
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

GABRIEL HENRIQUE PERIN

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS
CALCOGENETOS E DICALCOGENETOS
METÁLICOS
COM APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE

Maringá, Abril de 2022.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

GABRIEL HENRIQUE PERIN

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS
CALCOGENETOS E DICALCOGENETOS
METÁLICOS
COM APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE

*Tese apresentada ao programa de pós graduação em
Física da Universidade Estadual de Maringá, como
parte dos requisitos para obtenção do título de doutor.*

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Maringá, Abril de 2022.

Resumo

O crescimento tecnológico tem instigado pesquisadores a buscar por novos dispositivos que deva suprir a alta demanda de energia e que reduza a emissão de poluentes, principalmente combustíveis fósseis. A partir da sintetização do grafeno em 2004 e o início das pesquisas de materiais bidimensionais, pesquisadores mostraram que o universo dos materiais 2D é muito rico em diversas propriedades físicas, com atenção especial a fenômenos ópticos. Dentre eles, há uma classe de fotocatalizadores que em condições bem específicas é capaz de produzir gás hidrogênio a partir da água, utilizando como fonte de energia a luz solar. Materiais que atendem os requisitos para serem eficientes são escassos na literatura científica, assim, a modelagem dos nanomateriais permite aumentar sua performance. A análise da estrutura eletrônica desses materiais nos proporciona a compreensão do mecanismo de funcionamento dos fenômenos eletrônicos e ópticos. Para obtê-la, é possível empregar a Teoria do Funcional da Densidade que é, além de uma ferramenta poderosa, um modelo matemático muito consolidado e popular no meio acadêmico e tecnológico, que utiliza-se de leis fundamentais da física. Este trabalho se dedica a estudar a estrutura eletrônica do dicalcogeneto de tungstênio WX_2 , sua versão Janus WXY e os calcogenetos metálicos ZnX e CdX ($X, Y = S, Se, Te$). Para isso, realizamos empilhamento, *strain* e aplicamos campo elétrico nesses sistemas com o objetivo de entender a dinâmica da estrutura eletrônica e melhorar as propriedades fotocatalíticas.

Na maioria dos casos, foi observado que os *gaps* de energia estão dentro do espectro visível, e que ele e diversas propriedades como massa efetiva, *band edges* são fortemente influenciadas quando submetidas a fatores externos. Por meio das análises fica claro que existe a possibilidade de modelar as propriedades físicas, fazendo com que esses materiais se tornem capazes de serem aplicados no mecanismo de fotocatalise. As propriedades ópticas dos calcogenetos metálicos, assim como a bicamada $CdS-ZnTe$ dão mais uma confirmação de sua promissora aplicabilidade em dispositivos optoeletrônicos ativados por luz solar.

Palavras-chave: Materiais bidimensionais. Teoria do Funcional da Densidade. Estrutura Eletrônica. Janus. Fotocatalise.

Abstract

Technological progress has instigated researchers to investigate new devices that must supply the high energy demand for energy and that reduce the emission of pollutants, like fossil fuels. Since the synthesis of graphene in 2004 and the beginning of research on two-dimensional materials, researchers have shown that it has several interesting physical properties, with special attention to optical phenomena. As an example, there is a class of photocatalysts that under very specific conditions is capable of producing hydrogen gas from water, using sunlight as energy source. Unfortunately, there are few materials in the literature that satisfy the requirements to be efficient, so the modeling of nanomaterials allows to increase the performance. The analysis of the electronic structure of these materials provides us an understanding of the configuration of electronic and optical phenomena. To obtain it, it is possible to use the Density Functional Theory which is a powerful tool and a very consolidated and popular mathematical model in the academic and scientific field, which uses fundamental laws of physics. This work is dedicated to studying the electronic structure of the tungsten dichalcogenide WX_2 , its Janus counterpart WXY and the metallic chalcogenides ZnX and CdX ($X, Y = S, Se, Te$). For this, we perform stacking, strain and apply electric field in order to understand the dynamics of the electronic structure and improve the photocatalytic properties.

In most cases, it was observed that the energy gaps are within the visible spectrum, and that several properties such as effective mass, band edges are strongly influenced when they are influenced by external factors. Through the analysis it is clear that there is the possibility of modeling the physical properties, making these materials capable of being applied in the photocatalysis mechanism. The optical properties of metal chalcogenides, as well the CdS-ZnTe bilayer provide further confirmation of its promising applicability in sunlight-activated optoelectronic devices.

Keywords: Single-layer materials. Density Functional Theory. Electronic Structure. Janus. Photocatalysis.

Sumário

Agradecimentos	7
Epígrafe	8
Introdução	9
1 Fundamentos da Modelagem de Nanomateriais	15
1.1 Equações de Hartree-Fock	18
1.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT	25
1.2.1 Teorema de Hohenberg-Kohn	26
1.2.2 Equações de Kohn-Sham	28
1.2.3 Cálculo Autoconsistente	30
1.3 Solução Computacional das Equações de Kohn-Sham	31
1.3.1 Ondas Planas	33
2 Detalhes Computacionais	36
2.1 WX_2 (X= S, Se, Te)	36
2.2 ZnX e CdX (X= S, Se, Te)	38
3 Dicalcogenetos de Tungstênio	39
3.1 Multicamadas WX_2 (X = S, Se, Te)	39
3.1.1 Propriedades Estruturais	39
3.1.2 Propriedades Eletrônicas	40
3.1.3 <i>Strain</i>	48
3.1.4 Campo Elétrico	49
3.2 Janus WXY (X, Y= S, Se, Te)	51
3.2.1 Propriedades Estruturais	51
3.2.2 Propriedades Eletrônicas	52

3.2.3	<i>Strain</i>	56
3.3	Conclusão	57
4	Calcogenetos Metálicos ZnX e CdX (X= S, Se, Te)	59
4.0.1	Propriedades Estruturais	59
4.0.2	Propriedades Eletrônicas	60
4.0.3	<i>Strain</i>	65
4.0.4	Propriedades Ópticas	65
4.1	Conclusão	70
	Considerações Finais	72
A	Potenciais de Troca e Correlação	73
A.1	Aproximação da Densidade Local (LDA)	73
A.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	75
A.3	Funcional Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)	76
B	Pseudopotenciais	78
C	Espaço Recíproco e Zona de Brillouin	81
D	Estrutura de Bandas	85
D.1	<i>Gap</i> de Energia	88
E	Estrutura de Equilíbrio do Sólidos	90
F	Resultados Complementares WX₂	93
	Referências bibliográficas	103

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa pela orientação dessa árdua jornada chamada Doutorado. Sua criatividade e maturidade científica foram fundamentais no trabalho e em meu crescimento pessoal.

Agradeço a todos os membros da banca por aceitarem o convite para a avaliação. A participação de todos contribuirá com a melhora da tese.

Um agradecimento muito especial aos meus amigos e colegas do grupo LTMSnano: Rafael Barbosa e Danilo Kuritza, e Júlio da UFU, que foram integrantes fundamentais nessa pesquisa.

Por fim, a agência de fomento CAPES e a UFPR campus Jandaia do Sul junto com o supercomputador Santos Dumont (SDumont), que forneceram todo o processamento computacional necessário.

Epígrafe

"Toda criança começa como uma cientista nata, e então nós arrancamos isso delas."

Carl Sagan

Introdução

Manipular e dominar a matéria em escala atômica, com o objetivo de produzir novas tecnologias é algo almejado a muitos anos. Em 1959, o físico e vencedor de prêmio Nobel Richard P. Feynman, proferiu uma palestra intitulada Há Muito Espaço lá Embaixo [1], em que apresenta uma reflexão de como seria a miniaturização da tecnologia, e quais as principais barreiras a serem enfrentadas. Muito desenvolvimento ocorreu desde então, como microscópios de força atômica e de tunelamento [2], além de técnicas espectroscópicas que permitem analisar e entender os sólidos nessa escala de tamanho.

Um divisor de águas em nossa história recente, que impulsionou o desenvolvimento nanotecnológico, foi a sintetização do grafeno em 2004 [3]. A sintetização de um material bidimensional era considerado impossível, pois Landau e Peierls mostraram que, em um cristal com uma espessura tão fina, as flutuações térmicas levariam a deslocamentos que atingiriam o tamanho das ligações interatômicas, para qualquer temperatura finita [4]. Contudo foi mostrado que, além de ser possível obtê-lo de forma estável, ainda possui propriedades extremamente interessantes, como o fato de os elétrons possuírem massa efetiva nula [5]. Esse marco deu início a uma nova e vasta área de pesquisa, o estudo de nanomateriais em duas dimensões. O grafeno chamou a atenção por apresentar estrutura de banda na forma de cone de Dirac próximo do nível de Fermi [6], além de importantes aplicações em nanoeletrônica, transistores de alta frequência e transistores de tunelamento eletrônico [5, 7, 8]. Possui também uma resistência mecânica maior que a do aço, alta mobilidade eletrônica (maior que do silício) [9], e alta condutividade térmica [10], além de ser mais leve. Porém, como o grafeno não apresenta *gap* de energia, o que impossibilita aplicações em eletrônica e optoeletrônica, outros candidatos começaram a ser estudados também.

A sintetização e caracterização dos materiais 2D pode ser feita de algumas formas, variando a complexidade, qualidade estrutural, custo e produção em larga escala. Os métodos variam de técnicas simples como a esfoliação mecânica (que é o caso do grafeno) até formas

mais sofisticadas como, crescimento epitaxial e deposição química [11].

Quando se pensa em materiais bidimensionais, uma dúvida se manifesta: qual a espessura seria responsável por determinar se um material é bidimensional ou está na sua forma 3D (*bulk*)? Um trabalho muito interessante de Partoens e colaboradores [12] mostra que o grafeno, que possui características muito únicas, com a espessura de um átomo de carbono, começa a adquirir as propriedades de sua forma tridimensional gradualmente quando é efetuado o empilhamento de camadas. Com aproximadamente 10 camadas suas propriedades se tornam iguais a do grafite.

O grafeno é um material constituído de uma rede hexagonal de átomos de carbono, que também é chamada de *honeycomb*. Essa estrutura cristalina pode servir de precursora para a obtenção de outros materiais a base carbono, e assim corroborar com o entendimento de suas propriedades. Se a folha é recortada e montada de forma que as três dimensões fiquem vinculadas, esse material, que é considerado zero-dimensional, recebe o nome de fulereno [13]. Por outro lado, quando enrolado formando tubos nanométricos, recebe o nome de nanotubo de carbono [14]. Esses dois materiais (0D e 1D) mencionados anteriormente, são mostrados na figura 1, e são alguns dos exemplos da grande variedade que formam os alótropos do carbono [15, 16].

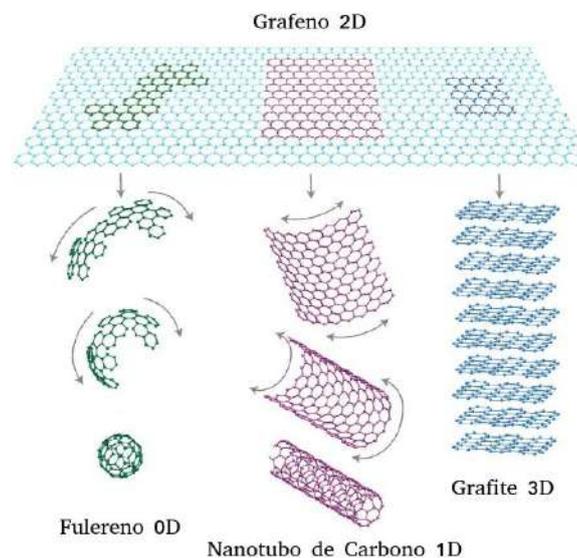


Figura 1: Formas alotrópicas do carbono. Figura adaptada da referência [5].

Os materiais bidimensionais em geral apresentam uma gama de propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas, varrendo quase todas as propriedades encontradas nos materiais tradicionais. Exemplos são inúmeros, o que vale mencionar é que são encontrados isolantes, semicondutores (com variabilidade de *gaps* de energia) e condutores, e materiais multifer-

Tabela 1: Lista de materiais bidimensionais com sua principal característica.

Característica	Materiais	Referências
Isolantes	BeO e BeS	[17]
Semicondutores	WX_2 , MoX_2 (X= S, Se, Te)	[18, 19]
Condutor	FeC	[20]
Supercondutor	1T-MoS ₂	[21]
Isolantes Topológicos	PbC_2X e BiC_2X (X= H, Cl, F, Br, I), Bi_2Te_3	[22, 23]
Ferromagnético	SrRuO ₃	[24]
Antiferromagnético	FePS ₃	[25]
Piezoelétrico	α -Telureno	[26]

róicos (ferroelétrico e ferromagnético por exemplo). A tabela 1, traz exemplos de materiais, indicando sua principal característica. A variedade de propriedades justifica o fato de os materiais bidimensionais serem tão promissores em aplicações tecnológicas.

Seguindo pela busca de materiais bidimensionais atrativos do ponto de vista tecnológico, há uma classe chamada Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs). Esses materiais são o resultado da combinação de metais de transição da tabela periódica (Mo e W) com dois calcogênios, que geralmente são enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te), na forma de monocamada. Se tratando de Dicalcogenetos de Metais de Transição, os que mais se destacam na literatura científica são o WX_2 [18] e o MoX_2 (X=S, Se, Te) [19], pois são relativamente fáceis de sintetizar experimentalmente e possuem características compatíveis com aplicação optoeletrônica.

As monocamadas de WX_2 (X=S, Se, Te) são semicondutoras de *gap* de energia direto, com valores próximos do espectro visível. Ser um semicondutor é um pré requisito para que o material possa ser usado em dispositivos eletrônicos, como transistores por exemplo. Já o *gap* de energia ser direto, é uma vantagem, pois as transições óticas acontecem sem que seja necessário o intermédio dos fônons da rede, e o valor estar dentro do espectro visível contribui para a aplicação em dispositivos que utilizam a luz solar como fonte de energia. Outro fato notório é que as propriedades eletrônicas e ópticas podem ser modificadas significativamente através de determinados métodos, como a aplicação de *strain* por exemplo. Alguns trabalhos mostram que é possível controlar o *gap* para mais ou para menos além de torná-lo indireto, através do *strain* biaxial [27, 28]. Uma outra alternativa é através de um laser de excitação, pois o WX_2 possui alto acoplamento spin-órbita (SOC) causado pelos orbitais d dos metais pesados, permitindo o controle dos spins dos elétrons [29]. O acoplamento spin-órbita torna o interessante também o seu uso em spintrônica, que consiste na produção e manipulação de correntes de spin [30].

A monocamada de WX_2 ($X=S, Se, Te$) consiste em uma rede hexagonal de pontos, assim como o grafeno. Uma característica desse tipo de rede é que ela possui um centro de inversão de simetria, ou seja, a célula unitária do material respeita a relação matemática de inversão $(x, y, z) = (-x, -y, -z)$, e esse é um fato que gera consequências na estrutura eletrônica. Com a existência das forças de van der Waals (vdW), que é uma interação eletromagnética de baixa intensidade (menor que ligações covalentes e iônicas), existe a possibilidade de juntar monocamadas indefinidamente. Tal fenômeno permite que se possa realizar o empilhamento de camadas ou até mesmo juntar diferentes tipos de materiais bidimensionais, preservando algumas de suas características individuais e formando novas propriedades. Quando se efetua o empilhamento de monocamadas, ocorrerá, dependendo da forma que se empilha, a quebra de inversão simetria que pode gerar consequências muito significativas na estrutura eletrônica e na absorção óptica. Quando o número de camadas é par, o sistema apresenta inversão de simetria, e quando é ímpar, não apresenta [31].

Existe ainda uma variação do WX_2 ($X=S, Se, Te$) descoberta recentemente que consiste nessa mesma estrutura porém com dois calcogênios diferentes, resultando nas seguintes possibilidades: $WSSe$, $WSTe$ e $WSeTe$, que resulta em novas propriedades ópticas e eletrônicas. Essa classe recebeu o nome de Janus em referência ao Deus romano. Estudos prévios mostraram que além de estáveis, eles apresentam vários pré requisitos para ser aplicados como fotocatalisadores, além de excelentes propriedades térmicas [32–35].

Além dos dicalcogenetos, temos os materiais monocalcogenetos, formados pelos elementos dos grupos II-IV da tabela periódica. São eles os ZnX e CdX , com X sendo S, Se ou Te . Esses materiais são encontrados na natureza em duas formas cristalinas possíveis: wurtzita e blenda de zinco. As duas formas podem dar origem a monocamada [36]. Estudos prévios indicam que esses sistemas possuem alto *gap* de energia, e que cobre todo o espectro visível, permitindo seu uso em diversos tipos de dispositivos eletrônicos e ópticos, em destaque a fotocatalise da água [37–39]. Xie *et. al.*, após ter sintetizado o $ZnSe$ com quatro átomos de espessura, salienta que a densidade de fotocorrente aumenta em quase 200 vezes comparada ao seu *bulk* [40]. Além do mais, o ZnX e o CdX apresentam baixa energia de formação, o que permite que sejam sintetizados por esfoliação mecânica [41].

A demanda crescente de energia em todo o globo necessita de fontes não fósseis e que emitam menos subprodutos poluentes. Uma alternativa extremamente promissora é o uso de gás hidrogênio, que gera água como subproduto da combustão. Os materiais bidimensionais têm sido aplicado como fotocatalisadores para a produção de hidrogênio em que a luz solar é utilizada para desencadear a reação fotocatalítica. O processo de fotocatalise se inicia

quando um fóton solar incide sobre a superfície de um semicondutor, que, se possuir *gap* de energia de pelo menos $\sim 1,3$ eV (energia livre de Gibbs para a reação de oxidação/redução) o elétron do topo da banda de valência transita para o fundo da banda de condução, deixando em seu lugar um buraco. Com isso, se origina um par elétron-buraco, que recebe o nome de éxciton. O par elétron-buraco, se possuir as características necessárias, pode dar início ao processo de oxirredução. Como o éxciton é uma partícula instável, facilmente ocorre o processo de recombinação, dando fim ao par elétron-buraco com o retorno do elétron ao topo da banda de valência. O tempo de recombinação está diretamente ligado a eficiência do fotocatalisador na produção do hidrogênio [42–44].

Por possuir características desejáveis à fotocatalise, muitos materiais bidimensionais vem sendo estudado para este fim. Classes que se destacam são os óxidos metálicos, como o TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 e o Fe_2O_3 [45–47], nanofolhas livres de metal, como nitreto de boro hexagonal (h-BN) e carbetto de boro [48,49], e por fim os dicalcogenetos de metais de transição como por exemplo: MoS_2 , SnS_2 , TiS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_2 [50–58]. Esses materiais, em comparação com seus precursores tridimensionais, possuem maior *gap* de energia devido ao confinamento quântico. Como exemplo, podemos observar o MoS_2 , que na versão 2D possui *gap* de $\sim 1,96$ eV e o seu bulk de $\sim 1,2$ eV (abaixo do mínimo necessário), tornando-o aplicável na reação de fotocatalise [59].

Para que um semicondutor bidimensional seja eficiente em atividade fotocatalítica, algumas características devem ser satisfeitas. Além do *gap* de energia mínimo de $\sim 1,3$ eV, como mencionado acima, podemos citar outras cinco características. A primeira delas é o posicionamento dos *band edges*. Eles devem estar localizados de acordo com os níveis energéticos da reação de oxidação/redução no processo de divisão da água. Os *band edges*, nada mais são que os níveis de energias do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução em relação ao vácuo. O critério é que a energia do fundo da banda de condução seja mais negativa que o potencial H^+/H_2 , e a energia do topo da banda de valência seja mais positiva que o potencial $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Em segundo lugar, podemos destacar a rapidez dos portadores de cargas (elétrons e buracos) que estão ligados a massa efetiva. O terceiro critério é a distância espacial entre o fundo da banda de condução e o topo da banda e valência, que, quanto maior for, menor será a taxa de recombinação elétron/buraco. Em quarto lugar está a absorção óptica, que nos diz o percentual dos fótons solares que estão incidindo na superfície do semicondutor que será absorvido e participará da reação fotocatalítica. Por último temos a estabilidade do semicondutor quando ele está imerso em um meio aquoso, condição necessária na aplicação prática [42–44, 60–62].

Infelizmente, os fotocatalisadores para a produção de hidrogênio conhecidos atualmente não possuem boa eficiência, e os mecanismos envolvidos no processo não são totalmente entendidos, dificultando a produção em larga escala. Com esse intuito, o presente trabalho estudará materiais bidimensionais voltados a esta aplicação.

