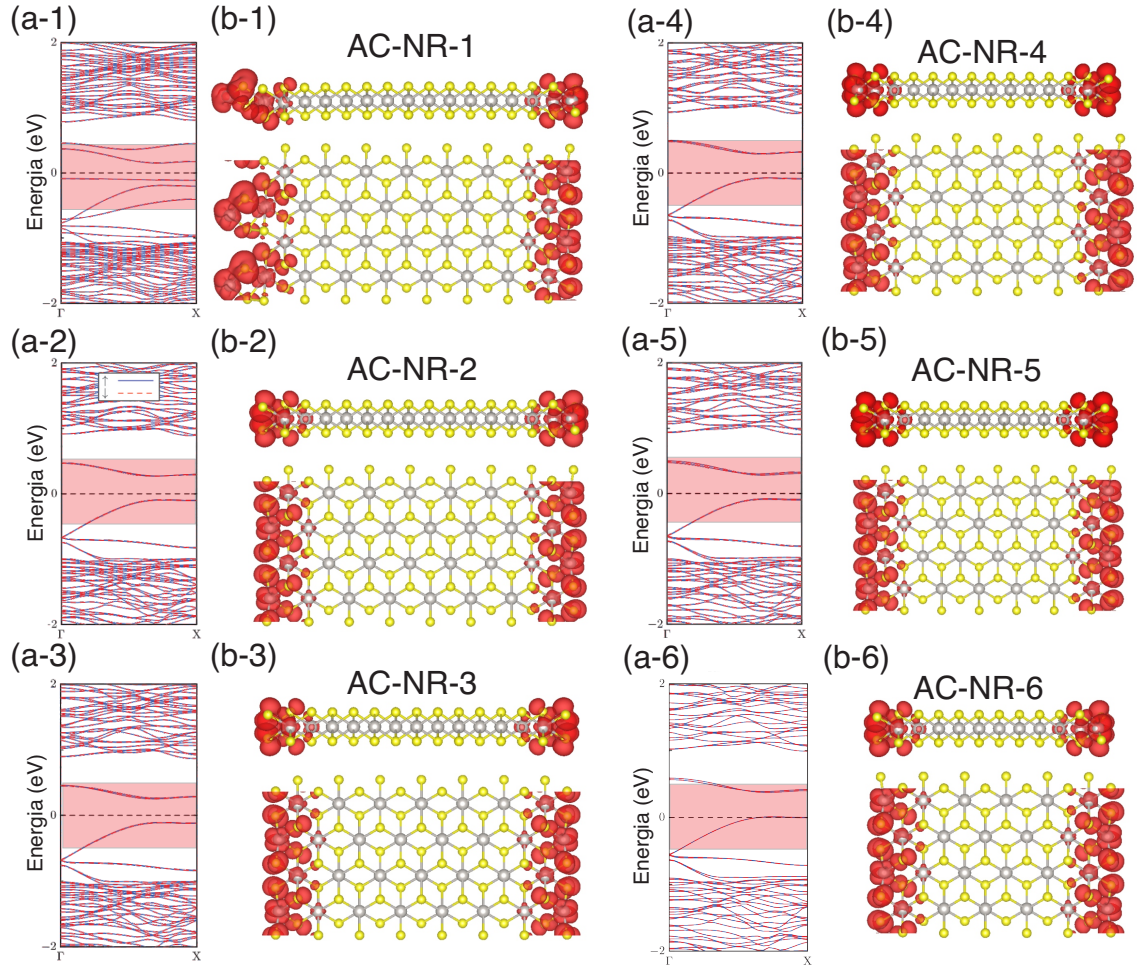


Figura 4.7: (a-1) a (a-6) estrutura de bandas para as nanofitas AC-NR-1 até AC-NR-6. A região vermelha em cada figura, ao redor do nível de Fermi, representa a região de integração da densidade de carga. (b-1) a (b-6) densidade de carga integrada. Todas as isosuperfícies escolhidas são iguais, cujo valor é $0.005 \bar{e}/\text{\AA}^3$.

4.2.3 Efeito do Campo Elétrico Externo

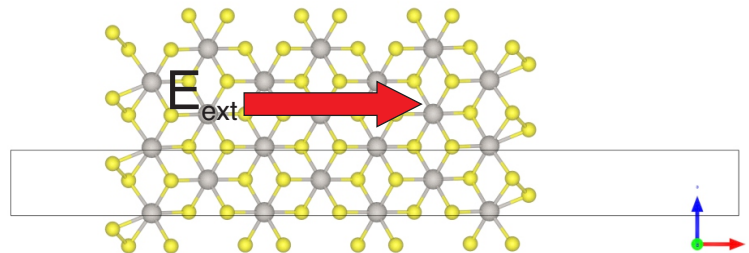


Figura 4.8: Representação esquemática da direção de aplicação do campo elétrico nas nanofitas.