A tese tem como foco principal o estudo de dois conjunto de materiais: WX_2 ($X= S, Se, Te$) e MX ($M= Zn, Cd; X= S, Se, Te$). Usando como ferramenta básica a Teoria do Funcional da Densidade, será possível obter propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas, assim como todas essas propriedades se comportam quando submetidas a modificações estruturais. Dentre elas estão: empilhamento, mudança de simetria, aplicação de tensão/compressão e campo elétrico.

Capítulo 1

Fundamentos da Modelagem de Nanomateriais

O capítulo de introdução exposto anteriormente abordou a vasta área de pesquisa dos nanomateriais, suas possibilidades, variedades e principais características. Isso só foi possível graças ao desenvolvimento de modelos matemáticos, computadores mais eficientes e o desenvolvimento de softwares capazes de solucionar esse tipo de problema. Portanto, é justo que o presente trabalho dedique um capítulo inteiro exclusivamente a isso. Os modelos matemáticos e numéricos, ao menos em um nível fundamental, que são a espinha dorsal da modelagem de nanomateriais, será discutido a seguir.

Quando se fala em modelagem de nanomateriais, a literatura apresenta duas formas de abordar o problema: *Top-Down* e *Bottom-Up*. Na metodologia *Top-Down*, utiliza-se de dados empíricos e com isso é possível fazer ajustes em cima de determinados modelos matemáticos para obter propriedades físicas de interesse e também observar padrões de comportamento. Já a *Bottom-Up*, também chamada de *ab initio*¹ é uma metodologia baseada nas leis fundamentais da física, na qual é possível extrair informações tanto a nível qualitativo quanto quantitativo, não sendo necessário nenhuma fonte experimental, justificando o nome *ab initio*.

As leis fundamentais da física por detrás da modelagem de nanomateriais estão dentro da mecânica quântica. Mesmo fugindo do senso comum (não localidade por exemplo) e implicações filosóficas contraintuitiva, a mecânica quântica é uma ferramenta muito poderosa do ponto de vista prático. Como não existe solução analítica para as equações da mecânica

¹Em latim significa "primeiros princípios".

quântica aplicada em sistemas multiatômicos, é necessário o uso de computadores de alto desempenho com arquitetura para processamento multi paralelo, modelos numéricos que otimizam os problemas e algoritmos eficientes conectando essas duas coisas.

A teoria que foi formulada com o objetivo de tratar esse problema é a Teoria do Funcional da Densidade, também conhecida como DFT. O marco inicial da DFT foi a publicação de Hohenberg e Kohn, intitulada *Inhomogeneous Electron Gas* em 1964 [63]. Entender o comportamento do gás de elétrons foi um ponto-chave para o desenvolvimento da DFT, juntamente com a ciência dos materiais, mesmo que fosse difícil de acreditar que as duas coisas estavam correlacionadas.

O grande interesse por trás da estrutura eletrônica dos sólidos se deve ao fato de a maioria das propriedades físicas observáveis estar totalmente ligada a ela. Exemplos são inúmeros, pode-se destacar os fenômenos de transporte, absorção óptica, resposta a campos externos e propriedades elásticas. Na tabela 1.1 encontra-se compilado alguns dos principais trabalhos científicos dos últimos 60 anos que corroboraram com o estudo de estrutura eletrônicas dos sólidos, que conhecemos hoje. Importante ressaltar que a tabela contém escolhas do autor e é apenas uma fração muito pequena de um todo. Mas com toda certeza são considerados trabalhos muito marcantes e contribuíram de maneira muito significativa para a comunidade científica, além de inspirar muitas gerações de cientistas. A primeira coluna apresenta o ano da publicação, a segunda o título do trabalho e na terceira, uma descrição muito breve sobre a contribuição que ela trouxe. Informações semelhantes podem ser obtidas nas referências [64] e [65].

A teoria do Funcional da Densidade, como discutida acima, se tornou extremamente popular em áreas como física, química, biologia e ciência dos materiais. Para justificar essa popularidade, pode-se salientar algumas características. A DFT possui transferibilidade, pois é uma teoria muito geral, baseada em princípios muito fundamentais da física, sendo assim, pode ser aplicada em diversas áreas e inúmeros tipos de sistemas físicos. A simplicidade é um fator de destaque, pois apesar de não ser simples propriamente dita, englobam equações que se assemelham a de uma partícula única, tornando-a intuitiva. A confiabilidade dos resultados obtidos através da teoria evidencia a popularidade, pois fornece resultados extremamente próximos dos resultados experimentais. Por fim, a DFT mesmo quando limitada, ou impossibilitada de solucionar tal problema, ela pode ser utilizada como ponto de partida para cálculos posteriores, como por exemplo cálculos de estados excitados através das funções de Green, que utiliza a densidade eletrônica obtida da DFT para fazer um cálculo de perturbação.

Tabela 1.1: Linha do tempo abaixo apresenta os principais trabalhos científicos relacionados a modelagem de nanomateriais.

1959	<i>New method for calculating wave functions in crystals and molecules.</i> [66]	Nova forma de descrever os elétrons nos sólidos, através da separação dos elétrons próximos do núcleo dos elétrons de valência e tratá-los cada um com suas especificidades.
1964	<i>Inhomogeneous electron gas.</i> [63]	Trabalho que introduziu a Teoria do Funcional da Densidade.
1972	<i>A local exchange-correlation potential for the spin polarized case.</i> [67]	Extensão da Teoria do Funcional da Densidade incluindo efeitos relativísticos.
1979	<i>Norm-conserving pseudopotentials.</i> [68]	Geração de pseudopotenciais dentro da DFT, que tornou os cálculos mais rápidos e eféticos.
1980	<i>Ground state of the electron gas by a stochastic method.</i> [69]	Aproximação da densidade local, que veio para calcular a energia de troca e correlação, dentro da DFT.
1984	<i>Density-functional theory for time-dependent systems.</i> [70]	Extensão da DFT para casos dependentes do tempo.
1985	<i>Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory.</i> [71]	Apresentou um método para calcular dinâmica molecular (átomos em movimento), dentro de um contexto clássico.
1986	<i>Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies.</i> [72]	A DFT apresentava um problema de <i>gap</i> de energia subestimado em semicondutores e isolantes. O trabalho propôs um modelo para corrigi-lo.
1987	<i>Elastic constants of crystals from linear-response theory.</i> [73]	O trabalho incluiu a teoria de perturbação na DFT, permitindo o estudo de vibrações e fônons da rede cristalina.
1988	<i>Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.</i> [74]	Funcional de troca e correlação que ficou conhecido como B3LYP. Muito utilizado em química quântica.
1989	<i>Solution of Schrödinger’s equation for large systems.</i> [75]	Implementação de algoritmos baseados em álgebra linear que permitiu o estudo de sistemas de larga escala.
1990	<i>Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism.</i> [76]	Pseudopotenciais anteriores apresentavam muita flutuação próxima do núcleo. O trabalho apresentou uma metodologia para gerar os chamados <i>soft pseudopotentials</i> , para lidar com as flutuações de maneira otimizada.
1991	<i>Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I.</i> [77]	Correção necessária para estudar sistemas com metais de transição, devido a presença de orbitais do tipo d.
1996	<i>Generalized gradient approximation made simple.</i> [78]	Desenvolvimento do funcional de troca e correlação GGA, que é vastamente utilizado até os dias atuais.

A Teoria do Funcional da Densidade pode ser facilmente encontrada na internet, implementada em inúmeros pacotes de código aberto, possibilitando o entendimento, edição e melhoria por qualquer pessoa apta a isso. Além do mais, é possível encontrar diversos fóruns com uma comunidade de cientistas enorme, onde pode-se tirar dúvidas e compartilhar experiências. Para quantificar o quanto a DFT se tornou popular, vamos olhar para o número de citações do artigo do Hohenberg-Kohn, apresentado na tabela 1.1. Até 1980 tinha sido citado 853 vezes, no ano de 2000 acumulava 8640 citações, e já no ano de 2020, inacreditáveis 50900 citações. Padrão este que se mantém para alguns outros trabalhos da tabela.

1.1 Equações de Hartree-Fock

Visto uma breve introdução da DFT, podemos agora abordar a teoria do ponto de vista matemático, discorrendo sobre os principais teoremas que solidificam a teoria, conceitos de mecânica quântica, física matemática e álgebra linear. O ponto inicial, como qualquer estudo em física, é identificar as interações, escrever o hamiltoniano total e, com isso, estabelecer as equações que regem a dinâmica do sistema. Como o problema proposto se trata de um sistema atômico, a mecânica quântica que regerá o comportamento.

Considerando então um conjunto de átomos fixados em uma rede cristalina, que são compostos por núcleos e elétrons, pode-se afirmar que para se entender o comportamento de um sólido, deve-se escrever a hamiltoniana do sistema e aplicá-la a equação de Schrödinger para então obter as grandezas observáveis.

As forças que estão presentes no material são todas de origem eletromagnéticas, devido a escala atômica. Assim, as atrações/repulsões ocorrem aos pares: repulsão elétron-elétron, repulsão núcleo-núcleo e atração entre elétrons e núcleos. Matematicamente são representadas pelas seguintes equações:

$$E_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{ee}}, \quad (1.1)$$

$$E_{nn} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{nn}}, \quad (1.2)$$

$$E_{en} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 d_{en}}, \quad (1.3)$$

no qual e é a carga do elétron, ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo e d a respectiva distância

entre as cargas.

No contexto da mecânica quântica, para descrever um sistema físico de maneira completa, deve-se determinar a função de onda ψ fornecida pela equação de Schrödinger. Desconsiderando efeitos relativísticos e levando em consideração o caso independente do tempo, a equação em questão é:

$$\left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (1.4)$$

em que m é a massa da partícula, E os autovalores de energia, $\mathbf{P} = -i\hbar\nabla$ e:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \hat{x} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{y} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{z}. \quad (1.5)$$

Obtida a função de onda é possível estabelecer a probabilidade de encontrar a partícula através de $|\psi(\mathbf{r})|^2$. Porém, como está sendo analisado o caso de N partículas, a função de onda não será apenas uma função dependente de \mathbf{r} , mas sim de todas as coordenadas dos elétrons e núcleos, de maneira dependente:

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (1.6)$$

Aqui N representa o número de elétrons e M o número de núcleos.

Agora, a probabilidade de encontrar uma determinada partícula em um determinado ponto, é dado por $|\Psi|^2$, que quando integrado em todo o espaço, torna-se a função densidade eletrônica:

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_M. \quad (1.7)$$

Estabelecido a forma da função de onda de muitos corpos, é possível agora escrever a equação de Schrödinger para uma determinada estrutura cristalina. Além das equações 1.1-1.3, é necessário adicionar na hamiltoniana a energia cinética de todas as partículas, ou seja, dos núcleos e dos elétrons, que é dado por:

$$-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2, \quad (1.8)$$

em que M_I é a massa do I -ésimo núcleo.

Por fim, quando considerado os três termos de potenciais elétricos (1.1-1.3) e os dois

termos de energia cinética (1.8), dentro da equação de Schrödinger (1.4), obtém-se:

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} - \sum_{i \neq I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi. \quad (1.9)$$

A partir disso é possível determinar os autoestados e conseqüentemente as grandezas observáveis. A barreira está no fato de que a equação 1.9 dificilmente terá solução, mesmo para sistemas com pouquíssimos átomos, e executadas em computadores de alto desempenho.

A partir deste ponto, exposto o desafio da equação 1.9, o resto do capítulo trata de simplificá-la, através de inúmeras aproximações e uso de teoremas.

O primeiro passo é fazer simplificações nas constantes físicas que aparecem na equação. Como todos os termos possuem ordem de grandeza próximas da energia de repulsão eletrostática de dois elétrons (equivalente a dois prótons também), Hartree definiu a unidade de 1 Ha (Hartree².) como sendo a energia relacionada a ligação de um elétron a um núcleo de um próton, no qual esse elétron está a uma distância $r = a_0$, e a_0 é o raio de bohr ($E_{Ha} = e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$). Por conseguinte é conveniente dividir ambos os lados da equação pela energia de Hartree. O resultado é a equação 1.10.

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} - \sum_{i, I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi. \quad (1.10)$$

Uma possível estratégia para resolver esta equação é através da discretização do espaço usando uma grade uniforme de pontos, transformando o problema em um sistema linear e as derivadas se tornam diferenças finitas. Como exemplo, considere a célula unitária do silício, que é composta por dois átomos, e cada átomo tem quatro elétrons de valência. O número de partículas desse sistema é dado por $N+M=10$ e o parâmetro de rede dessa célula unitária é $a = 5,43 \text{ \AA}$. Com essas duas informações, e escolhendo um espaçamento de pontos considerável razoável de $\Delta x = 0,1 \text{ \AA}$, pode-se determinar a grade de pontos através da fórmula $N_P = (a^3/4)/(\Delta x)^3$ que resulta em aproximadamente 40000 pontos. Por fim,

²1 Ha = $4,3597 \cdot 10^{-18}$ J
1 bohr = $0,529177 \cdot 10^{-10}$ m

para uma completa descrição do estado quântico da célula unitária $\Psi_{Si}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_8; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$, seria necessário $N_P^{N+M} \sim 10^{46}$ números complexos. Além de ser inviável resolver cálculos matriciais dessa escala, a complexidade do cálculo aumenta exponencialmente com o tamanho da célula.

Sabe-se que, diferente de líquidos, gases ou plasmas, nos sólidos os núcleos dos átomos ficam fortemente ligados a rede cristalina por meio de ligações químicas. Sendo assim, o movimento relativo é extremamente pequeno, e matematicamente falando, é possível considerar que os núcleos estão fixos. Esta é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer, que consiste no desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear. Essa aproximação vai além dessa breve argumentação e possui fundamentação teórica muito consolidada [79]. Um exemplo empírico é a difração de raio-x que fornece informações sobre a posição dos íons dentro da célula unitária.

O princípio da incerteza de Heisenberg não foi negligenciado. Quando se olha para as grandezas envolvidas, no caso, massa do próton e do elétron, nota-se que o próton possui massa consideravelmente maior. Para ser mais preciso, a razão entre m_e/m_p é de $1/1836$, ou seja, três ordens de grandeza maior, ou até quatro, nos casos em que o núcleo possui diversos prótons e nêutrons. Então é satisfatória a aproximação de núcleos fixos.

Essa aproximação traz duas implicações diretas. A primeira delas é que o termo de energia cinética dos núcleos contido na equação 1.10 vai a zero, e a segunda é que o termo de potencial elétrico entre os núcleos se torna uma constante. Sendo uma constante, é possível subtrair ele da energia total de forma que:

$$E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (1.11)$$

Aplicando as condições citadas acima, na equação 1.10, obtém-se:

$$\left[- \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E\Psi. \quad (1.12)$$

Por fim, para tornar o lado esquerdo somente dependente de \mathbf{r} , já que \mathbf{R}_i possuirá valores constantes, adota-se definição:

$$V_n(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (1.13)$$

A equação 1.12 adquire a nova forma:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) \right] \Psi = E\Psi. \quad (1.14)$$

Consequentemente, além do fato de o lado esquerdo da equação depender somente de \mathbf{r} , é que a função de onda agora só irá depender de \mathbf{r} também, $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$.

O próximo passo é levar em conta a aproximação dos elétrons independentes, que consiste em desconsiderar a interação elétron-elétron. Como este termo desprezado possui mesma ordem de grandeza dos outros dois, essa não é uma boa aproximação propriamente dita, mas é possível obter algumas implicações vantajosas e posteriormente traçar uma rota através um modelo de campo médio e adicionar essa interação de volta a equação.

Seguindo nesta aproximação, o segundo termo do lado esquerdo da equação 1.14 se torna nulo. Então, a equação de Schrödinger adquire a seguinte forma:

$$\sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) \Psi = E\Psi, \quad (1.15)$$

com

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_i) = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i). \quad (1.16)$$

Como consequência direta, a função de onda que antes dependia de toda a configuração eletrônica, agora pode ser escrita como o produto da configuração de cada elétron independente. Matematicamente pode ser escrito:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\dots\phi_N(\mathbf{r}_N). \quad (1.17)$$

Como segunda consequência, ao aplicar esta última equação na equação 1.15, surge o resultado:

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N, \quad (1.18)$$

o que significa que a energia total é dada pela soma da energia de cada elétron. De maneira mais completa, a aproximação dos elétrons independentes diz que a configuração de mais baixa energia é obtida preenchendo os autoestados de mais baixa energia com um elétron em cada estado, partindo do elétron com o menor autovalor.

Ao preencher os autoestados com seus respectivos autovalores, do mais baixo ao mais alto, nota-se que quando ocorre a permutação de dois elétrons as equações permanecem

invariantes, e esse fato merece atenção especial pois não respeita o princípio de exclusão de Pauli.

Além do mais, seguindo o mesmo conceito anterior a probabilidade de encontrar um elétron em um determinado ponto \mathbf{r} que é dado por $|\phi|^2$ pode ser calculada de maneira independente, de forma que a probabilidade de encontrar uma configuração eletrônica total é a soma das probabilidades individuais. Matematicamente:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.19)$$

Como é conhecido desde década de 1920, os elétrons, que são partículas fermiônicas devem ser descritos por uma função de onda antissimétrica. o que é equivalente a dizer que quando dois elétrons são trocados de lugar, a função de onda é multiplicada por -1. Como solução, é introduzido a função de onda para dois elétrons da seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)]. \quad (1.20)$$

Quando ocorre a permuta de dois elétrons, verifica-se então que o princípio é obedecido:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (1.21)$$

Pode-se ainda, escrever de maneira mais geral, utilizando o determinante de Slater:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}. \quad (1.22)$$

Claramente vemos que o determinante de Slater quando distribuído se reduz a equação 1.20. Importante ressaltar que o determinante pode ser reescrito para o caso de N elétrons, no qual o índice de ϕ representa o número da linha da matriz, e o índice do vetor \mathbf{r} representa a coluna. Já o fator $1/\sqrt{2}$ para o caso de N elétrons, se torna $1/\sqrt{N!}$ para garantir a normalização da função de onda.

Até o momento, foi desconsiderado a interação elétron-elétron, o que permitiu tratar o problema de maneira muito mais simples, onde a equação de Schrödinger adquire soluções possíveis. A dúvida agora é: seria possível manter essa simples descrição e contornar o problema da interação entre elétrons de forma que as equações não retornem a antiga forma insolúvel? A resposta é sim. Isso pode ser feito considerando um modelo de campo médio.

Pensando classicamente, o potencial eletrostático gerado por uma distribuição de cargas é dado pela equação de Poisson:

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = 4\pi n(\mathbf{r}). \quad (1.23)$$

Quando aplicada no atual contexto, admitindo o potencial de Hartree, torna-se:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (1.24)$$

cuja solução, que já é muito conhecida dentro do eletromagnetismo é:

$$V_H = \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.25)$$

Na equação acima, cada elemento de volume $d\mathbf{r}'$ possui um elemento de carga $dQ = n(\mathbf{r}')$, que gera um potencial no ponto \mathbf{r} . Assim é possível escrever a equação de Schrödinger usando a aproximação de campo médio. Juntamente com as equações que foram mostradas até aqui é possível determinar os autoestados e autoenergias para a configuração de mais baixa energia:

$$\left[\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.26)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.27)$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (1.28)$$

Esse conjunto de equações agora leva em conta o potencial de Hartree, que nada mais é o potencial médio que o elétron i sente dos demais elétrons, justificando o nome "campo médio". As três equações podem ser resolvidas de maneira autoconsistente, método este que foi desenvolvido por Hartree em 1928 e será explicado com mais detalhes na sessão seguinte.

As equações 1.26-1.28 representa até então, a maneira mais simplificada de resolver o problema de muitos corpos, visando o principal objetivo que é obter propriedades dos materiais. Para mostrar o tamanho dessa simplificação, considere o exemplo do silício discutido anteriormente. A matriz utilizada para encontrar a função de onda requeria aproximadamente 10^{46} números complexos. Com a aproximação mostrada até o momento, esse número cai para a ordem de 10^5 elementos.

A aproximação que foi mostrada ainda possui um grande problema. O modelo de campo médio utilizado, consiste num modelo clássico, e não leva em consideração a natureza

quântica das interações eletrônicas. O passo final pra chegar as equações de Hartree-Fock é adicionar mais um termo para reintroduzir a natureza quântica dos elétrons.

As equações de Hartree-Fock podem ser alcançadas, a partir da procura da função de onda ϕ_i que minimiza a energia. Isso pode ser feito através do cálculo de minimização de um funcional:

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} = 0, \quad (1.29)$$

em que E é dado por:

$$E = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^* \hat{H} \Psi = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (1.30)$$

Se fizer inúmeras considerações sobre as funções de onda, como sendo ortogonais, ortonormais e normalizadas, além de usar equações já conhecidas de minimização de funcionais e multiplicadores de Lagrange, se obtém as três equações de Hartree-Fock:

$$\left[\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.31)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.32)$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}), \quad (1.33)$$

e o termo $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é:

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_j \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.34)$$

com o subíndice j varrendo todos os estados ocupados de partícula livre. Esse termo é chamado de potencial de troca.

Agora, foi obtido um conjunto de equações que leva em conta os efeitos quânticos das partículas e o princípio de Pauli, que previne que dois elétrons ocupem o mesmo estado quântico. O preço a ser pago é a introdução do potencial de troca que implica em uma integração sobre \mathbf{r}' , que significa a integração de um potencial não local.

1.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

Até o momento, foi discutido como resolver o problema de muitos corpos e para isso, assumiu-se um conjunto de aproximações e considerações. O ponto que devemos chegar agora

é: como obter a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, a função de onda Ψ , o potencial que descreve o sistema, e por fim, como todas elas estão correlacionadas.

Como foi visto logo acima, a energia pode ser obtida através da expressão:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.35)$$

e o hamiltoniano dessa equação é dado por:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.36)$$

Por definição, a energia é um funcional da função de onda:

$$E = E[\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] \quad (1.37)$$

O cerne da teoria do Funcional da Densidade é a observação do seguinte fato: se E é a energia do estado fundamental, então E é um funcional da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Este fato é muito marcante, pois para descrever um sistema completo, é necessário encontrar a função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ que contém informações sobre todos os níveis de energia. Mas para descrever apenas o estado fundamental, somente a densidade eletrônica é o suficiente. O impacto decorrente é que problema que antes continha $3N$ variáveis, agora contém somente 3. Além do mais, mesmo perdendo informações sobre os estados excitados, ainda é possível calcular inúmeras grandezas importantes.

1.2.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

O que foi exposto acima, se tornou a base para que P. Hohenberg e W. Kohn, em 1964 pudessem estabelecer seus teoremas [63], e que ficou batizado de teorema de Hohenberg-Kohn. Inicialmente os autores fizeram três considerações:

1. No estado fundamental, a densidade eletrônica determina univocamente o potencial externo nuclear: $n \rightarrow V_n$;
2. Para qualquer estado quântico, o potencial externo determina univocamente a função de onda eletrônica: $V_n \rightarrow \Psi$;
3. Para qualquer estado quântico, a energia total E é um funcional de Ψ e pode ser determinada a partir dela: $\Psi \rightarrow E$.

Combinando essas três hipóteses, nota-se que a energia total pode ser obtida da densidade eletrônica:

$$n \rightarrow V_n \rightarrow \Psi \rightarrow E,$$

o que também indica que E é um funcional de Ψ .

Agora, é necessário olhar com mais cuidado para cada uma delas. A terceira é intuitiva e diz de maneira conceitual o que a equação 1.35 diz de forma matemática. A segunda também é intuitiva, significando que duas configurações atômicas diferentes geram duas funções de ondas diferentes. Por fim, a primeira suposição necessita de uma pequena demonstração.

Suponha que a mesma densidade eletrônica n possa ser obtida de dois potenciais nucleares diferentes. Partindo disso, o autor considerou que, ao mostrar que essa afirmativa leva a uma inconsistência, prova-se que a densidade eletrônica (implicitamente a do estado fundamental) só pode ser obtida de um único potencial externo possível. Ou seja, o potencial é unívoco.

Inicia-se fazendo algumas suposições e resgatando expressões matemáticas vistas anteriormente. A primeira delas é considerar que as energias cinética e potencial podem ser escritas como:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad , \quad \hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.38)$$

A energia como foi descrita na equação 1.35 é dada por:

$$E = \langle \Psi | \sum_i V_n(\mathbf{r}) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle. \quad (1.39)$$

Usando a relação entre densidade eletrônica e função de onda (equação 1.7) dentro dessa expressão de energia, obtém-se:

$$E = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle. \quad (1.40)$$

Ao desenvolver a álgebra, um determinado V_n (ligado a \hat{H}) irá gerar uma determinada energia E , por conseguinte uma respectiva função de onda Ψ . Agora se considerar que a mesma densidade eletrônica é gerada a partir de um potencial nuclear diferente $V'_n \neq V_n$, será obtido novas soluções: \hat{H}' , E' e Ψ' .

Tendo claro que \hat{H} é o hamiltoniano do estado fundamental, assim como as sucessivas grandezas, pode se dizer que:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E. \quad (1.41)$$

Porém, ao substituir \hat{H} por \hat{H}' (que não é o fundamental) é intuitivo que ele irá gerar uma energia E' , no qual é maior que E :

$$\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle > E'. \quad (1.42)$$

Então reescrevendo esta equação usando a hamiltoniana na forma da equação 1.40 obtém-se:

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}) > E'. \quad (1.43)$$

Por fim, combinando as equações 1.40 e 1.43, chega-se em:

$$E - E' > \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [V_n(\mathbf{r}) - V'_n(\mathbf{r})]. \quad (1.44)$$

E possível refazer todos esses passos, utilizando V_n ao invés de V'_n , e o resultado será:

$$E' - E > \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [V'_n(\mathbf{r}) - V_n(\mathbf{r})]. \quad (1.45)$$

Ao combinar as equações 1.44 e 1.45 se conclui que $0 > 0$. Esse tipo de demonstração é chamado de redução ao absurdo, pois com ela, é feita uma hipótese e demonstra-se que ela resulta em uma inconsistência. Nesse caso, mostrou-se que dois potenciais nucleares nunca geram a mesma densidade eletrônica. Além dele ser unívoco, ele determina a menor energia possível.

1.2.2 Equações de Kohn-Sham

O teorema de Hohenberg-Kohn mostrou que a energia total dos N elétrons em seus estados fundamentais é um funcional da densidade eletrônica. Dando uma olhada então na energia, foi visto na sessão anterior que ela pode ser escrita como:

$$E[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle. \quad (1.46)$$

Nessa equação, n aparece de maneira explícita no primeiro termo, e implícita no segundo. Kohn e Sham, em 1965 [80] propuseram reescrever essa expressão utilizando termos de interação clássica de nuvens eletrônicas separado de um termo onde se deposita toda nossa

ignorância sobre o problema:

$$E[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) - \sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^* \frac{\nabla^2}{2} \phi_i + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n]. \quad (1.47)$$

O primeiro termo corresponde a interação da nuvem eletrônica com o potencial nuclear. O segundo corresponde a energia cinética dos elétrons não interagentes. O terceiro termo fornece a energia de interação clássica entre duas nuvens eletrônicas. Já o quarto termo E_{xc} ainda desconhecido, traz consigo a energia de troca, a de correlação e um termo de correção da energia cinética dos elétrons não interagentes. Este último possui caráter quântico. Encontra-se nos apêndices, algumas maneiras conhecidas na literatura para descrever e obter a contribuição de E_{xc} .

Obtido o termo E_{xc} e por conseguinte $E[n]$, encontra-se a energia do estado fundamental utilizando o princípio variacional de Hohenberg-Kohn. Seu objetivo é minimizar o funcional (energia), através da procura pela densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ que gere a menor energia possível. Matematicamente, significa resolver a equação seguinte:

$$\left. \frac{\delta E[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0. \quad (1.48)$$

Essa mesma estratégia também foi usada para encontrar as equações de Hartree-Fock.

A equação 1.48, quando expandida, trará uma expressão envolvendo $\phi_i(\mathbf{r})$, e com esse conjunto de funções de onda, constrói-se a densidade eletrônica usando a equação 1.19. Considerando que as funções são ortonormais é possível escrever:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (1.49)$$

O termo V_{xc} é o potencial de troca e correlação, e é dado por:

$$V_{xc} = \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})}. \quad (1.50)$$

Essas são as equações de Kohn-Sham e formam a base da teoria de Kohn-Sham. Elas podem ser consideradas uma extensão das equações de Hartree-Fock, e todos os efeitos de muitos corpos estão a princípio incluídos, se conhecidos E_{xc} e V_{xc} com exatidão. Isso leva toda a atenção para esses termos, que podem ser descritos de maneira relativamente simples e suficientemente precisa.

1.2.3 Cálculo Autoconsistente

Tendo visto as equações de Kohn-Sham, ainda não está claro como resolvê-las propriamente dito. Para responder essa questão será exposto um breve resumo de algumas equações vistas até agora pois elas complementam as equações de KS.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{tot}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.51)$$

$$V_{tot}(\mathbf{r}) = V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1.52)$$

$$V_n(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}, \quad (1.53)$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}), \quad (1.54)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}, \quad (1.55)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.56)$$

O potencial de troca e correlação pode ser calculado da maneira descrita no apêndice A. A equação 1.51 é a equação de Schrödinger para elétrons independentes, e pode ser resolvida como um problema de autovalores e autovetores. Para que ela possa ser resolvida, é necessário conhecer o potencial V_{tot} , porém ele depende de $n(\mathbf{r})$. Por sua vez, a densidade depende de $\phi_i(\mathbf{r})$. Percebe-se assim que, todas as equações dependem umas das outras, de forma cíclica.

Assim, é plausível que se elabore uma sequência de passos que seja capaz de resolver as equações de Kohn-Sham.

- Obter as coordenadas espaciais dos núcleos;
- Calcular $V_n(\mathbf{r})$ utilizando a equação 1.53;
- Obter uma densidade eletrônica aproximada, considerando átomos independentes (informações encontradas nos pseudopotenciais);
- Calcular V_H (equação 1.54) e V_{xc} (equação 1.55), e assim V_{tot} (equação 1.52);

- Estabelecido o potencial total, calcula-se a equação de Schrödinger 1.51, para encontrar ϕ_i ;
- Introduzir ϕ_i na equação 1.56 e obter uma nova densidade eletrônica.

Com a densidade eletrônica obtida a partir de uma densidade usada como tentativa, espera-se que a nova possua um valor mais próximo do real. Por consequência, se colocar a nova densidade no início do procedimento e obter uma terceira, ela se aproximará ainda mais do real. Depois de um grande número de ciclos, espera-se que a densidade eletrônica e a energia total convirja para um valor constante, e que este seja o menor possível. A partir desse resultado, fica fácil chegar as grandezas observáveis.

Este é o procedimento autoconsistente que é utilizado para resolver as equações de Kohn-Sham. Para elucidá-lo, encontra-se na figura 1.1 um esquema lógico para obter a densidade eletrônica do estado fundamental.

1.3 Solução Computacional das Equações de Kohn-Sham

Finalizado a sessão de Teoria do Funcional da Densidade, que é a parte mais importante do ponto de vista conceitual, a presente sessão tratará de alguns procedimentos numéricos e detalhes matemáticos que são importantíssimos para resolver as equações de Kohn-Sham. Conceitos esses que são de grande ajuda ao se deparar com artigos científicos que abordam o tema e trazem jargões como energia de corte e *basis set*.

O primeiro passo para resolver as equações de Kohn-Sham é encontrar uma densidade eletrônica como tentativa. Isso pode ser feito partindo das informações sobre o potencial elétrico de cada átomo envolvido, através dos pseudopotenciais (apêndice B). Posteriormente deve-se buscar pelas funções de onda ϕ_i através da equação:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) + V_{tot}(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.57)$$

que é uma equação diferencial parcial de segunda ordem. Equação dessa ordem requer duas condições de contorno. Também é preciso determinar o domínio espacial onde as funções de onda estão distribuídas. Por simplicidade pode-se considerar um cubo de aresta a . Assim $0 < x, y, z < a$. O volume é chamado de célula computacional e coincide com a célula unitária estudada em física dos sólidos. Uma condição de contorno que emerge dessa consideração,

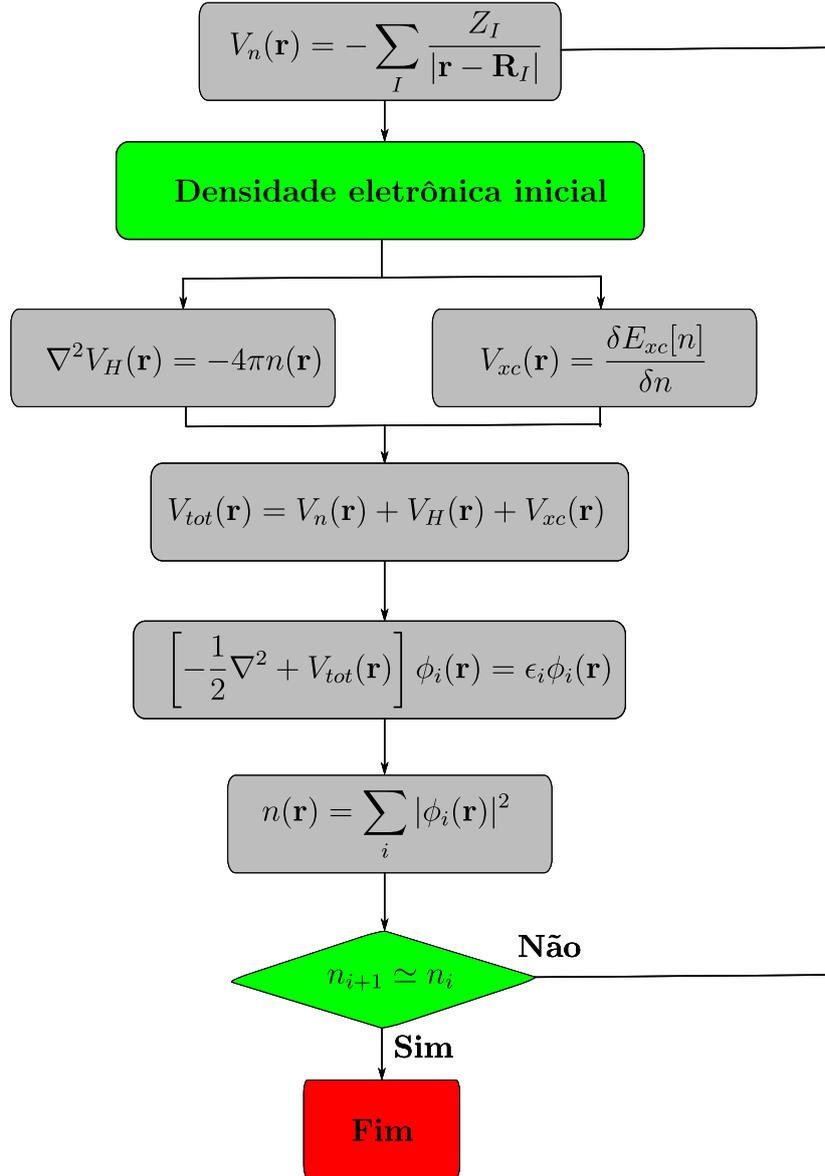


Figura 1.1: Método autoconsistente utilizado para resolver as equações de Kohn-Sham e obter a densidade eletrônica do estado fundamental.

já que as células unitárias possuem periodicidade (ou simetria de translação) é:

$$\phi_i(a + x, y, z) = \phi_i(x, y, z), \quad \nabla^2 \phi_i(a + x, y, z) = \nabla^2 \phi_i(x, y, z), \quad (1.58)$$

que também é análogo para y e z .

Na sequência, como já comentado anteriormente, é possível discretizar o espaço através de uma grade de pontos igualmente espaçados $N_p \times N_p \times N_p$. Com isso, o vetor que localiza um ponto no espaço será:

$$\mathbf{r} = \frac{a}{N_p} [p\mathbf{u}_x + q\mathbf{u}_y + r\mathbf{u}_z], \quad (1.59)$$

em que p , q e r são números inteiros: $0, 1, 2, \dots, N_p - 1$. A equação 1.57 fornecerá a função de onda nos pontos escolhidos da grade. A função de onda, dentro do contexto de grade de pontos, pode ser reescrita como:

$$\Phi_i(p, q, r) = \phi_i \left(\frac{p}{N_p} a \mathbf{u}_x + \frac{q}{N_p} a \mathbf{u}_y + \frac{r}{N_p} a \mathbf{u}_z \right). \quad (1.60)$$

Com essas escolhas, só para dar um exemplo, o termo de energia cinética da equação 1.57 será dado por:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(\mathbf{r}) = \left(\frac{N_p}{a} \right)^2 [\Phi_i(p+1, q, r) - 2\Phi_i(p, q, r) + \Phi_i(p-1, q, r)], \quad (1.61)$$

e um processo análogo pode ser feito em y e z .

O potencial que aparece na equação 1.57 também receberá uma nova forma, dentro desse contexto:

$$V_{tot}(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \Rightarrow V_{tot}(p, q, r)\Phi_i(p, q, r) \quad (1.62)$$

Por fim, as condições de contorno mencionadas inicialmente se tornaram:

$$\Phi(N_p, q, r) = \Phi(0, q, r) \quad \text{Continuidade da função de onda,}$$

$$\Phi(-1, q, r) = \Phi(N_p - 1, q, r) \quad \text{Continuidade do gradiente,}$$

e é análogo para q e r .

Foi estabelecido as peças necessárias para se resolver as equações de Kohn-Sham dentro de uma grade de pontos. A maneira descrita acima, assume uma solução diretamente na rede real de pontos, que não é a maneira mais recomendada devido ao tamanho dos cálculos. Se faz necessário adotar uma metodologia para tratar a função de onda ϕ_i , que será visto a seguir.

1.3.1 Ondas Planas

Como a equação 1.57 possui solução muito complicada, é necessário traçar estratégias para simplificar o problema para determinar a solução. A proposta que será apresentada aqui, é a chamada Ondas Planas, que consiste em substituir ϕ_i que é uma função complicada, por uma somatória de funções mais simples. Como é de se esperar que o problema tenha um comportamento ondulatório, utiliza-se séries de Fourier, e ao invés de se procurar pela função

ϕ_i , procura-se pelos coeficientes de Fourier. Esse método também é conveniente devido ao problema apresentar periodicidade na rede.

A adoção dessa técnica implica em trabalhar no espaço recíproco ao invés do real. Para uma célula cúbica, os vetores que ligam a rede real a rede recíproca são escritos como:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{u}_x; \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{u}_y; \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{u}_z, \quad (1.63)$$

e para localizar um ponto qualquer na rede recíproca, usa-se o vetor:

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3. \quad (1.64)$$

Como na expansão de Fourier aparece termos do tipo $\exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$, é fácil notar que respeitará a condição de periodicidade.

A função de onda ϕ_i descrito dessa forma recebe o nome de ondas planas, e pode ser interpretada como um conjunto de funções de ondas independentes do tempo, se propagando dentro do cubo. Sendo assim, matematicamente ela será expressa por:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (1.65)$$

e a soma varre todos os possíveis vetores \mathbf{G} , além dos respectivos m_1 , m_2 e m_3 .

Para isolar c_i da equação acima, basta multiplicar ambos os lados por $\exp(-i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r})$ e integrar em todo o espaço. Assim se obtém:

$$c_i(\mathbf{G}') = \frac{1}{a^3} \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}). \quad (1.66)$$

Em princípio, a série de Fourier possui infinitos elementos. É preciso, por razões práticas, determinar um ponto em que a série possa ser truncada, de maneira que seja suficientemente precisa, equilibrando com o peso computacional. O maior valor do módulo de \mathbf{G} que será o responsável por isso.

O vetor \mathbf{G} é definido pelos números inteiros $m_1 = -N_{max}, \dots, N_{max} - 1$ (assim como m_2 e m_3). Esse fato está ligado ao menor comprimento de onda que se pode descrever dentro da célula: $\lambda_{min} = a/N_{max}$. Escolhido o ponto onde truncar a série, se estabelece um conjunto de ondas planas, cada qual com seu coeficiente, e esse conjunto de funções é chamado de *basis set*.

As ondas planas, formada por um conjunto de termos é definida através de um único

parâmetro, que é chamado de energia de corte de ondas planas, ou em inglês *planewaves kinetic energy cutoff*. Ela é a definição de energia cinética quântica associada a onda plana que possui o maior valor de \mathbf{G} (chamado \mathbf{G}_{max}). Matematicamente é dado por:

$$E_{cut} = \frac{|\mathbf{G}_{max}|^2}{2}. \quad (1.67)$$

O conjunto de ondas planas irá conter todas as funções $\exp(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})$ em que $|\mathbf{G}|^2/2 \leq E_{cut}$. Valores típicos encontrados na literatura variam entre 300 eV e 800 eV.