Nesta seção apresentaremos os resultados para o efeito das propriedades eletrônicas das nanofitas na presença de um campo elétrico externo. Iremos apresentar somente os resultados para as nanofitas *zigzag*.

Na figura 4.8 apresentamos uma representação esquemática da aplicação do campo elétrico nas ZZ-NR. Inicialmente, aplicamos um campo elétrico de módulo $E_{ext} = 0.1V/\text{\AA}$ em todos os sistemas, para entender o efeito do campo elétrico externo aplicado ao longo da direção transversal, para as mais diversas ZZ-NR e também o seu efeito nas respectivas estruturas de bandas.

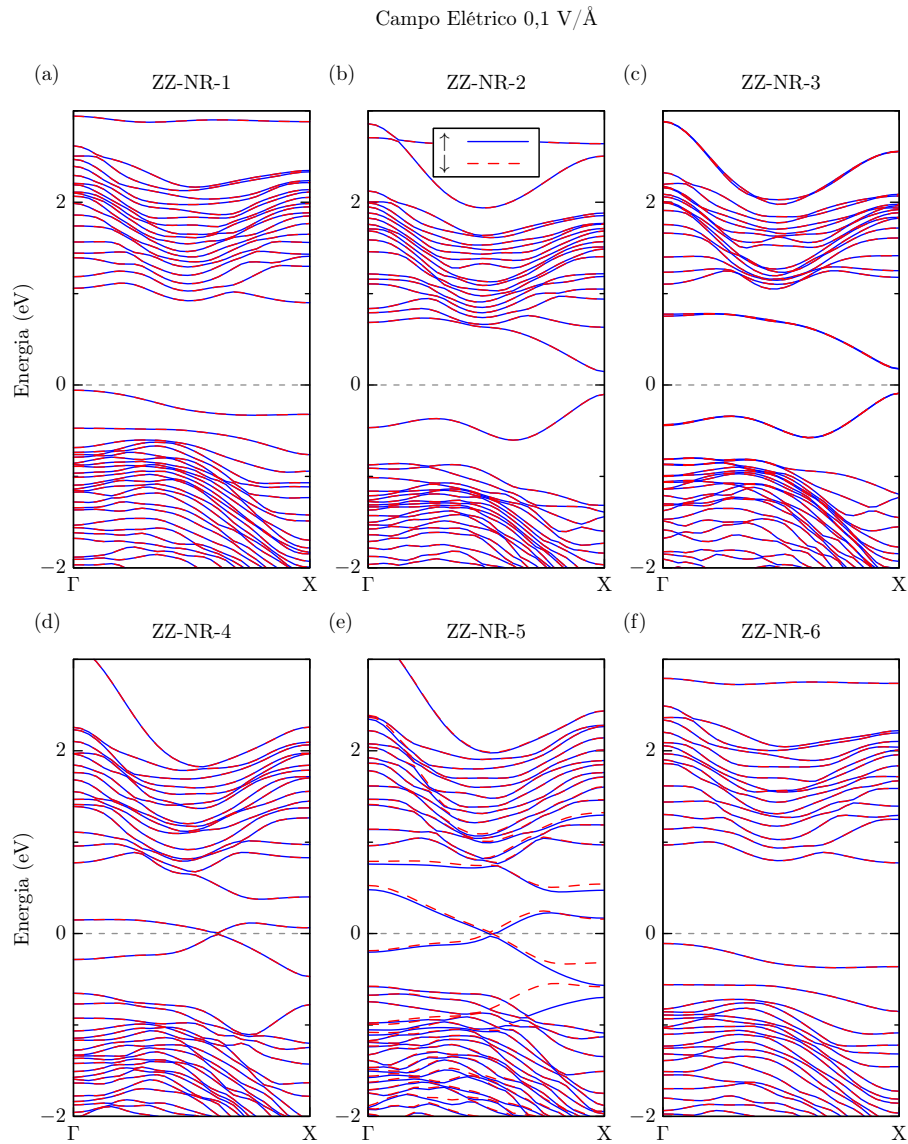


Figura 4.9: Estrutura de bandas para as nanofitas de PtSe₂ com borda *zigzag* na presença de um campo elétrico aplicado de 0.1V/Å. (a) ZZ-NR-1; (b) ZZ-NR-2; (c) ZZ-NR-3; (d) ZZ-NR-4; (e) ZZ-NR-5; (f) ZZ-NR-6. Em todos os cálculos as configurações magnéticas das bordas foram deixadas livres. As linhas cheias azul representam os spin majoritários (*up*) e as linhas vermelho tracejado representam os spins minoritários (*down*). A linha tracejada representa o valor do nível de Fermi obtido através do cálculo.

Na figura 4.9 apresentamos as bandas de energia para todas as nanofitas *zigzag* na presença de um campo elétrico externo aplicado de 0.1V/Å. Como podemos observar, o efeito do campo

elétrico externo nas nanofitas *zigzag* é bem pronunciado. Todos os sistemas apresentam um efeito forte na sua estrutura eletrônica. As nanofitas ZZ-NR-4(d) e ZZ-NR-5(e) são as que sofrem as maiores modificações. Para o caso da ZZ-NR-4(d) o sistema sofre uma transição de fase semicondutor para metal e no caso da ZZ-NR-5(e) o sistema deixa de ser um semi-metal com uma polarização de spin e passa a ser um metal sem polarização de spin.