Estabelecido esses conceitos, pode-se reescrever a equação 1.57 considerando a representação em ondas planas:

$$\frac{|\mathbf{G}|^2}{2}c_i(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} v_{tot}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')c_i(\mathbf{G}') = \epsilon_i c_i(\mathbf{G}), \quad (1.68)$$

e o potencial adquire a seguinte forma, que em resumo é uma transformada de Fourier:

$$v_{tot}(\mathbf{G}) = \frac{1}{a^3} \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) V_{tot}(\mathbf{r}) \quad (1.69)$$

A partir disso, é possível representar os coeficientes na forma de matriz de números complexos, com tamanho $(2N_{max})^3$. Então, a equação de Kohn-Sham se torna um problema de autovalores e autovetores.

Outras informações importantes que cabem dentro da Teoria do Funcional da Densidade, podem ser encontradas nos apêndices A-E.

Capítulo 2

Detalhes Computacionais

2.1 WX_2 ($X = S, Se, Te$)

O capítulo 3 realiza um estudo sistemático das propriedades estruturais e eletrônicas do WX_2 ($X = S, Se, Te$) e a evolução das propriedades diante do empilhamento de camadas, levando em conta duas possíveis simetrias: 2H e 3R. Além destes, para as estruturas monocamadas, também é estudado a forma Janus, que são WSSe, WSTe e WSeTe.

Todos os cálculos foram realizados utilizando o código VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [81,82]. Este código possui a Teoria do Funcional da Densidade implementada, da forma como foi abordada no capítulo 1. As imagens das estruturas foram elaboradas utilizando o programa VESTA [83] e os gráficos com o código gnuplot [84].

Para a otimização das geometrias, estrutura eletrônica e demais cálculos, utilizou-se uma grade de $6 \times 6 \times 1$ com o método Monkhorst-Pack [85]. Os parâmetros de rede e posições atômicas foram relaxadas até que as forças Hellmann-Feynman fossem inferiores a 10^{-3} eV/Å. Para evitar a interação entre as camadas originada pela periodicidade da rede, determinamos um vácuo de aproximadamente 20 Å em todas as simulações. Para a energia de corte de ondas planas, foi fixado o valor de 400 eV e o critério de convergência em 10^{-7} eV. Foi considerado também o acoplamento spin-órbita, pois já é conhecido na literatura que nesses sistemas ele exerce influência significativa. A contribuição da interação de van der Waals também foi considerada [86]. Nas formas Janus, além desses parâmetros, é necessário acrescentar correção de dipolo elétrico devido o fato de possuírem polarização intrínseca [87]. Como é sabido que as aproximações convencionais da DFT subestimam o valor do *gap* de

energia, utilizamos na maior parte de cálculos o funcional híbrido HSE06, que fornece valores de *gap* mais próximos ao experimental. A exceção, devido ao custo computacional, está no cálculo do *strain*, que foi escolhido o funcional GGA-PBE. Por fim, a massa efetiva é obtida através do código sumo [88].

Os resultados desse capítulo estão divididos da seguinte forma:

- Multicamadas
 - Propriedades Estruturais;
 - Propriedades Eletrônicas;
 - Propriedades Eletrônicas sob aplicação de *strain*;
 - Propriedades Eletrônicas sob aplicação de campo elétrico;

- Janus
 - Propriedades Estruturais;
 - Propriedades Eletrônicas;
 - Propriedades Eletrônicas sob aplicação de *strain*;

- Conclusão.

O primeiro passo dado ao estudar esses sistemas foi relaxar as estruturas. Etapa fundamental, pois é onde se determina o parâmetro de rede e as posições atômicas que minimizam a energia. Com isso se espera que os parâmetros geométricos se aproximem o máximo dos valores experimentais encontrados na literatura (sempre que possível), e é claro, o restante dos resultados também.

Os materiais Janus que ainda não foram sintetizados experimentalmente, necessitam de uma análise prévia para mostrar que eles são estáveis na natureza, já que a convergência da estrutura eletrônica obtida no passo anterior não garante que o sistema exista na natureza. A garantia da estabilidade é determinada seguindo três passos: Análise do tensor elástico, fônons da rede e dinâmica molecular. Os tensores elásticos são encontrados no banco de dados C2db [89], e o valor das componentes são aplicadas no critério de Born [90] para determinar se o material possui estabilidade mecânica. O espectro de fônons mostra a estabilidade dinâmica da rede e ela é obtida usando o código PHONOPY [91]. O cálculo de fônons exige que a seja construído uma supercélula, que nesses casos possuem o tamanho de $4 \times 4 \times 1$ células unitárias. Já a estabilidade térmica é determinada através da dinâmica

molecular de primeiros princípios (AIMD) e é feita usando o esquema de banho térmico de Nosé [92] a 300 K de temperatura e intervalo de tempo de 1 fs.

2.2 ZnX e CdX (X= S, Se, Te)

O capítulo 4 aborda os materiais bidimensionais ZnX e CdX (X= S, Se, Te). Nele, será analisado a estrutura eletrônica, propriedades ópticas e fotocatalíticas. O código VASP foi usado como pilar, assim como as demais propriedades usadas no capítulo anterior. Dentre elas: Funcional HSE06, vácuo entre camadas, interação de van der Waals, parâmetros de otimização geométrica, fônons e dinâmica molecular. A exceção foi o valor $9 \times 9 \times 1$ para os k-points.

Os resultados são expostos seguindo os seguintes tópicos:

- Propriedades Estruturais;
- Propriedades Eletrônicas;
- Propriedades Eletrônicas sob aplicação de *strain*;
- Propriedades Ópticas;
- Bicamada CdS-ZnTe;
- Conclusão.

As propriedades ópticas e efeitos excitônicos diferem em vários aspectos dos cálculos anteriores. Consiste em três etapas: obter a densidade eletrônica usando o Quantum Espresso [93], converter as informações eletrônicas resultante na linguagem do código YAMBO [94] e por último é calculado as propriedades ópticas. Nesse processo está envolvido funções de Green, equações de Bethe-Salpeter [95–97] e Dyson [98].

O Quantum Espresso executou os cálculos usando uma grade de pontos k's de $32 \times 32 \times 1$ para as monocamadas e $20 \times 20 \times 1$ para a bicamada CdS-ZnTe. Foi estabelecido a energia de corte de ondas planas de 80 Ry. Os pseudopotenciais por definição necessita ser norma conservada, assim escolhemos o SG15 ONCV 1.2 (PBE) [99, 100]. Para evitar problemas de blindagem, causado pela baixa dimensionalidade, truncamos a interação coulombiana ao longo do eixo perpendicular.

Capítulo 3

Dicalcogenetos de Tungstênio

3.1 Multicamadas WX_2 ($X = S, Se, Te$)

3.1.1 Propriedades Estruturais

Iniciando os resultados pelas propriedades estruturais, apresentamos o sistema WX_2 na figura 3.1. Eles possuem estrutura hexagonal com três átomos por célula unitária (por camada), no qual um átomo de tungstênio encontra-se ligado a dois calcogênios. Tais compostos podem ser encontrados na natureza com algumas possíveis simetrias, dentre elas estão a $2H$ e a $3R$, conforme mostrados em (c) e (d).

A tabela 3.1, traz os parâmetros de rede em função do número de camadas, indo de 1 a 4, e para as duas simetrias mencionadas acima. A tabela mostra também a distância entre as camadas. Como podemos observar, o parâmetro de rede é aproximadamente constante perante o empilhamento de camadas, e o mesmo ocorre para as duas simetrias. Observando esse resultado e comparando com dados da literatura, se observa que esse padrão se mantém até seu precursor tridimensional (equivalente a infinitas camadas) [101–103]. Podemos ver esse mesmo comportamento nas distâncias interplanares, que permanecem quase inalteradas. Porém, quando analisamos como os parâmetros de rede e as distâncias interplanares variam conforme o calcogênio X é trocado, notamos um significativo aumento, iniciando em S e terminando em Te . Esse comportamento respeita o crescimento do raio atômico dos calcogênio [104].

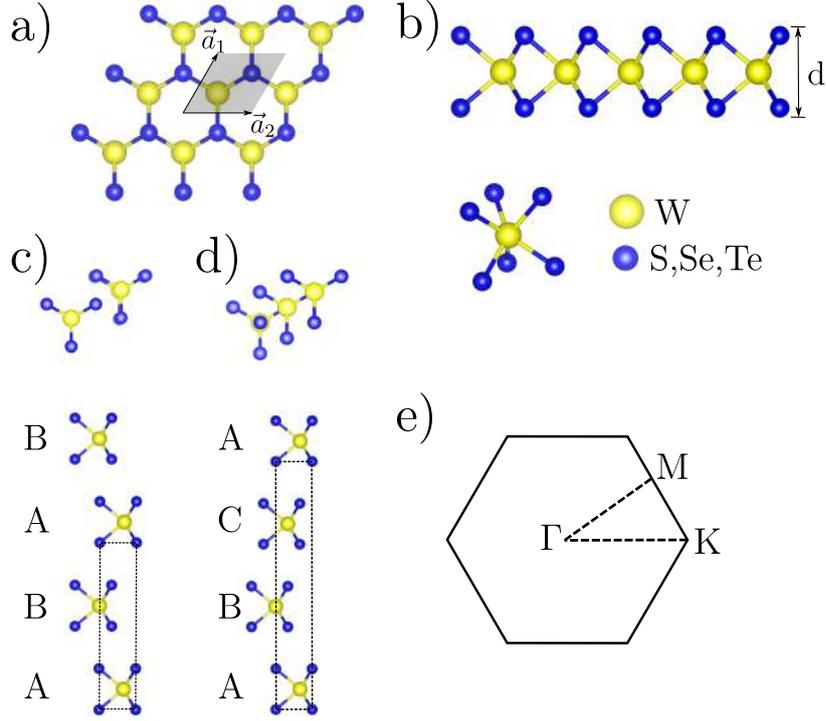


Figura 3.1: Representação da estrutura do WX_2 . (a) Visão superior da monocamada. A célula unitária é representada pela área sombreada que está delimitada pelos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Visão lateral ao longo do eixo y . (c) e (d) Visão superior e lateral do WX_2 com quatro camadas nas simetrias 2H e 3R respectivamente. (e) Primeira zona de Brillouin e pontos de alta simetria da rede hexagonal.

Tabela 3.1: Parâmetros de rede e distâncias interplanares do WX_2 . Os valores são dados em \AA .

	Camadas	WS ₂	WSe ₂	WTe ₂
Parâmetro de rede	1	3.174	3.309	3.552
	2	3.175	3.311	3.553
	3 (2H)	3.176	3.314	3.556
	3 (3R)	3.176	3.313	3.556
	4 (2H)	3.176	3.314	3.559
	4 (3R)	3.177	3.314	3.557
Distância Interplanar	2	6.350	6.713	7.279
	3 (2H)	6.339	6.710	7.331
	3 (3R)	6.359	6.689	7.272
	4 (2H)	6.339	6.686	7.226
	4 (3R)	6.343	6.660	7.302

3.1.2 Propriedades Eletrônicas

Após determinada a estrutura de equilíbrio, estamos aptos a iniciar a análise da estrutura eletrônica. Primeiramente, apresentamos a estrutura de bandas dos sistemas WX_2

com 1 a 4 camadas e simetrias 2H e 3R. Podemos observar que, conforme aumentamos o número de camadas, os sistemas passam a ter *gaps* de energia menores. Este comportamento é resultado do confinamento quântico, na direção perpendicular as camadas.

Para o WS₂, mostrado na figura 3.2, o *gap* de energia é direto para L=1, onde o topo da banda de valência (VBM¹) e o fundo da banda de condução (CBM²) estão localizados no ponto K. Para duas camadas o *gap* de energia passa a ser indireto no qual o VBM muda para o ponto Γ . Para 3 camadas, ocorre uma diferença bem sutil entre as simetrias 2H e 3R. Enquanto na simetria 2H, o CBM muda para o ponto Λ^3 , na simetria 3R continua e K. Por fim, em 4 camadas as duas simetrias apresentam *gap* ao longo de Γ -K.

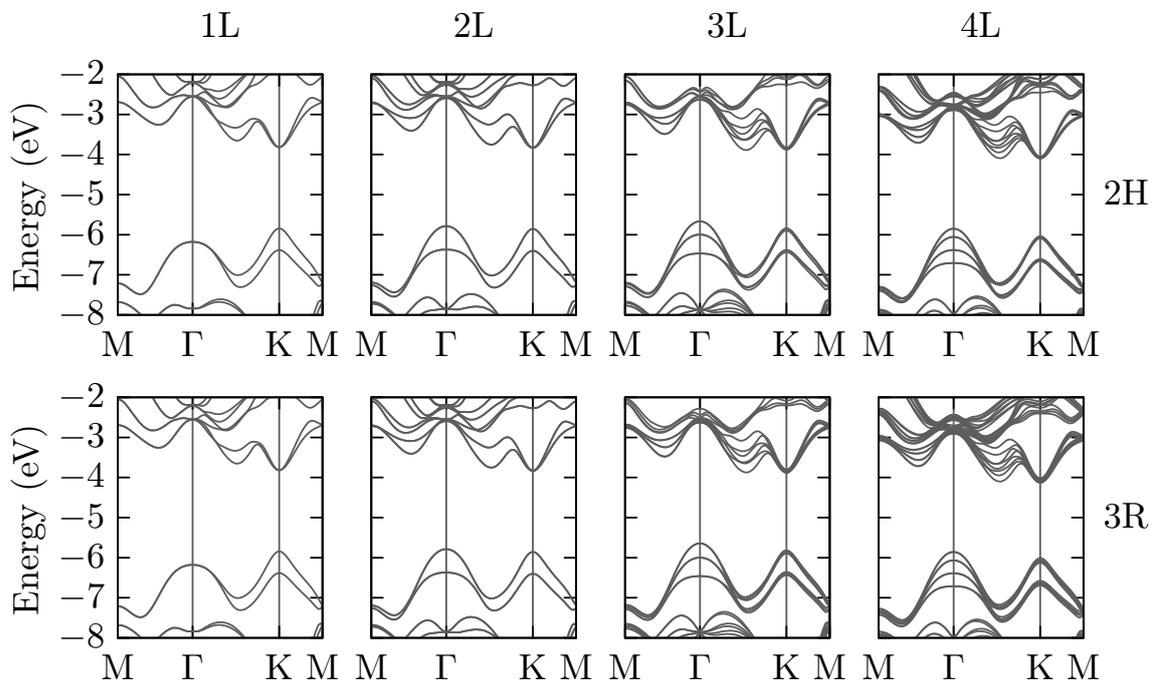


Figura 3.2: Estrutura de bandas para o sistema WS₂. Todas as bandas estão alinhadas com o nível de vácuo. Da esquerda para a direita ocorre a evolução do empilhamento (L) e as simetrias 2H e 3R estão contidas na primeira e segunda linha consecutivamente.

As estruturas de bandas do WSe₂ e do WTe₂ constam no apêndice F. Ambas apresentam comportamento semelhante ao WS₂, como o decréscimo do *gap* de energia em função do empilhamento. Porém, o WSe₂ possui *gap* direto e localizado em K para 1 e 2 camadas e posteriormente sofre uma transição de *gap* direto para indireto em L=3, com VBM e CBM localizados em K e Λ respectivamente. A transição se estende para L=4. Já o sistema

¹ Valence band maximum.

² Conduction band minimum.

³ Ponto intermediário entre Γ e K.

WTe₂, que possui *gap* direto centrado no ponto K, não sofre transição para indireto com o empilhamento.

De maneira global, o empilhamento faz o *gap* de energia diminuir. Isso pode ser notado com mais clareza na tabela 3.2. Observa-se também que ao chegar em L=3 ocorre uma quebra de degenerescência no entorno do ponto K (condução e valência), e essa quebra aparece de maneira um pouco mais acentuada na simetria 3R. A diferença no *gap* de energia entre as simetrias varia entre 0.01 eV e 0.05 eV. Um fato notório é que todos os valores do sistema WS₂ estão dentro do espectro visível (~1.7 eV a 3.0 eV), e que os do WSe₂ estão muito próximos disso. O empilhamento nos permite então controlar o valor do *gap* de energia dentro de um intervalo, o que pode ser uma grande vantagem na aplicação em optoeletrônica.

Tabela 3.2: *Gaps* de energia para os sistemas WS₂, WSe₂ e WTe₂ em função do número de camadas e simetrias 2H e 3R. Os valores são dados em eV.

Camadas	WS ₂	WSe ₂	WTe ₂
1	2.020	1.653	1.031
2	1.951	1.648	1.032
3 (2H)	1.777	1.523	0.968
3 (3R)	1.760	1.514	0.931
4 (2H)	1.753	1.519	0.932
4 (3R)	1.723	1.480	0.877

Para entender com mais clareza o porquê da redução do *gap* de energia causada pelo empilhamento, podemos destacar alguns caminhos da zona de Brillouin, focando nas regiões onde o decréscimo é mais intenso. A figura 3.3 nos mostra a variação do *gap* de energia nos segmentos K-K, Γ - Λ e K- Λ . Em todos os caminhos escolhidos a energia reduz e a partir de 3 camadas todos eles tendem a ser constantes. O *gap* do WS₂ para 4 camadas, por exemplo, é somente 0.03 eV maior que o *gap* do seu bulk [105]. Fica evidente também que a diminuição do *gap* de energia é fortemente influenciada pela redução da energia no ponto Γ e sutilmente pela redução do ponto Λ . Já nas redondezas de K, pouca alteração ocorre. A influência da simetria é praticamente imperceptível, apresentando pequenas variações para 4 camadas.

O comportamento da estrutura de bandas fica mais evidente quando observamos com mais detalhes a composição orbital delas. A figura 3.4 expõe as bandas do WS₂ com três camadas e simetrias 2H e 3R. Destacando que as camadas estão contidas no plano xy , e o empilhamento ao long do eixo z .