Embora o efeito do campo pareça ser menos relevante nas nanofitas ZZ-NR-1(a) e ZZ-NR-6(f), observamos um efeito relevante. Na figura 4.10 apresentamos a densidade de carga integrada no espaço para um intervalo de ± 0.5 eV ao redor do nível de Fermi para ZZ-NR-6, sem campo elétrico externo (a) e na presença de um campo de $0.1\text{V}/\text{\AA}$ (b).

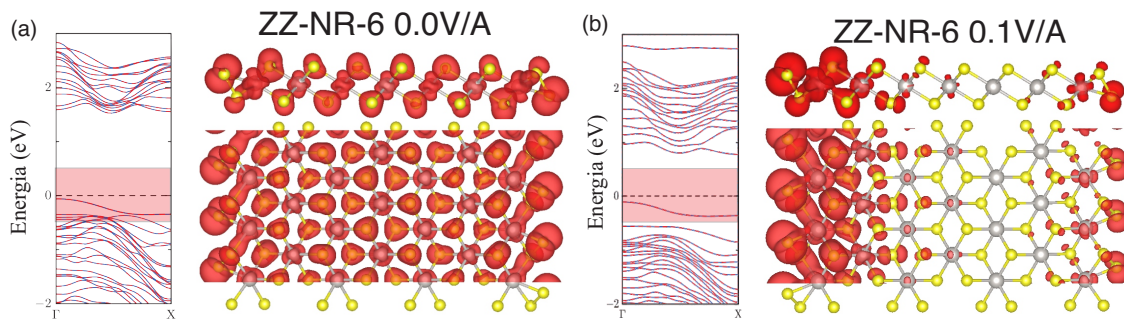


Figura 4.10: Estrutura de bandas e densidade de carga integrada para as nanofitas AC-NR-6 para: (a) $0.0\text{V}/\text{\AA}$; (b) $0.1\text{V}/\text{\AA}$. A região vermelha em cada figura, ao redor do nível de Fermi, representa a região de integração da densidade de carga, em um intervalo de ± 0.5 eV. Todas as isosuperfícies escolhidas são iguais, cujo valor é $0.005 \text{ } e\text{\AA}^3$.

Como podemos observar, com a criação de uma diferença de potencial entre as bordas das nanofitas, os estados de borda e bulk se separam, restando ao redor do nível de Fermi somente os estados de borda. Assim, podemos concluir que na presença de um campo elétrico para esta nanofita, os ocorre uma localização dos canais de condução, onde antes eram delocalizados em todo o sistema e agora passam a ser localizados somente nas bordas.

Finalmente, apresentamos na figura 4.11 apresentamos a evolução da estrutura de bandas para a ZZ-NR-6 em função do campo elétrico (a-e). Como podemos observar, a aplicação do campo elétrico faz com que os estados ocupados e desocupados fiquem mais próximos, resultando em uma diminuição do *gap* de energia, conforme podemos observar na figura 4.11(f). Este efeito mostra que podemos utilizar o campo elétrico externo como ferramenta de controle das propriedades eletrônicas de sistemas compostos por nanofitas de PtSe_2 .