A banda de valência no ponto K é composta pelos orbitais d_{xy} e d_{x^2,y^2} do tungstênio, e uma pequena contribuição dos orbitais p_x e p_y do enxofre. Como esses orbitais estão todos no plano, e o empilhamento ocorre perpendicular a ele, o sistema é perturbado de maneira

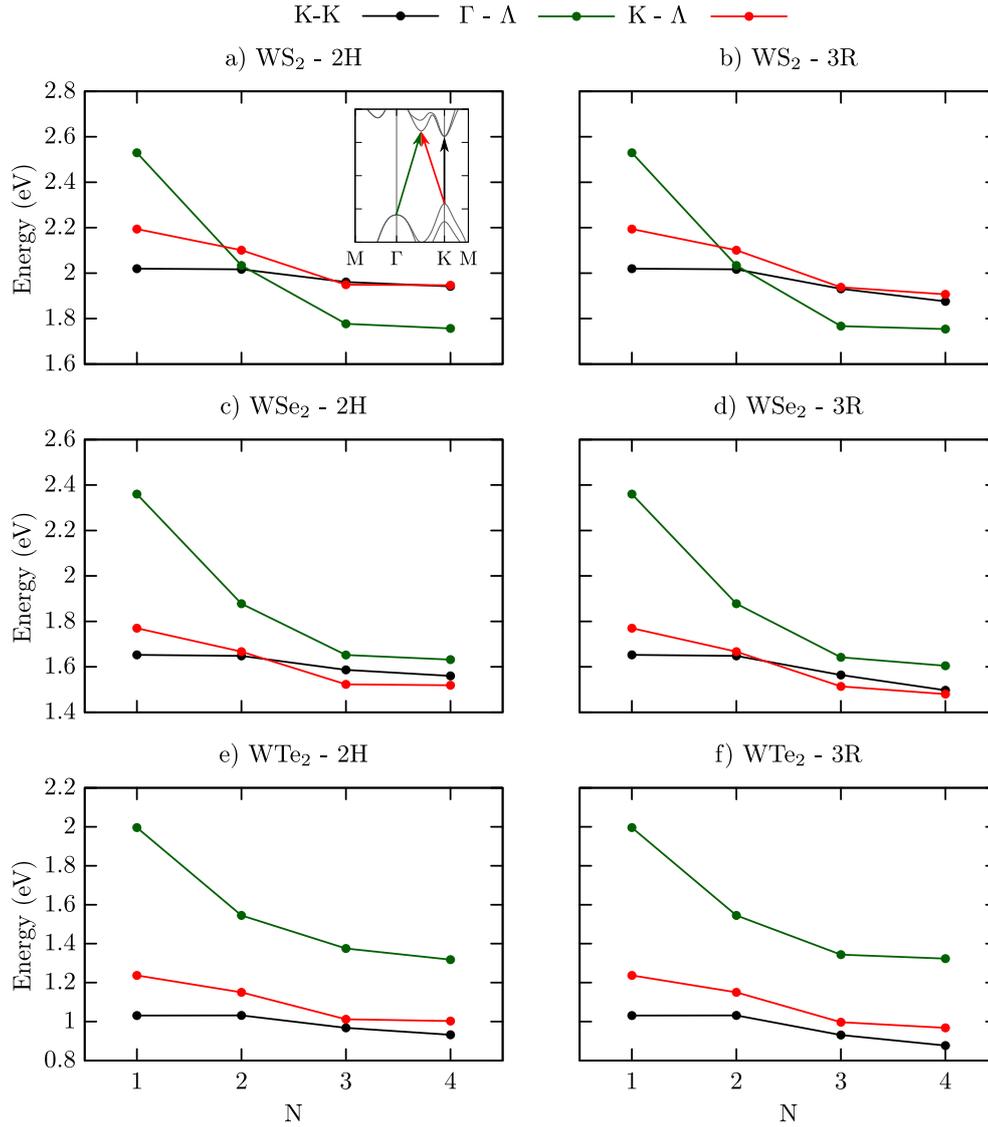
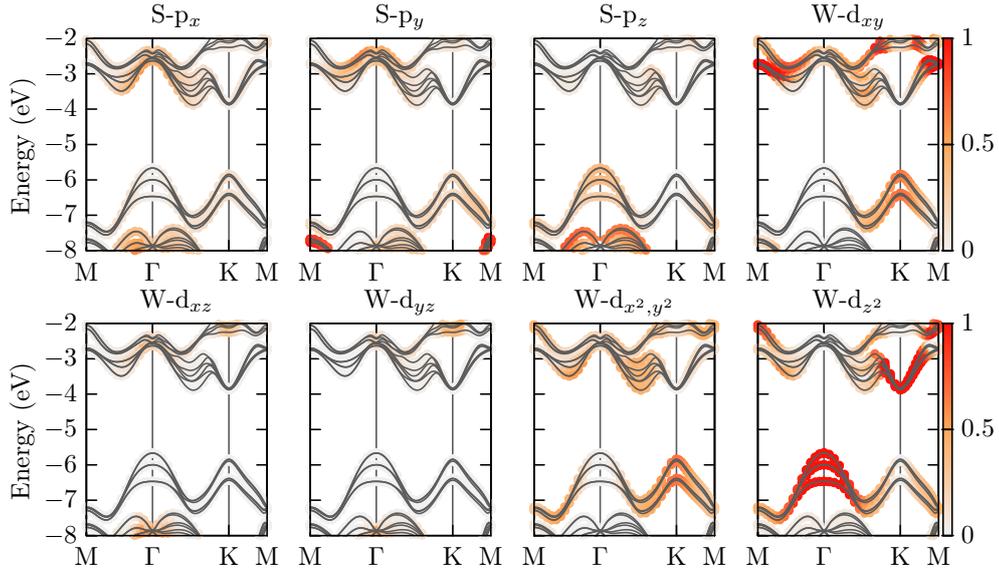


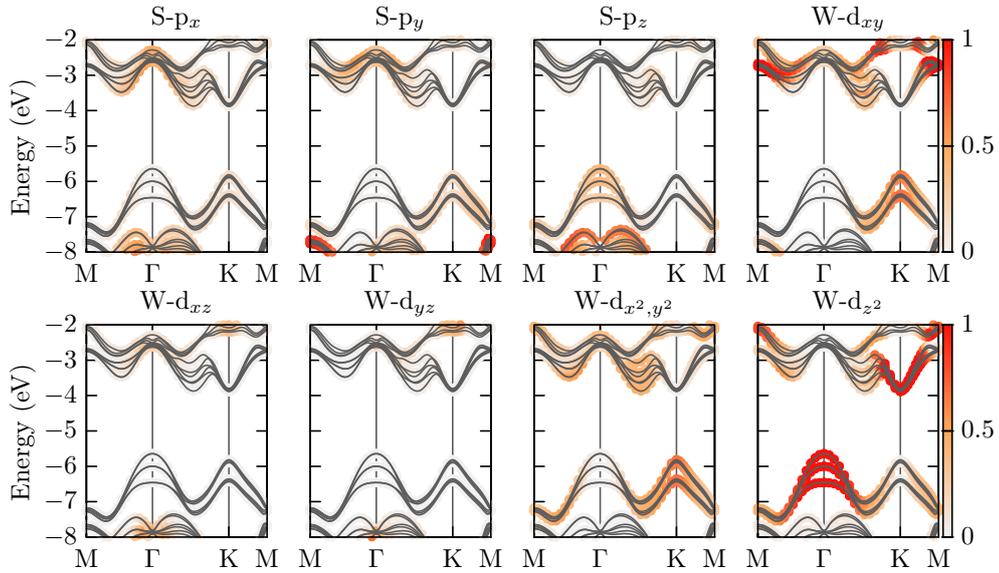
Figura 3.3: Evolução do *gap* de energia em função do número de camadas. Foram escolhidos três caminhos da Zona de Brollouin, e como o *gap* de energia se comporta em cada um deles.

muito sutil nessa região. A sutileza pode ser vista na quebra de degenerescência na figura 3.2. Quando adicionamos novas camadas, as bandas no ponto K não acoplam por simetria, explicando a degenerescência de ordem L. Por outro lado, o segmento Γ - Λ (figura 3.3) que apresentou grande redução de *gap* em função de L, pode ser correlacionado a banda de valência no ponto Γ , que é majoritariamente composta por orbitais d_{z^2} e em partes por p_z (fora do plano), ao contrário do que acontece em K.

Quando olhamos para a estrutura de bandas de uma maneira global, em um range de energia grande, não conseguimos observar mudanças expressivas nas propriedades eletrônicas em função simetria. Tal fato é decorrente da interação entre as camadas ser do tipo van der Waals, que é de baixa intensidade. Assim, para de entender os efeitos da simetria, é necessário



(a)



(b)

Figura 3.4: Estrutura de bandas com projeções orbitais do sistema WS_2 em $L=3$. O gradiente de cores branco e laranja representa a contribuição de cada orbital atômico na banda. (a) Simetria 2H. (b) Simetria 3R.

fazer uma ampliação em determinadas regiões. As figuras 3.5-3.7 traz um zoom nas regiões do ponto Γ e K. As figuras apresentam uma comparação entre as simetrias 2H e 3R, além da contribuição de cada camada.

A figura 3.5 exhibe a região do ponto Γ onde está localizado o topo da banda de valência. Podemos notar que as simetrias não exercem influência no comportamento das bandas.

Apesar dessa região ser composta por orbitais d_{z^2} do tungstênio (fora do plano) como foi visto nas projeções, esses átomos ficam blindados pelos calcogênios, não permitindo que o tipo de simetria afete essa região.

A banda de valência e o fundo da banda de condução na região do ponto K é exibido nas figuras 3.6 e 3.7. A figura 3.4 nos mostrou que a valência contém orbitais de S e W (todos no plano xy), e a condução, orbitais d_{z^2} . Em ambos os casos se observa um desdobramento nos níveis de energia quando se passa da estrutura 2H para 3R. Mais um indício que o átomo de tungstênio fica blindado pelos calcogênios, fazendo com que as mudanças nas bandas sejam quase imperceptíveis.

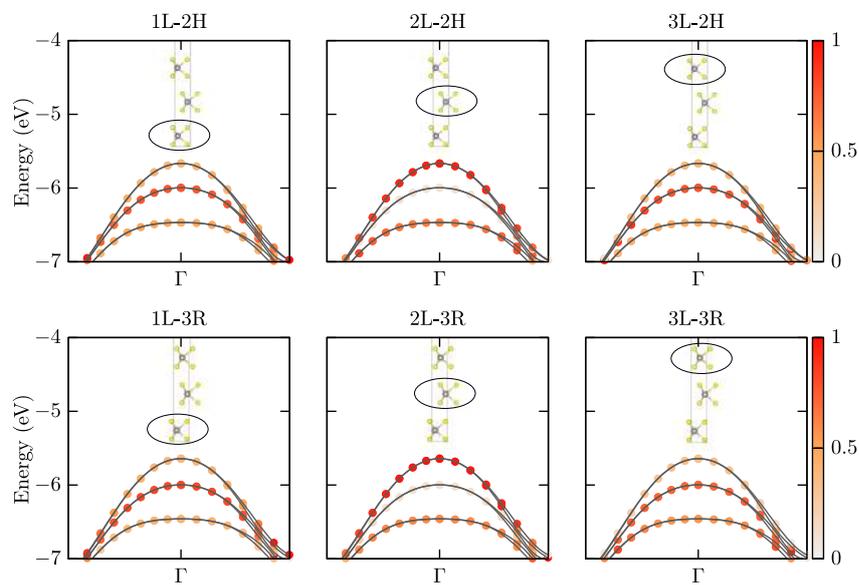


Figura 3.5: Estrutura de bandas com projeções atômicas do sistema WS_2 com 3 camadas. O gradiente de cores branco e laranja representa a contribuição de cada camada isoladamente. Os gráficos mostram a banda de valência ao redor do ponto Γ para as simetrias 2H e 3R.

Como foi visto brevemente na introdução, para que um material seja um bom fotocatalisador, o CBM e o VBM devem possuir valores de energia alinhados com o potencial de redução e oxidação no processo de divisão da água. Mais precisamente, a energia do fundo da banda de condução deve ser mais negativa que o potencial H^+/H_2 , e a energia do topo da banda de valência deve ser mais positiva que o potencial O_2/H_2O . O pH da reação fotocatalítica nos permite que os valores de energia de redução e oxidação possam ser ajustados, e as energias obedecem as seguintes relações:

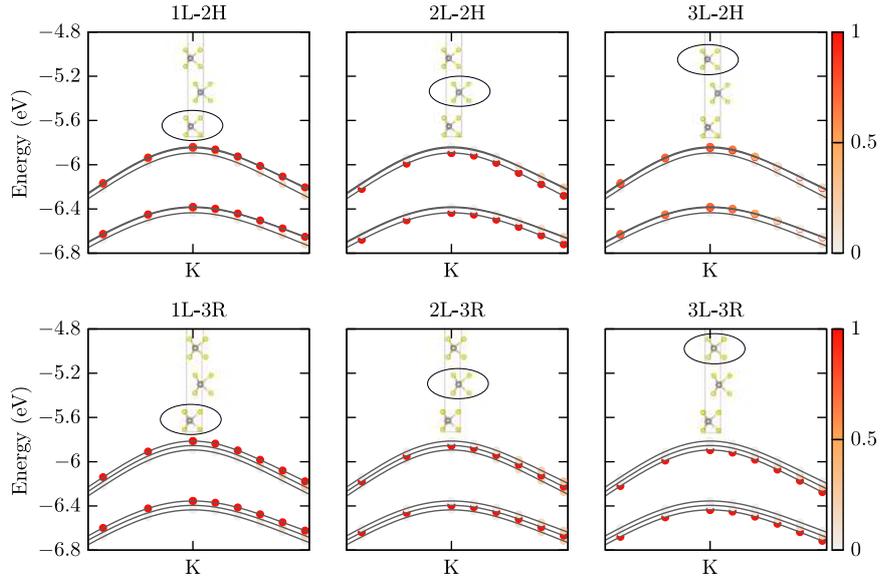


Figura 3.6: Estrutura de bandas com projeções atômicas do sistema WS₂ com 3 camadas. O gradiente de cores branco e laranja representa a contribuição de cada camada isoladamente. Os gráficos mostram a banda de valência ao redor do ponto K para as simetrias 2H e 3R.

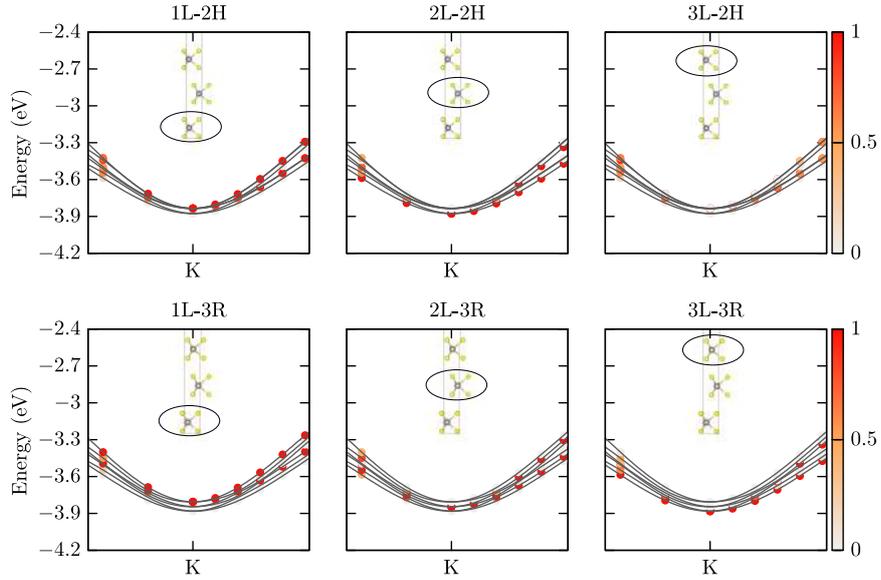


Figura 3.7: Estrutura de bandas com projeções atômicas do sistema WS₂ com 3 camadas. O gradiente de cores branco e laranja representa a contribuição de cada camada isoladamente. Os gráficos mostram a banda de condução ao redor do ponto K para as simetrias 2H e 3R.

$$\begin{aligned}
 E^{\text{H}^+/\text{H}_2} &= (-4.44 + \text{pH} \times 0.059) \\
 E^{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= (-5.67 + \text{pH} \times 0.059)
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

Como pode ser visto na figura 3.8, o VBM do WS₂ apresentou pouca variação com o aumento de L, além de estarem localizados um pouco abaixo do valor do potencial de oxidação de O₂/H₂O com pH 0. Já o CBM em todos os L's apresentaram valores próximos do potencial de redução H⁺/H₂, e dentro do intervalo de energia permitido pelo ajuste do pH. Além do mais, o CBM decresce com o aumento de L, diferentemente do VBM.

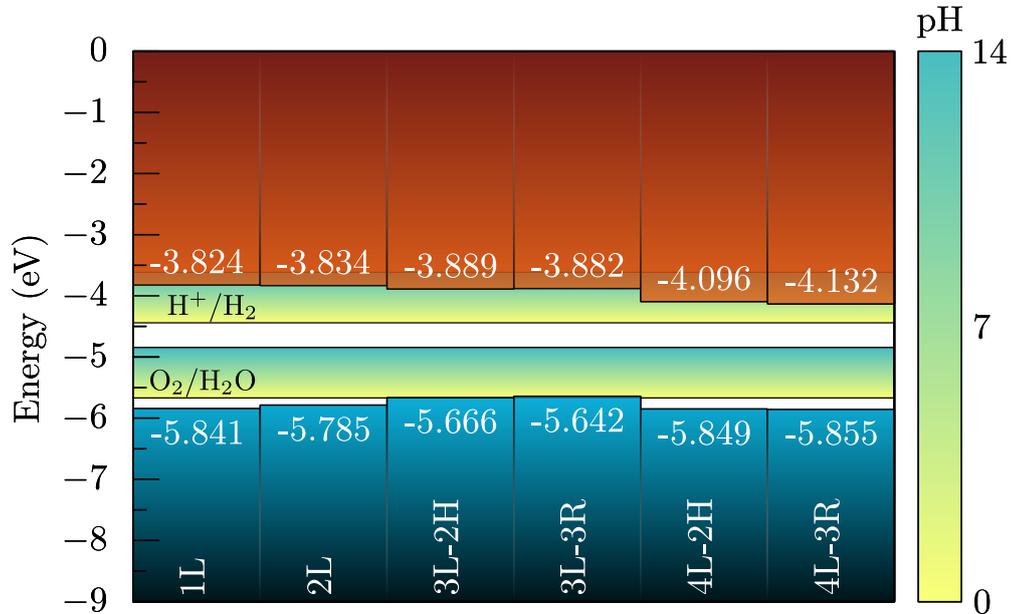


Figura 3.8: *Band edges* do WS₂ para L=1,2,3,4 e simetrias 2H e 3R. Os valores estão alinhados com o nível do vácuo. As barras azuis representam o topo da banda de valência (VBM) e as vermelhas representam o fundo da banda de condução (CBM). O gradiente de cores verde e amarelo indica o potencial de redução/oxidação da água em função do pH.

O WSe₂ e o WTe₂, que estão contidos no apêndice F apresentaram comportamento mais linear em relação ao empilhamento, com destaque para o WSe₂ acima de 3 camadas, que assume valores tanto de CBM quanto de VBM muito próximos ao máximo de atividade fotocatalítica. Assim, nota-se que, ao menos dentro de um intervalo de energia, podemos ajustar os valores do CBM e VBM controlando o valor de L e do pH.

Para encerrar a sessão de propriedades eletrônicas, nos resta olhar para a massa efetiva desses materiais. A massa efetiva dos elétrons e dos buracos, m_e^* e m_h^* respectivamente, são parâmetros importante quando se trata da eficiência de um fotocatalisador. Valores baixos para m_e^* e altos para m_h^* fazem com que a taxa de recombinação elétron-buraco seja mais lenta (maior tempo de vida do éxciton) e aumenta o processo de transferência de carga na reação de fotocatalise, conseqüentemente aumenta a sua eficiência.

Na tabela 3.3 encontram-se as massas efetivas para o WS₂ com L=1,3 e simetrias 2H e 3R. Quando aumentamos L de 1 para 3, há um aumento significativo das massas

efetivas, e ocorre de maneira mais intensa na simetria 3R, o que seria de grande vantagem para aumentar a eficiência da fotocatalise. Resultados encontrados na literatura indicam que os valores apresentados estão em boa concordância.

Tabela 3.3: Massa efetiva dos materiais WS₂ com 1 e 3 camadas e simetrias 2H e 3R. A tabela apresenta também uma comparação com valores encontrados na literatura.

Material	m_e^*	m_h^*	m_e^* [106]	m_h^* [106]
WS ₂ -1L	0.38	-0.36	0.33	-0.30
WS ₂ -3L (2H)	0.56	-0.81	-	-
WS ₂ -3L (3R)	0.77	-0.82	-	-

3.1.3 *Strain*

Submeter os sólidos a modificações estruturais com o objetivo de se alcançar propriedades de interesse é uma das práticas mais usadas em ciência dos materiais. Assim, utilizamos da aplicação de *strain* nos sistemas WS₂ com 1 e 3 camadas, e simetria 2H e 3R, e o homólogo Janus. O foco principal é entender como as grandezas que influenciam na eficiência da atividade fotocatalítica se comportam. São elas estão: massa efetiva, *band edges* e *gap* de energia. Vale mencionar que para os cálculos de *strain* foi utilizado o funcional GGA-PBE ao invés do HSE06, devido ao alto custo computacional. Como é muito conhecido, o funcional GGA subestima o *gap* de energia e os *band edges*, e que o HSE06 fornece os resultados mais próximos do experimental [107]. Assim, esses cálculos devem ser analisados do ponto de vista qualitativo, e interpretado em conjunto com os resultados anteriores. O *gap* de energia do WS₂ monocamada por exemplo, resultou em um valor 25% menor comparado ao HSE06. As massas efetivas, se tratando de propriedades de transporte, é muito bem descrita com o funcional GGA-PBE [108].

A figura 3.9 mostra as propriedades estudadas na sessão de estrutura eletrônica em função do *strain* biaxial, no qual é varrido o intervalo entre -5% a +5%. Quando olhamos para o WS₂ monocamada e três camadas, vemos que a massa efetiva dos elétrons é pouco influenciada. Porém a massa efetiva dos buracos em monocamada sofre uma mudança abrupta em +5%. Se observarmos a figura F.7, vemos que é nesse ponto que o *gap* de energia que era direto e centrado em K, passa a ser indireto, com VBM (região onde se localiza o buraco) mudando para Γ . Situação análoga ocorre para três camadas (2H e 3R), em que no ponto -5% o *gap* que até então era ao longo do caminho Γ -A, transita para K-A (figura F.8). Nesses pontos de transição de *gap* se encontram as maiores massas efetivas de buraco (próximas

de $1.5 m_0$), o que significa maior atividade fotocatalítica. Quando observamos as figuras F.7 e F.8 vemos que o topo da banda de valência no ponto Γ é uma parábola bem mais achatada que no ponto K, e devido a isso, quando a transição sai de Γ para K há a diminuição abrupta na massa efetiva do buraco. Lembrando que a massa efetiva é calculada através de um ajuste parabólico no topo da banda de valência (ou fundo da banda de condução). Para a monocamada, o *gap* de energia decresce para *strain* tanto positivo quanto negativo, mas todos maior que $\sim 1,3$ eV, necessário para ser um fotocatalisador.