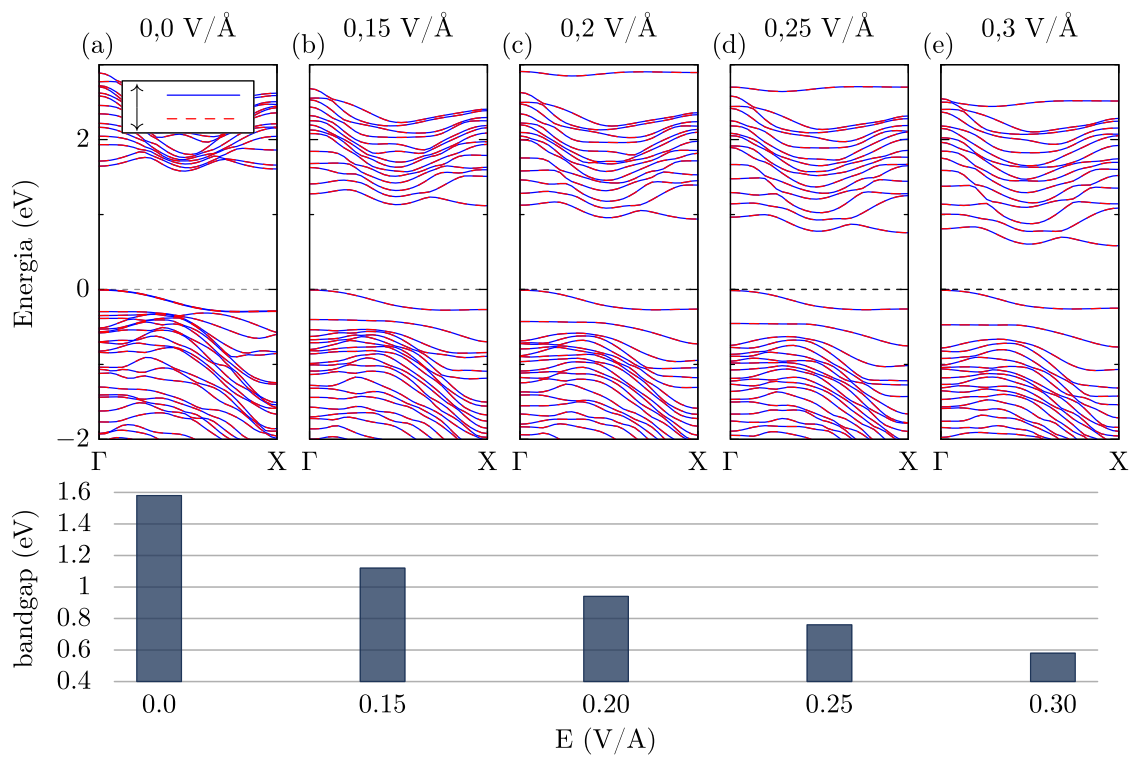


Figura 4.11: (a-e) Evolução da estrutura eletrônica para a ZZ-NR-6 na presença de diversos campos elétricos aplicados. (f) Evolução do *gap* de energia em função do campo aplicado.

Conclusões

As conclusões deste trabalho podem ser divididas em três grandes abordagens. (a) Monocamadas e bicamadas de PtX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$); (b) Sistemas Janus de PtXY ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$); (c) Nanofitas de PtSe_2 .

(a) Monocamadas e bicamadas de PtX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Primeiramente realizamos um estudo da estabilidade das monocamadas de PtX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) para as duas principais fases apresentadas pelos dicalcogenetos de metais de transição, 1T e 2H. Determinamos através do espectro de fônons que somente a fase 1T é estável, pois a fase 2H apresentam modos vibracionais imaginários. Na sequência analisamos as propriedades estruturais do sistema, onde mostramos que o parâmetro de rede aumenta com o aumento do raio atômico do calcogênio. Ainda para as propriedades estruturais, não observamos variação no parâmetro de rede para as bicamadas em relação à monocamada.

Do ponto de vista eletrônico, todos os sistemas sempre são semicondutores, apresentando um gap de energia indireto, PtS_2 (2,67 eV); PtSe_2 (1,87 eV); PtTe_2 (1,0 eV). Entretanto, quando construímos as bicamadas do gap apresenta uma redução significativa, PtS_2 (1,82 eV); PtSe_2 (1,0 eV); PtTe_2 (0,14 eV). Estudamos também o efeito do band offset desses semicondutores. É esse alinhamento que irá ditar muitas das propriedades, tais como o confinamento quântico, dopabilidade e reatividade química. Do ponto de vista da concepção de dispositivos baseados em heteroestruturas 2D, o alinhamento preciso das bandas de energia entre os diferentes materiais é necessário. No caso dos dicalcogenetos deste trabalho, através do estudo do alinhamento dos níveis de energia do sistema, observamos uma estabilidade em relação à banda de condução e uma variação mais evidente nas bandas de valência. Com essas informações mostramos que os sistemas são promissores para aplicações em fotocatalise.

Finalmente, as propriedades ópticas desses sistemas foram investigadas. Mostramos a presença de um forte efeito excitônico, reforçando a utilidade desses sistemas em aplicações ópticas.

(b) Sistemas Janus de PtXY (X=S, Se, Te)

Em resumo, investigamos os aspectos estruturais, eletrônicos e propriedades fotocatalíticas das monocamadas Janus de PtXY (X,Y = S, Se, Te). Mostramos, através do espectro de fônons, que todos os sistemas são estáveis, apresentando a mesma estrutura, na fase 1T, como os sistemas puros.

Apesar de apresentarem as mesmas estruturas, suas propriedades eletrônicas sofrem algumas modificações, principalmente por causa da diferença nas eletronegatividades dos calcogênios em lados diferentes dos materiais. Os materiais continuam sendo semicondutores de gap indireto, com os valores sempre intermediários às suas composições puras.

Os valores das energias de ligação de excitons apresentadas combinada com a separação elétron-buraco devido ao campo interno do material, mostram que esses materiais são materiais promissores para fotocatalise.

(c) Nanofitas de PtSe₂

Realizamos um estudo sistemático das propriedades estruturais e eletrônicas de nanofitas de PtSe₂. Determinamos suas propriedades estruturais em função da terminação da borda, *armchair* e *zigzag*. Mostramos que para a terminação *armchair* não apresentam diferentes variações em função da largura. Ao contrário, a direção *zigzag* apresenta diversas outras formas de reconstrução nas suas bordas.

Quando estudamos as propriedades eletrônicas dessas fitas, observamos um comportamento suave tanto das bandas de energia, quanto do valor do gap para as nanofitas *armchair* em função da largura. Entretanto, os sistemas *zigzag* apresentam diferentes estruturas eletrônicas para cada sistema. Os sistemas se apresentam desde a sistemas semicondutores, metálicos e semi-metálicos magnéticos.

Finalmente, mostramos que é possível controlar as propriedades eletrônicas através da aplicação de um campo elétrico externo, onde também existem efeitos diferentes em cada

tipo de terminação. Para o caso da ZZ-NR-6, o sistema sem a presença de campo apresenta os estados ao redor do nível de Fermi delocalizados em todos os sistemas, enquanto que na presença de um campo elétrico, a condução passa a ser somente através de estados de borda.

Entre as perspectivas de trabalhos futuros, pretendemos finalizar as análises dos resultados e escrever os artigos referentes aos resultados e conclusões apresentadas.

Referências Bibliográficas

- [1] C. Ataca, H. Şahin, and S. Ciraci, "Stable, single-layer mx_2 transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 16, pp. 8983–8999, 2012.
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183–191, Mar 2007.
- [3] S. Wang, L. Talirz, C. A. Pignedoli, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, and P. Ruffieux, "Giant edge state splitting at atomically precise graphene zigzag edges," *Nature Communications*, vol. 7, p. 11507, May 2016.
- [4] L. Houben, A. N. Enyashin, Y. Feldman, R. Rosentsveig, D. G. Stroppa, and M. Bar-Sadan, "Diffraction from disordered stacking sequences in mos_2 and ws_2 fullerenes and nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 45, pp. 24350–24357, 2012.
- [5] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, "Van der waals heterostructures," *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013.
- [6] Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, and H. Dai, "Mos2 nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 19, pp. 7296–7299, 2011. PMID: 21510646.
- [7] A. Celis, M. Narayanan Nair, A. Taleb-Ibrahimi, E. Conrad, C. Berger, W. Heer, and A. Tejeda, "Graphene nanoribbons: Fabrication, properties and devices," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, p. 143001, 04 2016.
- [8] S. Liu and Z. Liu, "Hybridization induced metallic and magnetic edge states in noble

- transition-metal-dichalcogenides of ptx_2 ($x = \text{s, se}$) nanoribbons," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 21441–21446, 2018.
- [9] R. Kempt, A. Kuc, and T. Heine, "Two-dimensional noble-metal chalcogenides and phosphochalcogenides," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, pp. 9242–9254, Apr. 2020.
- [10] D. B. d. LIMA, "Variações do grafeno: uma abordagem ab-initio de novas estruturas bidimensionais," 2011. Acesso em: 2020-07-26.
- [11] 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.
- [12] GARCIA, Joelson Cott. Propriedades físicas de diamantóides. 2010. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. doi:10.11606/T.43.2010.tde-17052010-082619. Acesso em: 2017-11-30.
- [13] "Intel forges ahead to 10nm, will move away from silicon at 7nm." <https://arstechnica.com/gadgets/2015/02/intel-forges-ahead-to-10nm-will-move-away-from-silicon-at-7nm/>. Acesso em Janeiro 2021.
- [14] Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu, and J. Lu, "Tunable bandgap in silicene and germanene," *Nano Letters*, vol. 12, no. 1, pp. 113–118, 2012. PMID: 22050667.
- [15] D. Pacilé, J. C. Meyer, Ç. Ö. Girit, and A. Zettl, "The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 13, p. 133107, 2008.
- [16] J. Wu, B. Wang, Y. Wei, R. Yang, and M. Dresselhaus, "Mechanics and mechanically tunable band gap in single-layer hexagonal boron-nitride," *Materials Research Letters*, vol. 1, 01 2013.
- [17] K. Khan, A. K. Tareen, M. Aslam, R. Wang, Y. Zhang, A. Mahmood, Z. Ouyang, H. Zhang, and Z. Guo, "Recent developments in emerging two-dimensional materials and their applications," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 2, pp. 387–440, 2020.