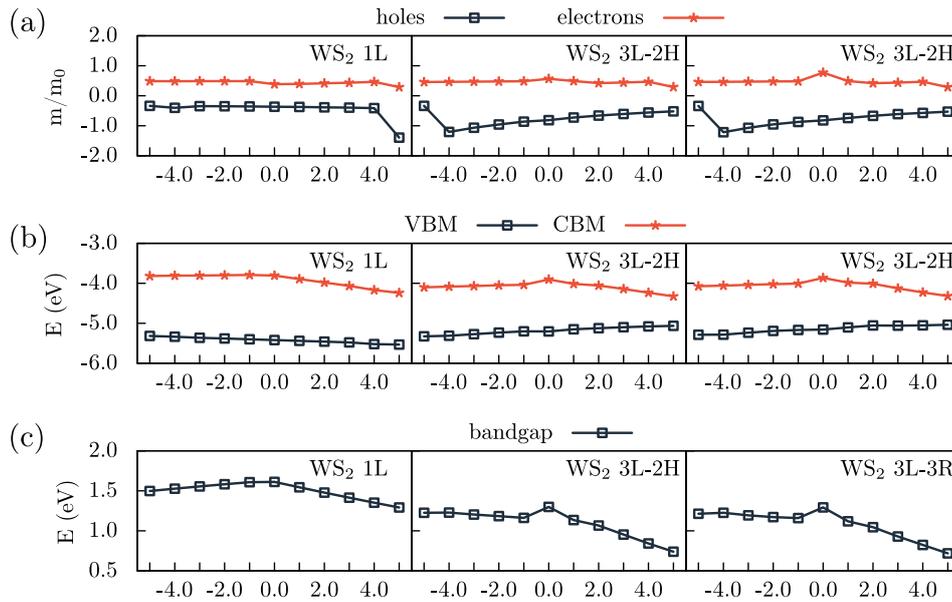


Figura 3.9: (a) Massa efetiva dos elétrons e dos buracos. (b) Topo da banda de valência (VBM) e fundo da banda de condução (CBM) alinhados com o nível de vácuo. (c) O *gap* de energia. O gráfico diz como essas grandezas variam com aplicação de *strain* biaxial, considerando o sistema WS_2 monocamada e tricamada nas simetria 2H e 3R.

3.1.4 Campo Elétrico

Para encerrar o capítulo, selecionamos o material WS_2 com três camadas para analisar o comportamento da estrutura eletrônica quando submetida a campo elétrico externo, no eixo $\pm z$. Vale ressaltar que a diferença no *gap* de energia entre as simetrias 2H e 3R é de 17 meV, porém enquanto a 2H apresenta *gap* ao longo de Γ - Λ , a 3R é ao longo de Γ -K. A figura 3.10 apresenta a estrutura de bandas com aplicação de campo elétrico de ± 2 V/nm. Vemos que o campo elétrico, independente da direção, causa a quebra de simetria de inversão, fazendo com que haja um desdobramento dos níveis de energia, tanto na simetria 2H quanto na 3R. Foi verificado também que, para baixos valores de campos, a partir de ± 0.5 V/nm, a simetria 2H sofre transição de *gap* para Γ -K, análogo a 3R.

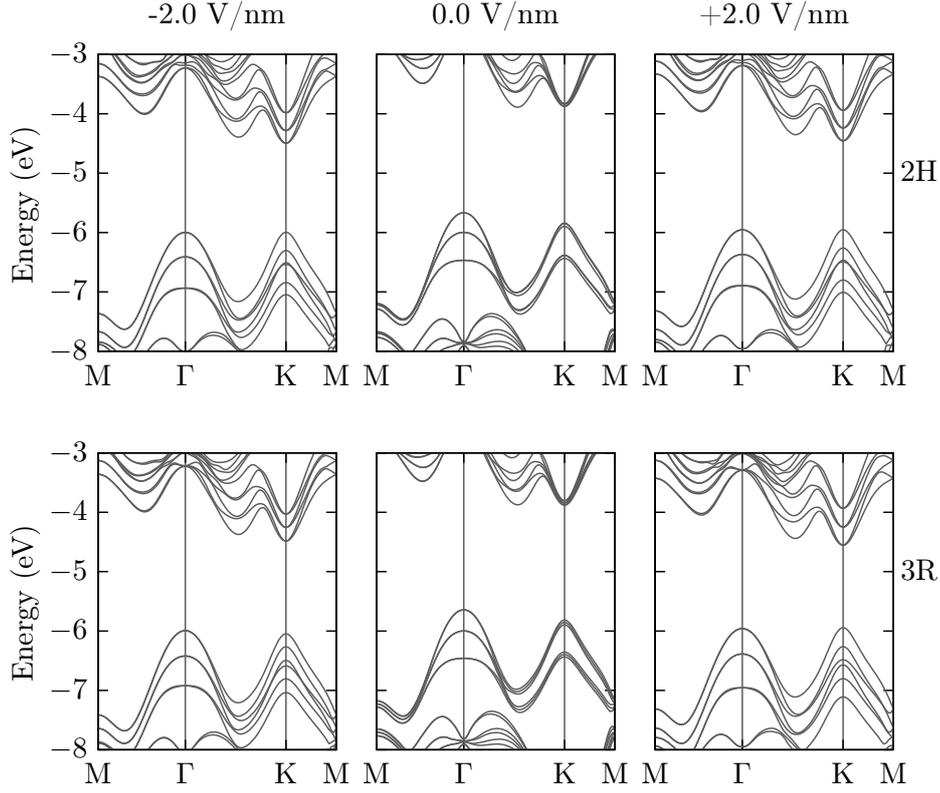


Figura 3.10: Estrutura de bandas do sistema WS_2 com 3 camadas submetida a campo elétrico de ± 2 V/nm nas simetrias 2H e 3R.

Como podemos ver na figura 3.11, a simetria 2H tem o *gap* decrescido quando submetido a campos positivos e negativos. Já a 3R, quando o campo é aplicado em $-z$, há um aumento suave em -0.5 V/nm, e em seguida, passa a diminuir também. Já para campos aplicados em $+z$, a simetria 3R comporta como na 2H. Notamos também que para campos mais altos (acima $2,5$ V/nm), há uma tendência do material se tornar metálico a partir de um determinado campo crítico. De fato, em um estudo realizado por Wei Li e colaboradores mostrou que em uma bicamada de WS_2 elas se tornam metálicas. O campo crítico obtido nesse trabalho foi de -2.50 V/nm e $+2.33$ V/nm [109]. Tanto no presente trabalho quanto no de Wei Li, vemos que o módulo do campo crítico para valores positivos é menor que para campos negativos, e segundo ele, pode ser explicado pelo fato da existência de uma polarização intrínseca ao longo da direção z , que no caso da direção negativa, se opõe ao campo elétrico, fazendo com que seja necessário um campo elétrico mais intenso para transladar o *gap* de energia.

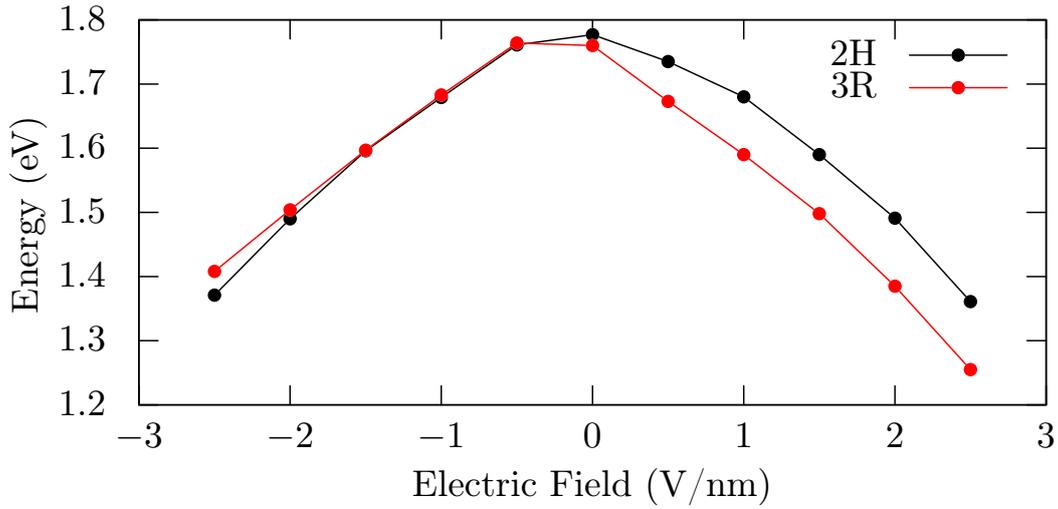


Figura 3.11: Evolução do *gap* de energia em função do campo elétrico aplicado no sistema WS_2 com 3 camadas. As curvas azul e preta representam as simetrias 2H e 3R respectivamente.

3.2 Janus WXY (X, Y= S, Se, Te)

3.2.1 Propriedades Estruturais

Por fim, apresentamos a mesma sequência de resultados para o Janus (com exceção do campo elétrico). Começando com a geometria de equilíbrio, a figura 3.12 mostra a representação esquemática.

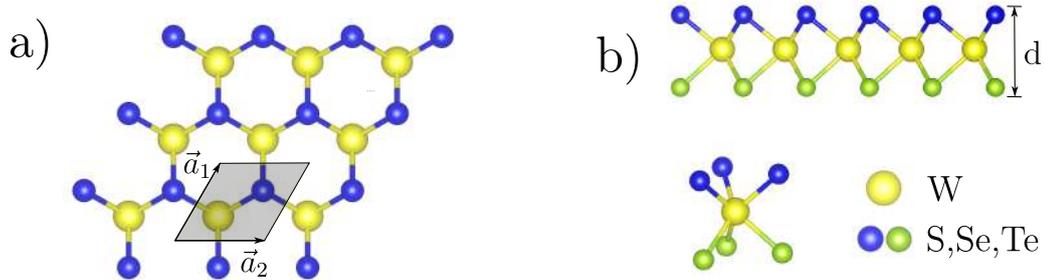


Figura 3.12: Representação da estrutura do WXY. (a) Visão superior da monocamada. A célula unitária é representada pela área sombreada que está delimitada pelos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Visão lateral ao longo do eixo y .

Na tabela 3.4, encontra-se os parâmetros de rede dos três homólogos Janus. Observamos que, o WSSe possui o menor parâmetro de rede e o WSeTe o maior, o que também pode ser justificado pelo tamanho dos raios iônico dos dois calcogênios juntos [104]. Um ou-

tro ponto é que todos os parâmetros de rede das composições Janus estão entre valores dos materiais não Janus, conforme mostrados na tabela 3.1. Também é visto que os parâmetros estão em boa concordância com a literatura.

Tabela 3.4: Parâmetros de rede, componentes do tensor elástico, módulo de Young e razão de Poisson para os sistemas WXY (X,Y= S, Se, Te).

	a (Å)	a (Å)[110]	C_{11} (N/m)	C_{22} (N/m)	C_{12} (N/m)	Y_s (N/m)	ν
WSSe	3.20	3.26	132.33	132.25	26.57	126.99	0.20
WSTe	3.31	3.38	115.95	115.97	20.25	112.41	0.17
WSeTe	3.38	3.45	103.97	104.06	17.64	100.97	0.17

Como mencionado no capítulo 2, os sistemas Janus necessitam de análise prévia para mostrar que eles podem ser sintetizados experimentalmente. Para isso, a tabela 3.4 traz as componentes do tensor elástico. Quando aplicadas aos critérios de Born, que são: $C_{11} = C_{22} > 0$, $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) > 0$ e $C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$, fica evidente que eles são satisfeitos, garantindo a estabilidade mecânica. O módulo de Young e a razão de Poisson foram calculadas a partir do trabalho do Singh e colaboradores [111].

Posteriormente, olhamos para a dispersão de fônons em busca da estabilidade dinâmica. Como está exposto na figura 3.13 (primeira linha) nenhum dos três sistemas estudados apresentam frequências negativas, indicando que todos os modos de vibração do material são reais, afirmando a estabilidade dinâmica. Por último, também na figura 3.13, temos a dinâmica molecular. Notamos que mesmo após 10 ps os sistemas preservam suas estruturas, onde não é observado nenhuma flutuação significativa na energia total, o que significa que não ocorre transições de fase. No centro de cada gráfico temos a configuração estrutural dos materiais após percorrido 10 ps.

3.2.2 Propriedades Eletrônicas

Determinada a geometria de equilíbrio e a estabilidade dos três Janus, podemos prosseguir com as propriedades eletrônicas. A estrutura de bandas está presente na figura 3.14, e nela podemos ver o quão relevante é o acoplamento spin-órbita. Vemos ainda que o acoplamento faz com que o *gap* diminua significativamente, além de provocar o desdobramento das bandas em todos os pontos de alta simetria. Podemos notar também que o WSSe e o WSeTe possuem *gap* direto, onde o CBM e o VBM estão localizados em K, e o WSTe possui *gap* indireto, com o VBM em Γ o CBM em Λ . O *gaps* de energia obtidos foram de 1.96 eV, 1.69 eV e 1.52 eV para o WSSe, WSTe e WSeTe consecutivamente.

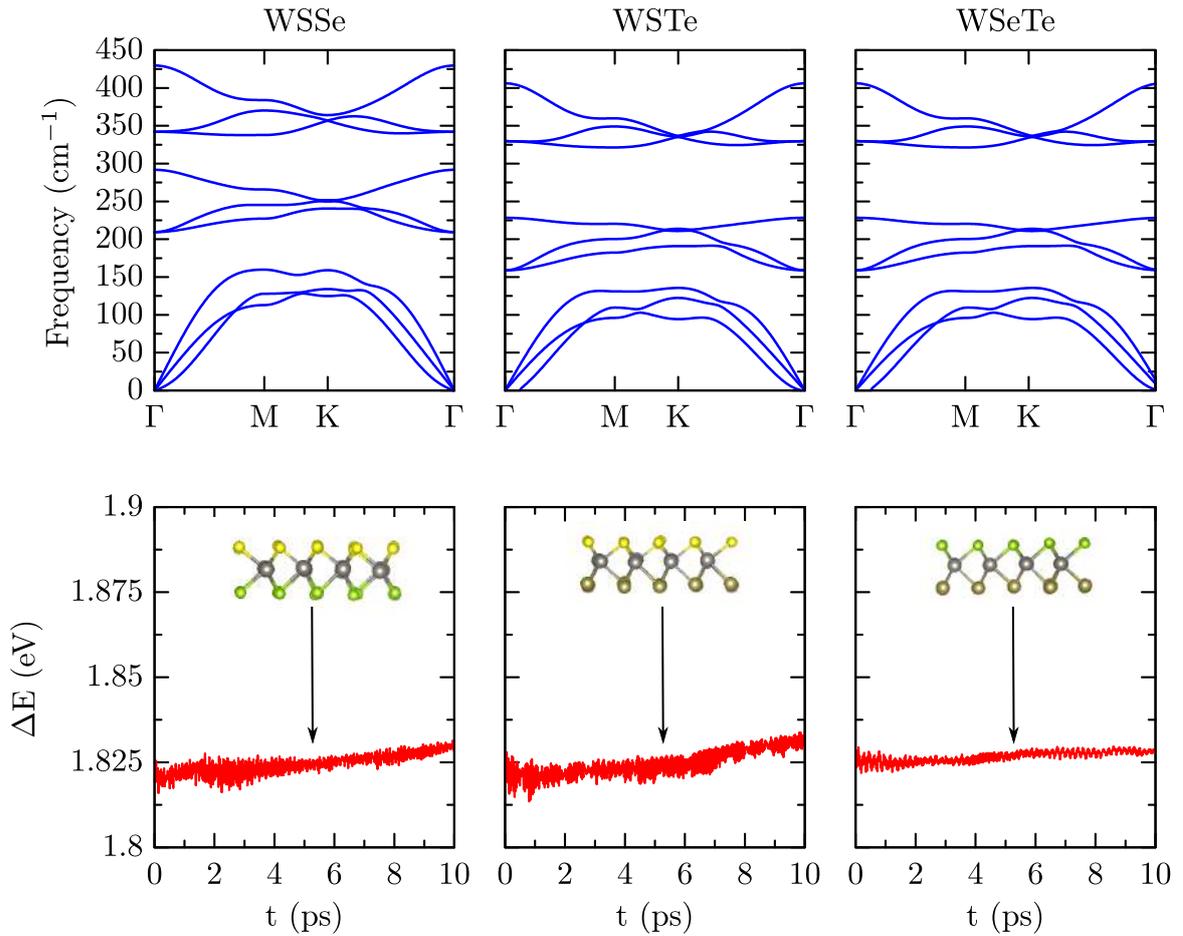


Figura 3.13: Dispersão de fônons (primeira linha) e dinâmica molecular (segunda linha) para os sistemas WSSe, WSTe e WSeTe. A linha em vermelho mostra a flutuação da energia total em função do tempo. A temperatura inicial da dinâmica molecular foi definida como sendo 300 K. Em cada dinâmica molecular é exposto uma imagem da estrutura no tempo $t=10$ ps.

Além das fortes variações no *gap* de energia induzidas pelo acoplamento spin-órbita, o campo elétrico intrínseco que os sistemas Janus apresentam, leva o surgimento de um desdobramento Rashba na estrutura de bandas, em específico no ponto Γ da banda de valência desses sistemas. Esse desdobramento Rashba é muito importante, pois cria uma textura de Spin nas bandas de energia, dando possibilidade de diversas aplicações na área da spintrônica [112,113].

Conforme já comentado, uma característica muito particular do Janus, é a quebra de simetria de espelho (plano xy), que ocorre devido a troca do calcogênio em um dos lados. Como os calcogênios possuem eletronegatividade diferente, há um gradiente de potencial, normal ao plano xy , dando origem ao campo elétrico intrínseco. Assim, se olharmos para o potencial elétrico em ambos os lados do Janus, veremos uma assimetria, e o valor dessa

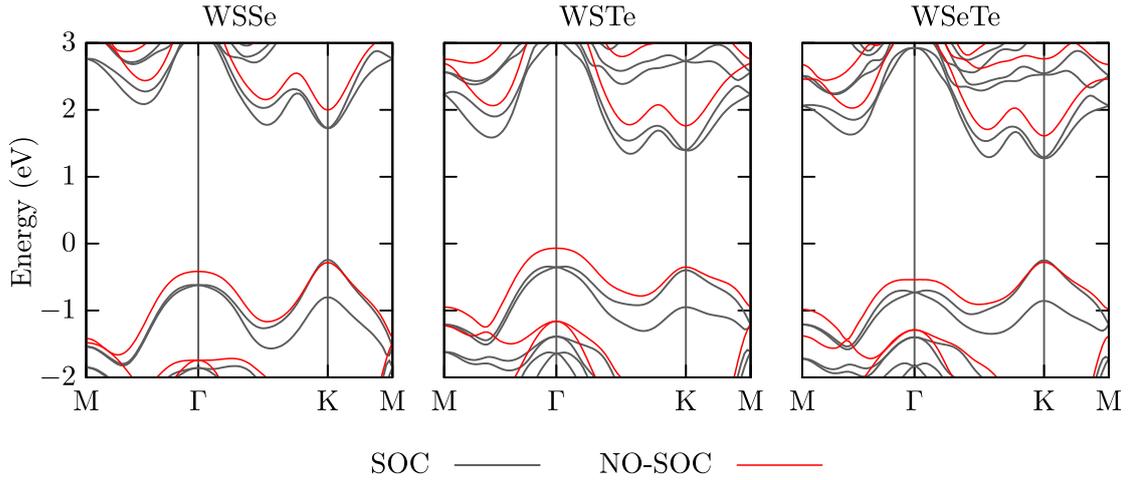


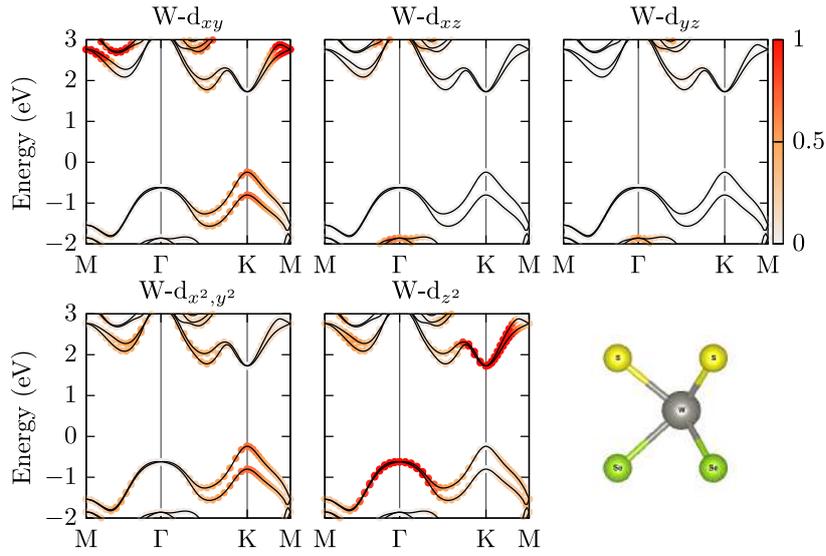
Figura 3.14: Estrutura de bandas para os sistemas WSSe, WSTe e WSeTe. Em cinza com o efeito spin-órbita (SOC) e em vermelho sem. Todos os gráficos estão alinhados com o nível de Fermi.

diferença é chamada de $\Delta\phi$ (eV). Esse parâmetro possui grande valor, pois conciliado com o VBM e CBM, nos fornece a energia de ionização (IE) e a afinidade eletrônica (EA). Os valores obtidos para o $\Delta\phi$ foram respectivamente de 0.72 eV, 1.52 eV e 0.79 eV, para o WSSe, WSTe e WSeTe. O valor de $\Delta\phi$ para o WSTe é o maior, pois o S e o Te são os calcogênios que possuem a maior diferença relativa na eletronegatividade.

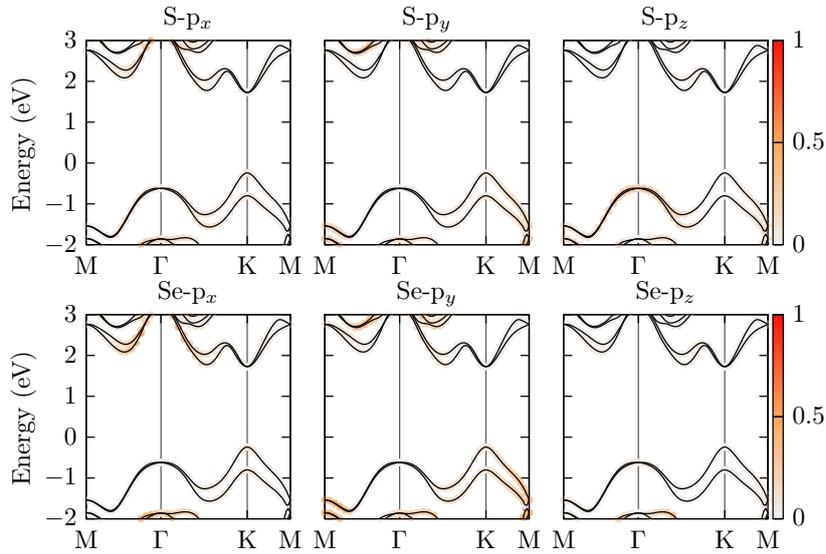
Por fim, apresentamos as projeções orbitais do WSSe na figura 3.15. As projeções do WSTe e o WSeTe se encontram no apêndice F. As composições WX_2 apresentadas na sessão anterior mostraram que bandas na região do nível de Fermi são compostas na maior parte por orbitais do tungstênio e com pouca influência dos calcogênios. Essa característica aparece ainda mais acentuada no Janus, com os calcogênios contribuindo ainda menos. Ademais, as composições dos três Janus e do WX_2 se assemelham muito.

Os *band edges* expostos na figura 3.16 das estruturas WXY tem como característica muito particular a presença de diferentes níveis de VBM e CBM dependendo do lado do plano xy em consideração. Uma observação importante é que a diferença CBM–VBM é a mesma em ambos os lados, havendo apenas um deslocamento. Destaca-se o WSeTe quando olhamos do lado do Se, que apresenta valores muito próximos do ideal se tratando de eficiência fotocatalítica.

As informações que os *band edges* nos dá vão além da fotocatalise. Elas dizem também sobre como o material se comportaria em uma heterojunção de van der Waals. Para o caso do Janus em específico, indicam ainda que, dependendo do lado que a junção acontece, o sistema final resultará em características bem distintas. O WSTe por exemplo, se for posto junto ao grafeno, as propriedades de contato elétrico seriam completamente diferentes. A



(a)



(b)

Figura 3.15: Estrutura de bandas do sistema WSSe com projeções. (a) Contribuição dos orbitais d do átomo de tungstênio. (b) Contribuição dos orbitais p dos átomos de enxofre e selênio.

função trabalho do grafeno é próxima de -4.7 eV [114], então se for colocado no lado do S a barreira de contato formada seria com relação à banda de condução. Do contrário se for mudado de lado, a barreira de contato seria agora em relação à valência, e neste caso o contato seria naturalmente ôhmico, pois a banda de valência estaria com um *overlap* com os estados vazios do grafeno.

Se tratando agora das massas efetivas, o WSTe apresentou massa efetiva de buraco muito elevada, indicando alta atividade fotocatalítica. Resultados encontrados na literatura

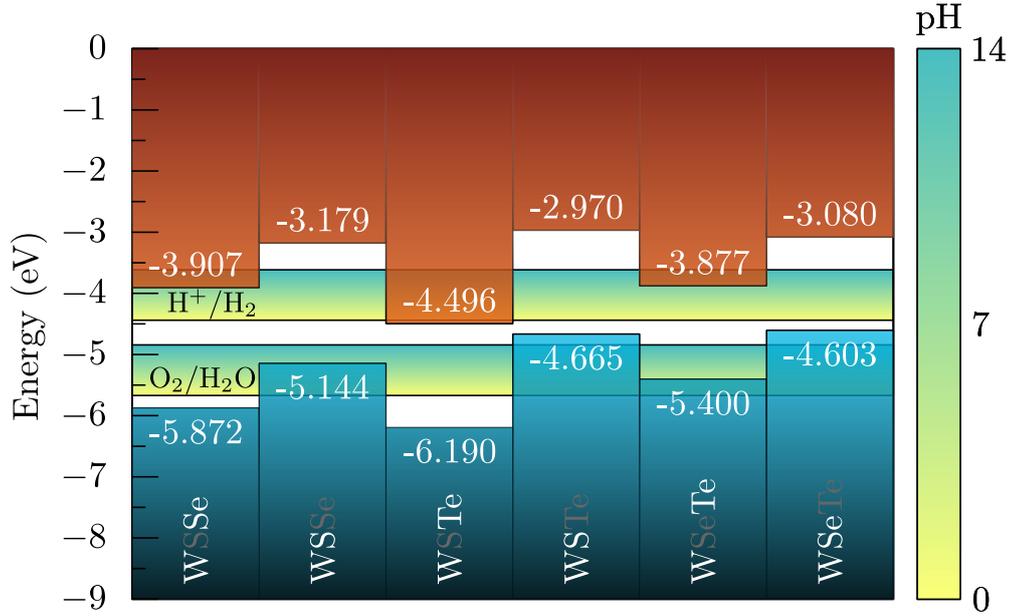


Figura 3.16: *Band edges* dos sistemas WSSe, WSTe e WSeTe. Os valores estão alinhados com os dois níveis de vácuo possíveis. As barras azuis representam o topo da banda de valência (VBM) e as vermelhas representam o fundo da banda de condução (CBM). O gradiente de cores verde e amarelo indica o potencial de redução/oxidação da água em função do pH.

indicam que os valores apresentados estão em boa concordância.

Tabela 3.5: Massa efetiva dos materiais WSSe, WSTe e WSeTe. A tabela apresenta também uma comparação com valores encontrados na literatura.

Material	m_e^*	m_h^*	$m_e^* [110]$	$m_h^* [110]$
WSSe	0.39	-0.40	0.36	-0.50
WSTe	0.50	-1.87	0.45	-1.44
WSeTe	0.45	-0.45	0.36	-0.49

3.2.3 *Strain*

Entre os materiais Janus que se encontram na figura 3.17, o WSSe e o WSeTe mostraram-se pouco susceptíveis com a compressão e a tração, se tratando das massas efetivas e dos *band edges*. Por outro lado, o WSTe apresentou comportamento oscilatório na massa efetiva dos buracos, e assim como no caso do WS₂, onde houve transição de *gap* foi onde ocorreu o buraco com massa efetiva mais pesada, em +1%. Ao observarmos a figura F.11, nota-se que o VBM está localizado em Γ para quase todos os valores de *strain*, com exceção de -5%. Além do mais, esta mesma região do ponto Γ apresentou Efeito Rashba muito intenso, principalmente para *strain* negativo, o que justifica a instabilidade da massa efetiva dos buracos.

O *gap* de energia apresenta um máximo na posição de equilíbrio no WSSe e WSeTe, e o WSTe apresentou aumento sutil para *strain* negativo.

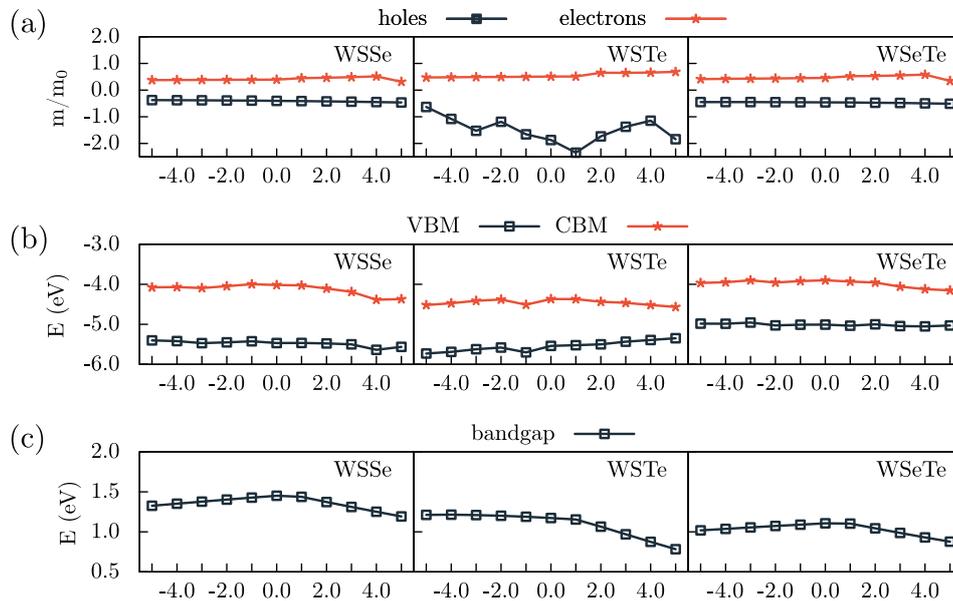


Figura 3.17: (a) Massa efetiva dos elétrons e dos buracos. (b) Topo da banda de valência (VBM) e fundo da banda de condução (CBM) alinhados com o nível de vácuo mais alto. (c) O *gap* de energia. O gráfico apresenta como essas grandezas variam com aplicação de *strain* biaxial, considerando os sistemas WSSe, WSTe e WSeTe.

3.3 Conclusão

O presente capítulo apresentou um estudo sistemático das propriedades eletrônicas do WX_2 ($X = S, Se, Te$) em função do empilhamento e nas simetrias 2H e 3R, além do Janus em monocamada. Inicialmente foi determinado as geometrias de equilíbrio e a estabilidade do Janus. O empilhamento deixou claro que causa a redução do *gap* em todos os materiais e simetrias, e que para o WS_2 e o WSe_2 também gera transições de *gap* direto para indireto. As monocamadas de todos os materiais se encontram dentro do espectro visível, e a do WS_2 para multicamadas também, garantindo a captura dos fótons solares para a produção de H_2 . A análise das composições orbitais nos ajudou a entender a origem da redução do *gap* e suas transições. A análise dos *band edges* mostrou que o WS_2 com três camadas, o WSe_2 com 3 e 4 camadas e o WSeTe possui CBM e VBM muito nivelados com o potencial de oxiredução para o processo de divisão da água, potencializando a aplicação em fotocatalise.

A aplicação de *strain* nos mostrou que é possível controlar as propriedades eletrônicas, assim como o empilhamento. Em algumas circunstâncias a tração ou compressão pode fazer com que aumente consideravelmente a massa efetiva dos buracos, dando mais um passo

em direção ao aumento da atividade fotocatalítica. O campo elétrico se mostrou capaz de diminuir o *gap* do WS₂ significativamente, e que ocorre de maneira mais intensa na simetria 3R. Além do mais há um campo crítico tanto na direção positiva quanto negativa perpendicular ao plano, que torna o material metálico.

Capítulo 4

Calcogenetos Metálicos ZnX e CdX (X= S, Se, Te)

4.0.1 Propriedades Estruturais

Na figura 4.1(a) é mostrado a visão superior e lateral dos materiais CdX e ZnX. Esses materiais apresentam simetria hexagonal, como o WX_2 , com quatro átomos por célula unitária. Os parâmetros de rede se encontram na tabela 4.1, e nela se observa que seu aumento acompanha o crescimento do raio atômico do calcogênio. Comportamento esperado, assim como nos resultados do capítulo anterior. Adicional a isso, observamos também que os parâmetros de rede destes materiais são muito próximos dos parâmetros de rede em suas fases precursoras, as Wurtzitas. O ZnS por exemplo, possui parâmetro na fase Wurtzita de 3.88\AA [115].

Tabela 4.1: Parâmetros de rede, componentes do tensor elástico, módulo de Young e razão de Poisson para os sistemas ZnX e CdX.

	a (Å)	C_{11} (N/m)	C_{22} (N/m)	C_{12} (N/m)	Y_s (N/m)	ν
ZnS	3.88	69.81	68.84	26.45	58.30	0.38
ZnSe	4.07	57.39	57.56	19.87	51.64	0.33
ZnTe	4.31	50.04	50.50	15.41	46.63	0.27
CdS	4.28	50.89	51.73	26.72	38.86	0.50
CdSe	4.41	39.98	39.94	17.73	32.14	0.44
CdTe	4.60	37.23	36.98	14.84	31.93	0.34
Graphene[116]	2.46	352.7	352.70	60.9	342.2	0.17
h-BN[116]	2.50	289.8	289.80	63.7	275.8	0.22
Silicene[116]	3.86	68.3	68.30	23.3	60.6	0.34

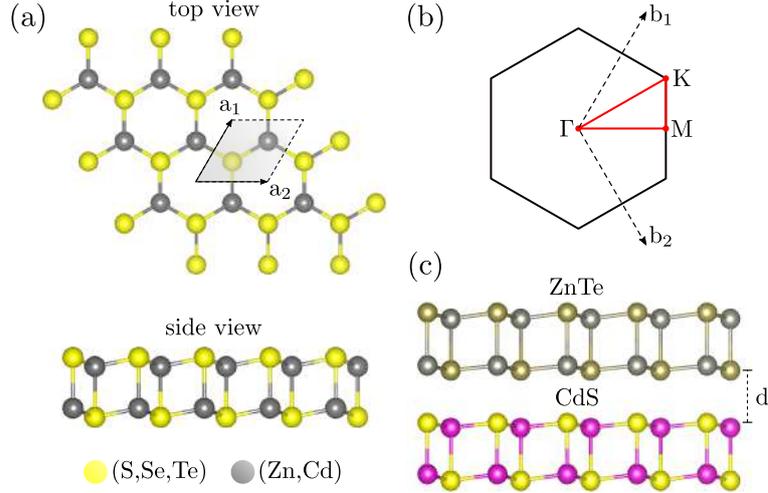


Figura 4.1: Representação da estrutura do ZnX e CdX ($X=S, Se, Te$). (a) Visão superior e lateral. A célula unitária está representada pela área sombreada e delimitada pelos vetores $\mathbf{a}_{1,2}$. (b) Representação da primeira Zona de Brillouin e os pontos de alta simetria de uma rede hexagonal. Os vetores da rede recíproca e os pontos de alta simetria também estão representados. (c) Visão lateral da bicamada ZnTe-CdS.

Para investigar a estabilidade mecânica dos materiais ZnX e CdX, obtivemos as constantes elásticas que estão expostas na tabela 4.1. Facilmente podemos observar que os critérios de Born $C_{11} = C_{22} > 0$, $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) > 0$ e $C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$ são obedecidos para todos os materiais ZnX e CdX, o que nos garante a estabilidade mecânica deles. A estabilidade dinâmica pode ser atestada pelo espectro de fônons, que se encontram nas figuras 4.2(a), (b), (c), (d), (e) e (f), para o ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe e CdTe respectivamente. Neles, observamos que não apresentam contribuições negativas, garantindo que não possuem modos vibracionais inexistentes.

Para verificar a estabilidade térmica de todos os sistemas, calculamos a dinâmica molecular (AIMD) em 300 K, com intervalo de tempo de 1 fs usando o esquema de banho térmico de Nosé, assim como no capítulo anterior. Os resultados que se encontram na figura 4.3 nos informam que a configuração atômica permanece praticamente inalterada com o decorrer do tempo, assim como a variação da energia total. Portanto, uma vez sintetizado, as monocamadas de ZnX e CdX permanecem estáveis a temperatura ambiente, preservando sua configuração estrutural.

4.0.2 Propriedades Eletrônicas

Confirmada a estabilidade estrutural, podemos avançar e analisar a estrutura eletrônica. Na figura 4.4(a) se encontram as estruturas de bandas dos materiais ZnX e CdX

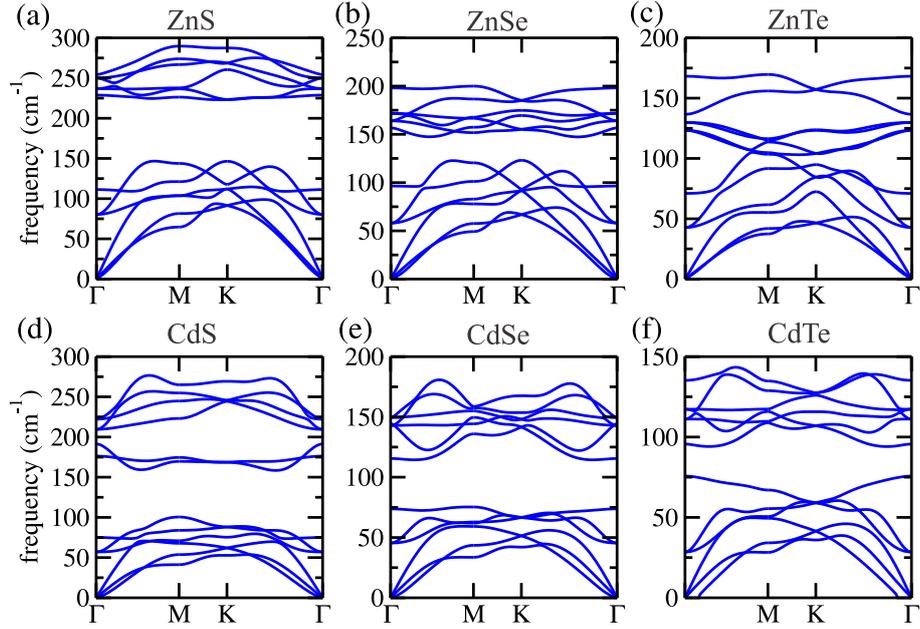


Figura 4.2: Dispersão de fônons para: (a) ZnS; (b) ZnSe; (c) ZnTe; (d) CdS; (e) CdSe; (f) CdTe.