- [18] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, "Production, properties and potential of graphene," *Carbon*, vol. 48, no. 8, pp. 2127 – 2150, 2010.
- [19] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, "Honeycomb carbon: A review of graphene," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 132–145, 2010. PMID: 19610631.
- [20] 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.
- [21] E. W. Hill, A. Vijayaraghavan, and K. Novoselov, "Graphene sensors," *IEEE Sensors Journal*, vol. 11, pp. 3161–3170, Dec 2011.
- [22] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. Aksay, and Y. Lin, "Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review," *Electroanalysis*, vol. 22, no. 10, pp. 1027–1036, 2010.
- [23] Y.-M. Lin, A. Valdes-Garcia, S.-J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, and K. A. Jenkins, "Wafer-scale graphene integrated circuit," *Science*, vol. 332, no. 6035, pp. 1294–1297, 2011.
- [24] Y.-M. Lin, A. Valdes-Garcia, S.-J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, and K. A. Jenkins, "Wafer-scale graphene integrated circuit," *Science*, vol. 332, no. 6035, pp. 1294–1297, 2011.
- [25] 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.
- [26] W. Zhu, T. Low, H. Wang, P. Ye, and X. Duan, "Nanoscale electronic devices based on transition metal dichalcogenides," *2D Materials*, vol. 6, p. 032004, jun 2019.
- [27] X. Li and H. Zhu, "Two-dimensional mos2: Properties, preparation, and applications," *Journal of Materiomics*, vol. 1, no. 1, pp. 33 – 44, 2015.
- [28] Y. Hernandez, S. Pang, X. Feng, and K. Müllen, "8.16 - graphene and its synthesis," in *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (K. Matyjaszewski and M. Möller, eds.), pp. 415 – 438, Amsterdam: Elsevier, 2012.

- [29] X. Liu, T. Xu, X. Wu, Z. Zhang, J. Yu, H. Qiu, J.-H. Hong, C.-H. Jin, J.-X. Li, X.-R. Wang, L.-T. Sun, and W. Guo, "Top-down fabrication of sub-nanometre semiconducting nanoribbons derived from molybdenum disulfide sheets," *Nature Communications*, vol. 4, p. 1776, Apr 2013.
- [30] H.-P. Komsa, J. Kotakoski, S. Kurasch, O. Lehtinen, U. Kaiser, and A. V. Krasheninnikov, "Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: Defect production and doping," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 035503, Jul 2012.
- [31] S. Padmajan Sasikala, Y. Singh, L. Bing, T. Yun, S. H. Koo, Y. Jung, and S. O. Kim, "Longitudinal unzipping of 2d transition metal dichalcogenides," *Nature Communications*, vol. 11, p. 5032, Oct 2020.
- [32] C. Nethravathi, A. A. Jeffery, M. Rajamathi, N. Kawamoto, R. Tenne, D. Golberg, and Y. Bando, "Chemical unzipping of ws2 nanotubes," *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 7311–7317, 2013. PMID: 23883418.
- [33] Y. Chen, P. Cui, X. Ren, C. Zhang, C. Jin, Z. Zhang, and C.-K. Shih, "Fabrication of mos2 nanoribbons via an unusual morphological phase transition," *Nature Communications*, vol. 8, p. 15135, May 2017.
- [34] J. Lin, O. Cretu, W. Zhou, K. Suenaga, D. Prasai, K. I. Bolotin, N. T. Cuong, M. Otani, S. Okada, A. R. Lupini, J.-C. Idrobo, D. Caudel, A. Burger, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, S. J. Pennycook, and S. T. Pantelides, "Flexible metallic nanowires with self-adaptive contacts to semiconducting transition-metal dichalcogenide monolayers," *Nature Nanotechnology*, vol. 9, pp. 436–442, Jun 2014.
- [35] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, and H. Zhang, "Single-layer mos2 phototransistors," *ACS Nano*, vol. 6, no. 1, pp. 74–80, 2012. PMID: 22165908.
- [36] H. Chen, T. Liu, Z. Su, L. Shang, and G. Wei, "2d transition metal dichalcogenide nanosheets for photo/thermo-based tumor imaging and therapy," *Nanoscale Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 74–89, 2018.
- [37] G. Liu, Y. Gan, R. Quhe, and P. Lu, "Strain dependent electronic and optical properties of pts2 monolayer," *Chemical Physics Letters*, vol. 709, pp. 65 – 70, 2018.

- [38] H. Terrones, E. D. Corro, S. Feng, J. M. Poumirol, D. Rhodes, D. Smirnov, N. R. Pradhan, Z. Lin, M. A. T. Nguyen, A. L. Elías, T. E. Mallouk, L. Balicas, M. A. Pimenta, and M. Terrones, "New first order raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides," *Scientific Reports*, vol. 4, p. 4215, Feb 2014.
- [39] S. Cohen, L. Rapoport, E. Ponomarev, H. Cohen, T. Tsirlina, R. Tenne, and C. Lévy-Clément, "The tribological behavior of type ii textured mx_2 ($m=mo, w$; $x=s, se$) films," *Thin Solid Films*, vol. 324, no. 1, pp. 190 – 197, 1998.
- [40] M. A. Lukowski, A. S. Daniel, F. Meng, A. Forticaux, L. Li, and S. Jin, "Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic mos_2 nanosheets," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 28, pp. 10274–10277, 2013. PMID: 23790049.
- [41] D. Voiry, M. Salehi, R. Silva, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda, and M. Chhowalla, "Conducting mos_2 nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction," *Nano Letters*, vol. 13, no. 12, pp. 6222–6227, 2013. PMID: 24251828.
- [42] M. Bernardi, M. Palummo, and J. C. Grossman, "Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials," *Nano Letters*, vol. 13, no. 8, pp. 3664–3670, 2013. PMID: 23750910.
- [43] H. Cai, Y. Guo, H. Gao, and W. Guo, "Tribo-piezoelectricity in janus transition metal dichalcogenide bilayers: A first-principles study," *Nano Energy*, vol. 56, pp. 33 – 39, 2019.
- [44] 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, Aug 2017.
- [45] 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, no. 8, pp. 8192–8198, 2017. PMID: 28771310.
- [46] M. G. Stanford, P. R. Pudasaini, N. Cross, K. Mahady, A. N. Hoffman, D. G. Mandrus, G. Duscher, M. F. Chisholm, and P. D. Rack, "Tungsten diselenide patterning and

- nanoribbon formation by gas-assisted focused-helium-ion-beam-induced etching," *Small Methods*, vol. 1, p. 1600060, Feb. 2017.
- [47] T. Chowdhury, E. C. Sadler, and T. J. Kempa, "Progress and prospects in transition-metal dichalcogenide research beyond 2d," *Chemical Reviews*, vol. 120, pp. 12563–12591, Sept. 2020.
- [48] F. Gronvold, H. Haraldsen, and A. Kjekshus, "On the sulfides, selenides and tellurides of platinum," *Acta Chem. Scand*, vol. 14, no. 9, pp. 1879–1893, 1960.
- [49] X. Chia, A. Adriano, P. Lazar, Z. Sofer, J. Luxa, and M. Pumera, "Layered platinum dichalcogenides (PtS₂, PtSe₂, and PtTe₂) electrocatalysis: Monotonic dependence on the chalcogen size," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, pp. 4306–4318, Mar. 2016.
- [50] M. O'Brien, N. McEvoy, C. Motta, J.-Y. Zheng, N. C. Berner, J. Kotakoski, K. Elibol, T. J. Pennycook, J. C. Meyer, C. Yim, M. Abid, T. Hallam, J. F. Donegan, S. Sanvito, and G. S. Duesberg, "Raman characterization of platinum diselenide thin films," *2D Materials*, vol. 3, p. 021004, apr 2016.
- [51] D. Pasquier and O. V. Yazyev, "Crystal field, ligand field, and interorbital effects in two-dimensional transition metal dichalcogenides across the periodic table," *2D Materials*, vol. 6, p. 025015, Feb. 2019.
- [52] M. Kertesz and R. Hoffmann, "Octahedral vs. trigonal-prismatic coordination and clustering in transition-metal dichalcogenides," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 106, no. 12, pp. 3453–3460, 1984.
- [53] H. Yang, S. W. Kim, M. Chhowalla, and Y. H. Lee, "Structural and quantum-state phase transitions in van der waals layered materials," *Nature Physics*, vol. 13, no. 10, pp. 931–937, 2017.
- [54] Z. Wang, Q. Li, F. Besenbacher, and M. Dong, "Facile synthesis of single crystal PtSe₂nanosheets for nanoscale electronics," *Advanced Materials*, vol. 28, pp. 10224–10229, Oct. 2016.
- [55] X. Lin, J. C. Lu, Y. Shao, Y. Y. Zhang, X. Wu, J. B. Pan, L. Gao, S. Y. Zhu, K. Qian, Y. F. Zhang, D. L. Bao, L. F. Li, Y. Q. Wang, Z. L. Liu, J. T. Sun, T. Lei, C. Liu, J. O.

- Wang, K. Ibrahim, D. N. Leonard, W. Zhou, H. M. Guo, Y. L. Wang, S. X. Du, S. T. Pantelides, and H.-J. Gao, "Intrinsically patterned two-dimensional materials for selective adsorption of molecules and nanoclusters," *Nature Materials*, vol. 16, pp. 717–721, June 2017.
- [56] F. Hulliger, "Electrical properties of some nickel-group chalcogenides," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 26, pp. 639–645, Mar. 1965.
- [57] P. Miró, M. Ghorbani-Asl, and T. Heine, "Two dimensional materials beyond mos2: Noble-transition-metal dichalcogenides," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, no. 11, pp. 3015–3018, 2014.
- [58] D. Dai, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, C. Souillard, X. Rocquefelte, and S. Jobic, "Trends in the structure and bonding in the layered platinum dioxide and dichalcogenides PtQ₂ (q=o, s, se, te)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 173, pp. 114–121, June 2003.
- [59] G. Y. Guo and W. Y. Liang, "The electronic structures of platinum dichalcogenides: PtS₂, PtSe₂ and PtTe₂," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 19, pp. 995–1008, Mar. 1986.
- [60] Y. Wang, L. Li, W. Yao, S. Song, J. T. Sun, J. Pan, X. Ren, C. Li, E. Okunishi, Y.-Q. Wang, E. Wang, Y. Shao, Y. Y. Zhang, H.-t. Yang, E. F. Schwier, H. Iwasawa, K. Shimada, M. Taniguchi, Z. Cheng, S. Zhou, S. Du, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides, and H.-J. Gao, "Monolayer ptse₂, a new semiconducting transition-metal-dichalcogenide, epitaxially grown by direct selenization of pt," *Nano Letters*, vol. 15, no. 6, pp. 4013–4018, 2015. PMID: 25996311.
- [61] A. Ciarrocchi, A. Avsar, D. Ovchinnikov, and A. Kis, "Thickness-modulated metal-to-semiconductor transformation in a transition metal dichalcogenide," *Nature Communications*, vol. 9, Mar. 2018.
- [62] J. Shi, Y. Huan, M. Hong, R. Xu, P. Yang, Z. Zhang, X. Zou, and Y. Zhang, "Chemical vapor deposition grown large-scale atomically thin platinum diselenide with semimetal–semiconductor transition," *ACS Nano*, vol. 13, pp. 8442–8451, June 2019.
- [63] M. Zulfiqar, Y. Zhao, G. Li, S. Nazir, and J. Ni, "Tunable conductivity and half metallic

- ferromagnetism in monolayer platinum diselenide: A first-principles study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 25030–25036, Oct. 2016.
- [64] H. Zheng, Y. Choi, F. Baniasadi, D. Hu, L. Jiao, K. Park, and C. Tao, "Intrinsic point defects in ultrathin 1t-ptse2 layers," 2019.
- [65] A. Avsar, A. Ciarrocchi, M. Pizzochero, D. Unuchek, O. V. Yazyev, and A. Kis, "Defect induced, layer-modulated magnetism in ultrathin metallic ptse 2," *Nature nanotechnology*, vol. 14, no. 7, pp. 674–678, 2019.
- [66] F. Giustino, *Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [67] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [68] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [69] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the thomas atom," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, no. 3, p. 376–385, 1930.
- [70] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980.
- [71] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [72] NHSJS, Comprehensive Review of Exchange-Correlation Functional Methods. <<http://nhsjs.com/2017/comprehensive-review-of-exchange-correlation-functional-methods/>>. Acesso em: 26/07/2020.
- [73] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened coulomb potential," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 8207–8215, May 2003.
- [74] J. Heyd and G. E. Scuseria, "Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the heyd–scuseria–ernzerhof screened coulomb hybrid functional," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, pp. 1187–1192, July 2004.

- [75] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [76] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan 1999.
- [77] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, “Advanced capabilities for materials modelling with quantum ESPRESSO,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, p. 465901, oct 2017.
- [78] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, L. S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. D. Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, and D. Sorensen, “3. performance of LAPACK,” in *LAPACK Users' Guide*, pp. 54–76, Society for Industrial and Applied Mathematics, jan 1999.
- [79] D. Padua, *FFTW*, pp. 671–671. Boston, MA: Springer US, 2011.
- [80] D. Sangalli, A. Ferretti, H. Miranda, C. Attaccalite, I. Marri, E. Cannuccia, P. Melo, M. Marsili, F. Paleari, A. Marrazzo, G. Prandini, P. Bonfà, M. O. Atambo, F. Affinito, M. Palummo, A. Molina-Sánchez, C. Hogan, M. Grüning, D. Varsano, and A. Marini, “Many-body perturbation theory calculations using the yambo code,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 31, p. 325902, may 2019.
- [81] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, “Electronic excitations: density-functional versus many-body green’s-function approaches,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 74, pp. 601–659, Jun 2002.
- [82] S. Hirata and M. Head-Gordon, “Time-dependent density functional theory within the tamm–dancoff approximation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 314, pp. 291–299, dec 1999.

- [83] D. R. Hamann, "Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 88, aug 2013.
- [84] C. A. Rozzi, D. Varsano, A. Marini, E. K. U. Gross, and A. Rubio, "Exact coulomb cutoff technique for supercell calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 205119, May 2006.
- [85] J. Padilha, A. Fazzio, and A. J. da Silva, "van der waals heterostructure of phosphorene and graphene: Tuning the schottky barrier and doping by electrostatic gating," *Physical Review Letters*, vol. 114, Feb. 2015.
- [86] W.-L. Tao, Y. Mu, C.-E. Hu, Y. Cheng, and G.-F. Ji, "Electronic structure, optical properties, and phonon transport in janus monolayer PtSSe via first-principles study," *Philosophical Magazine*, vol. 99, pp. 1025–1040, Jan. 2019.
- [87] R. A. B. Villaos, C. P. Crisostomo, Z.-Q. Huang, S.-M. Huang, A. A. B. Padama, M. A. Albao, H. Lin, and F.-C. Chuang, "Thickness dependent electronic properties of pt dichalcogenides," *npj 2D Materials and Applications*, vol. 3, Jan. 2019.
- [88] M. Velický and P. S. Toth, "From two-dimensional materials to their heterostructures: An electrochemist's perspective," *Applied Materials Today*, vol. 8, pp. 68–103, Sept. 2017.