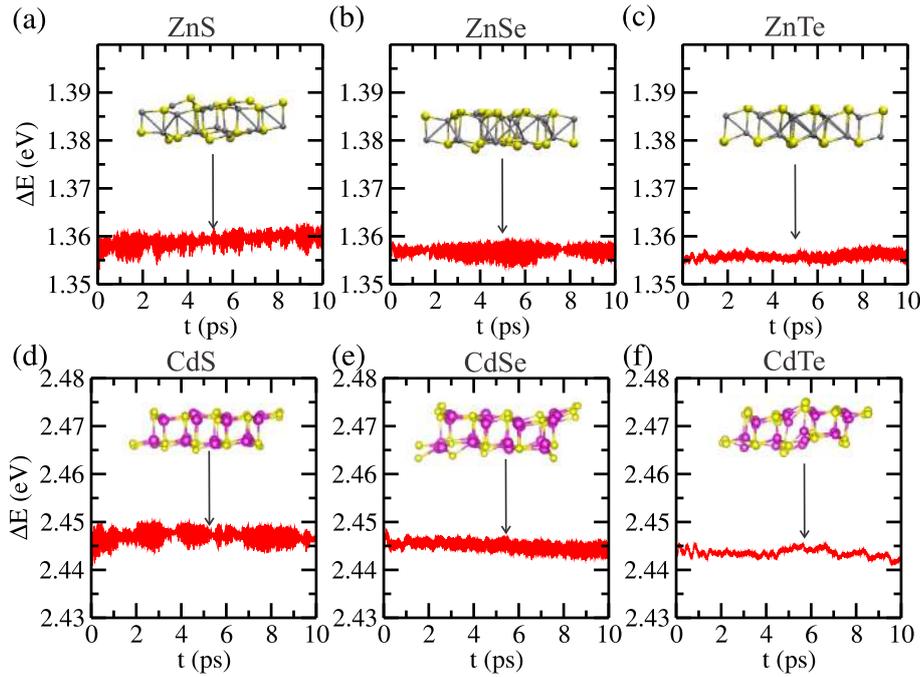


Figura 4.3: Dinâmica molecular de primeiros princípios (AIMD) para: (a) ZnS; (b) ZnSe; (c) ZnTe; (d) CdS; (e) CdSe; (f) CdTe. A linha em vermelho mostra a flutuação da energia total em função do tempo. A temperatura inicial da dinâmica molecular foi definida como sendo 300 K. Em cada dinâmica molecular é exposto uma imagem da estrutura no tempo $t=10\text{ps}$.

(X=S, Se, Te) em monocamada. Todos eles apresentaram padrão e características semelhantes. Ambos são semicondutores de *gap* direto, com VBM e CBM localizados no ponto Γ . A característica de *gap* direto é uma vantagem já que não há perda de energia devido aos fônons da rede quando o elétron salta para a banda de condução.

O gradiente de cores que representa o peso com que cada espécie atômica contribui na banda total. A valência é composta em maior parte pelos átomos calcogênios (S, Se, Te). A banda de condução, por outro lado, apresenta composição híbrida entre átomos de Zn/Cd e calcogênios. A origem do VBM em um átomo e o CBM em outro, é um fator que torna a taxa de recombinação elétron-buraco mais lenta, favorecendo a atividade fotocatalítica. A densidade parcial de carga, visto na figura 4.4(b) confirma o que consta nas projeções, deixando claro que os elétrons se apresentam fortemente localizados.

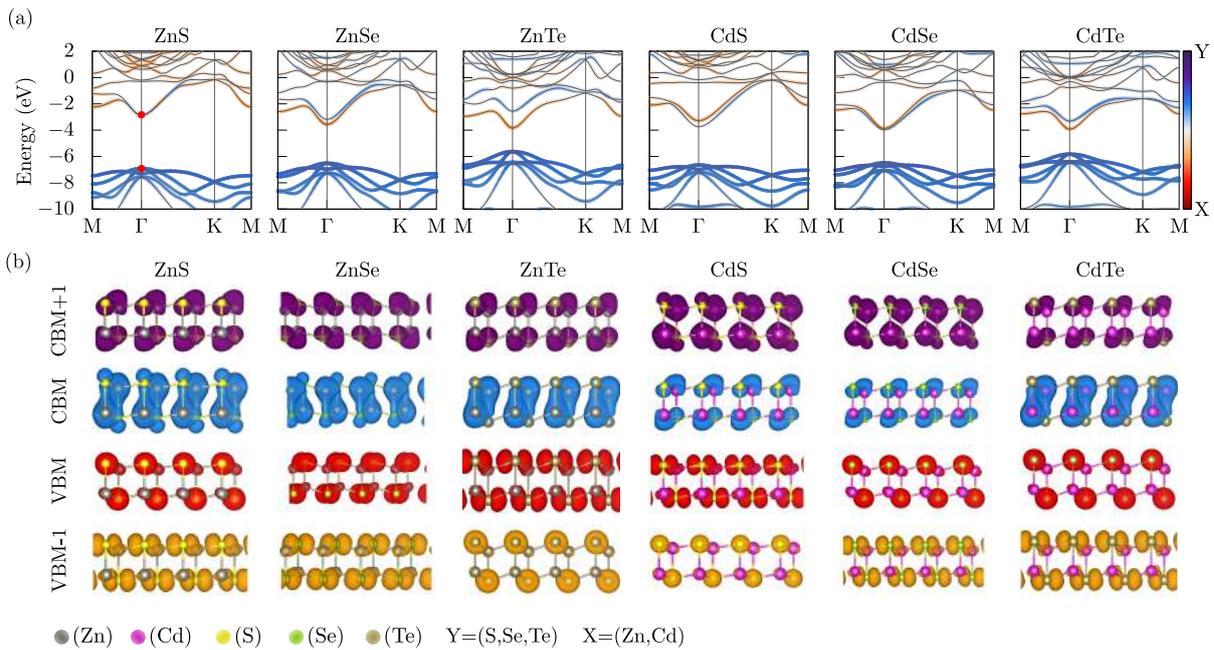


Figura 4.4: (a) Estrutura de bandas para o ZnX e o CdX com projeções atômicas. Todas as estruturas de bandas estão alinhadas com o nível de vácuo. (b) Contém a forma dos orbitais para os dois últimos estados ocupados (VBM e VBM-1) e os dois primeiros estados desocupados (CBM e CBM+1).

Para entender a natureza das bandas de energia e compreendermos melhor os próximos resultados, vamos observar a composição orbital da estrutura de bandas do ZnS, já que os demais materiais apresentaram composições semelhantes. A figura 4.5 traz a projeção dos orbitais mais relevantes destes materiais. Pode ser visto que a valência é predominantemente governada por orbitais p dos átomos de enxofre, parcialmente p_{xy} e p_z . A banda de condução por outro lado, é composta por orbitais s dos átomos de zinco. Interessante notar que a valência e a condução estão concentradas em átomos diferentes, confirmando o que foi discutido na figura 4.4-(a e b). A valência fornecida pelo Zn é uma característica dos metais de transição. A diferença na origem da condução e da valência pode explicar a grande diferença nas massas efetivas dos elétrons e buracos. Um comportamento muito semelhante é reportado para o ZnSe em monocamada na referência [117].

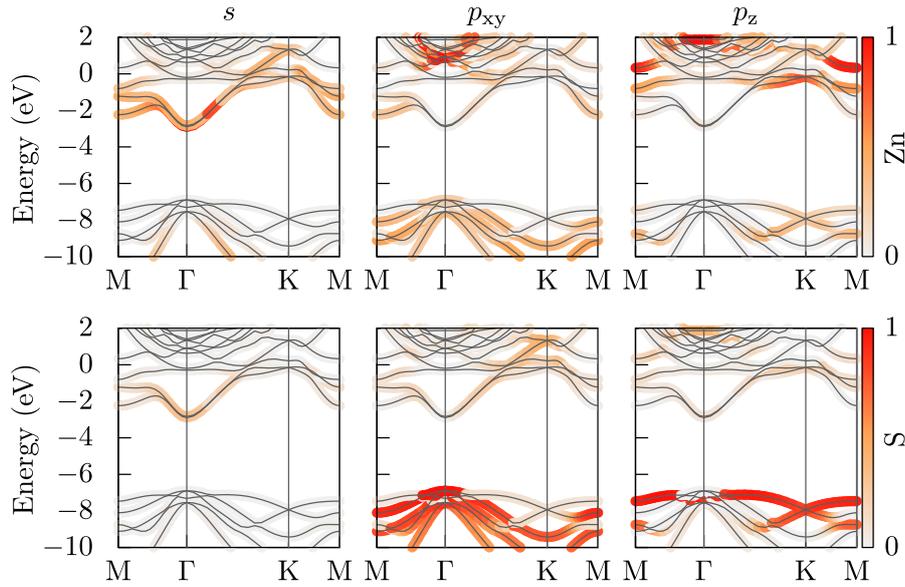


Figura 4.5: Estrutura de bandas projetadas do sistema ZnS. O gradiente de cores branco e laranja representa a contribuição dos orbitais s , p_{xy} e p_z . Na primeira linha consta a contribuição do átomo de zinco e na segunda, a dos átomos de enxofre. Todos os gráficos estão alinhados com o nível de vácuo.

Na tabela 4.2 computamos importantes propriedades eletrônicas diretamente ligadas as características do VBM e CBM. Em primeiro lugar o *gap* de energia, que é inversamente proporcional ao parâmetro de rede dos calcogênios S, Se e Te. Os valores encontrados estão entre 1,78 eV e 3,99 eV. Com exceção do ZnS, os demais encontram-se dentro do espectro visível.

Tabela 4.2: *Gap* de energia e massas efetivas para as monocamadas de ZnX e CdX.

	E_g^{HSE06} (eV)	m_e^*	m_h^*
ZnS	3.994	0.22	-0.96
ZnSe	2.898	0.17	-0.99
ZnTe	1.786	0.12	-0.84
CdS	2.890	0.21	-0.93
CdSe	2.504	0.18	-0.98
CdTe	1.886	0.13	-0.91

As massas efetivas também importantíssimas na fotocatalise, completam a tabela 4.2. A dos elétrons são inversamente proporcionais ao raio atômico dos calcogênios, e variam entre 0.12 e 0.22, o que é bem menor que os principais semicondutores bidimensionais, como o MoS₂ (0.37) e o WS₂ (0.36) por exemplo [106,118]. Um indício que os elétrons irão migrar facilmente para a superfície de reação no processo de produção de hidrogênio. A razão entre a massa do buraco e do elétron está ligado a mobilidade eletrônica e conseqüentemente a taxa

de recombinação. As massas dos buracos, que estão entre 0.84 e 0.99 fornece uma boa razão buraco/elétron (D)¹, que resulta também em boa mobilidade e baixa taxa recombinação. Novamente comparando D com o MoS_2 (1.18) e WS_2 (1.38) [106, 118], notamos que o ZnX e o CdX são muito superiores, com valores entre 4.36 (ZnS) e 7.00 (ZnTe e CdTe).

Esmiuçando um pouco mais o topo da condução e o fundo da valência, apresentamos os *band edges*, e como estão projetados na energia de oxiredução. A 4.6 ilustra que apenas ZnTe possui VBM dentro do espectro de energia potencial de oxidação $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. O CBM pelo contrário, com exceção do ZnS , os demais apresentam valores cabíveis na para gerar redução. Ao levar em conta o CBM juntamente com o VBM, o ZnTe é um candidato mais próximo para aplicação fotocatalítica. Olhando de maneira global, podemos sugerir que o aumento do raio atômico favorece os valores do VBM e CBM, levando-os em direção ao centro do gradiente (diretamente ligada a redução do *gap* com o aumento do raio atômico).

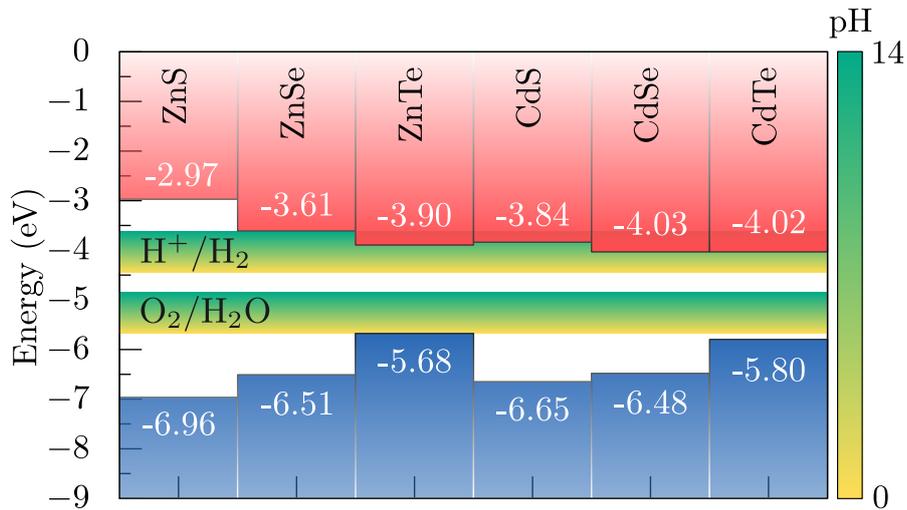


Figura 4.6: *Band edges* para os sistemas ZnX e CdX . Os valores estão alinhados com o nível do vácuo. As barras azuis representam o topo da banda de valência (VBM) e as vermelhas representam o fundo da banda de condução (CBM). O gradiente de cores verde e amarelo indica o potencial de redução/oxidação da água em função do pH.

Entender a origem da energia nos *band edges*, mesmo que não apresente um comportamento muito promissor, é um passo de grande importância pois, a partir dela podemos entender como uma perturbação afetará essas propriedades, assim como é feito na próxima sessão, através da aplicação de *strain*.

¹ $D = m_h^*/m_e^*$

4.0.3 *Strain*

Seguindo o propósito de melhorar as propriedades fotocatalíticas, aplicamos *strain* biaxial nos sistemas ZnX e CdX, de -5% a +5%, com intervalos de 1%. A figura 4.7 apresenta os resultados de *strain*, assim como ele afeta as massas efetivas, *gap* de energia e o nível dos *band edges*. Diferente do capítulo anterior, aqui os cálculos foram solucionados utilizando o funcional HSE06.

Na figura (a), podemos observar que o *strain* não causa alterações significativas nas massas eletrônicas. Por outro lado, a massa efetiva do buraco do ZnS é significativamente melhorada com aplicação de 5% de *strain* tanto para mais quanto para menos. CdS e CdSe adquirem melhoras em +5% e o ZnSe uma piora nesse mesmo valor de *strain*. Os demais não apresentaram mudanças relevantes. Este resultado está concatenado com as estruturas de bandas apresentadas na figura 4.5, onde ficou mostrado que a região do topo da banda de valência é composta por orbitais p_{xy} , Orbitais estes que estão no plano xy, assim como o *strain*. Fato responsável pelas maiores mudanças observadas na massa do buraco.

Foi observado comportamento linear (em boa aproximação) nas regiões do CBM e VBM devido a existência do *strain* (figura 4.7-b). Forças compressivas forçam ambos a aumentarem a energia em relação ao vácuo, ao contrário do que ocorre com forças tensivas. Comportamento muito semelhante ocorre nos *gaps* de energia.

4.0.4 Propriedades Ópticas

Nessa sessão será apresentado cálculos de espectro de absorção óptica do ZnX e CdX, assim como da bicamada de CdS-ZnTe com *strain* de $\pm 2\%$. Os efeitos excitônicos, quasi-partícula resultante da interação elétron-buraco, desempenham papel fundamental nas propriedades ópticas, alterando consideravelmente o espectro de absorção e o *gap* óptico, assim como a performance de dispositivos optoeletrônicos.

Se tratando de espectro de absorção ótica, é bem fundamentado que a parte imaginária da função dielétrica nos fornece essa informação. O espectro é exposto na figura 4.8, incluindo o cálculo GW-RPA e GW-BSE. Os cálculos GW utilizam teoria de perturbação para obter a estrutura eletrônica. No caso da *Random-Phase Approximation* (RPA), sem levar em conta a interação elétron-buraco, ao contrário da Bethe-Salpeter (BSE), que inclui a interação [119]. Qualitativamente, a diferença entre as duas representa o peso com que o efeito excitônico influencia no espectro de absorção, e quantitativamente nos fornece a diferença entre o *gap* óptico e o eletrônico. As barras roxas representam a força do oscilador,

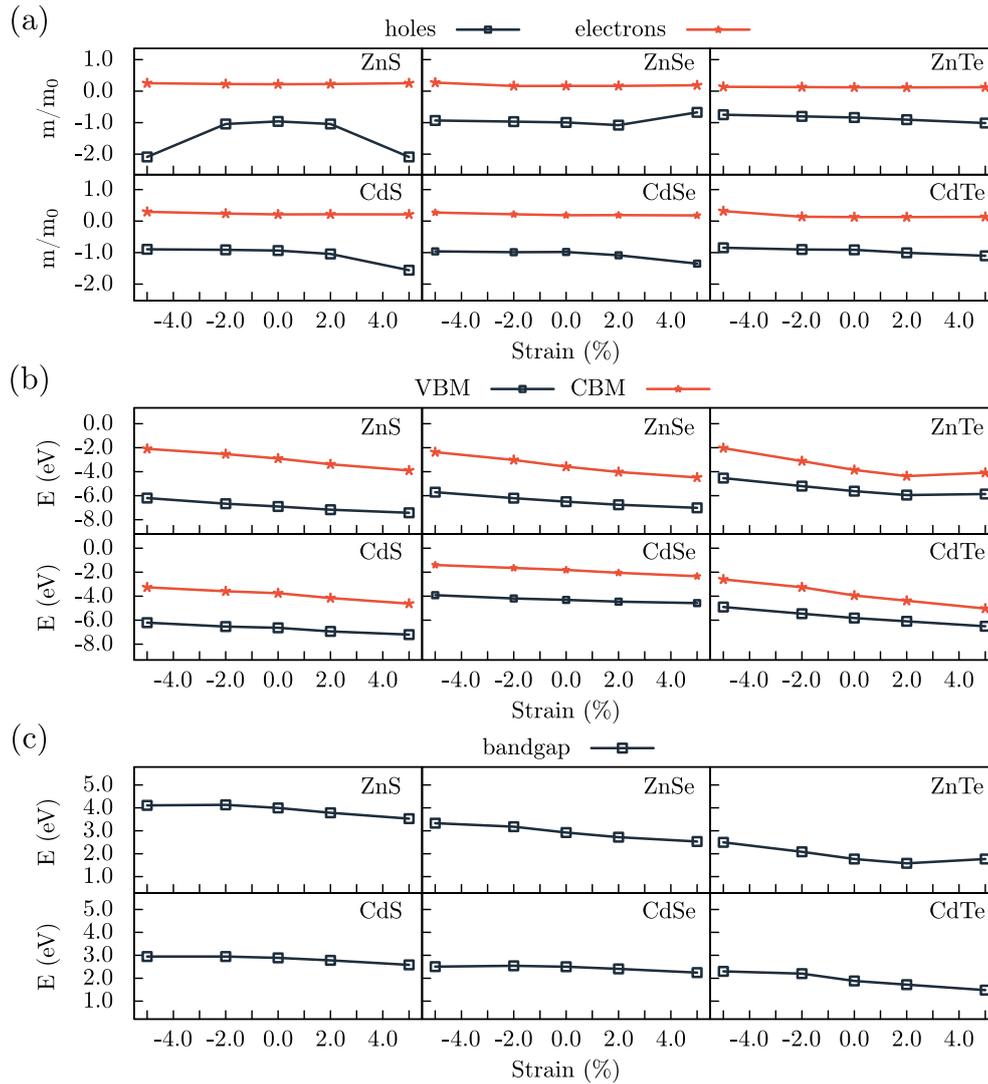


Figura 4.7: (a) Massa efetiva dos elétrons e dos buracos. (b) Topo da banda de valência (VBM) e fundo da banda de condução (CBM) alinhados com o nível de vácuo. (c) O *gap* de energia. O gráfico diz como essas grandezas variam com aplicação de *strain* biaxial, considerando o sistema ZnX e CdX.

que indica a região de maior probabilidade de ocorrer uma absorção óptica.

Devido a geometria hexagonal desses materiais, eles apresentam isotropia, de forma que a absorção é a mesma em qualquer direção do plano xy, análogo ao que ocorre com o WX_2 e MoX_2 . Ao contrário deles podemos citar o MX ($M= Ge, Sn; X= S, Se, Te$) e o fosforeno [119, 120], como exemplos de materiais anisotrópicos.

Em todos os materiais podemos observar que quando o éxciton é levado em consideração, ocorre uma enorme mudança em todo espectro de absorção, deixando claro que efeitos excitônicos são elementares para a correta descrição das características ópticas. Além do mais, o efeito arrasta os picos de absorção pra próximo ou pra dentro do espectro visível, que com exceção do ZnS, os demais apresentam o primeiro pico dentro deste intervalo. Isso

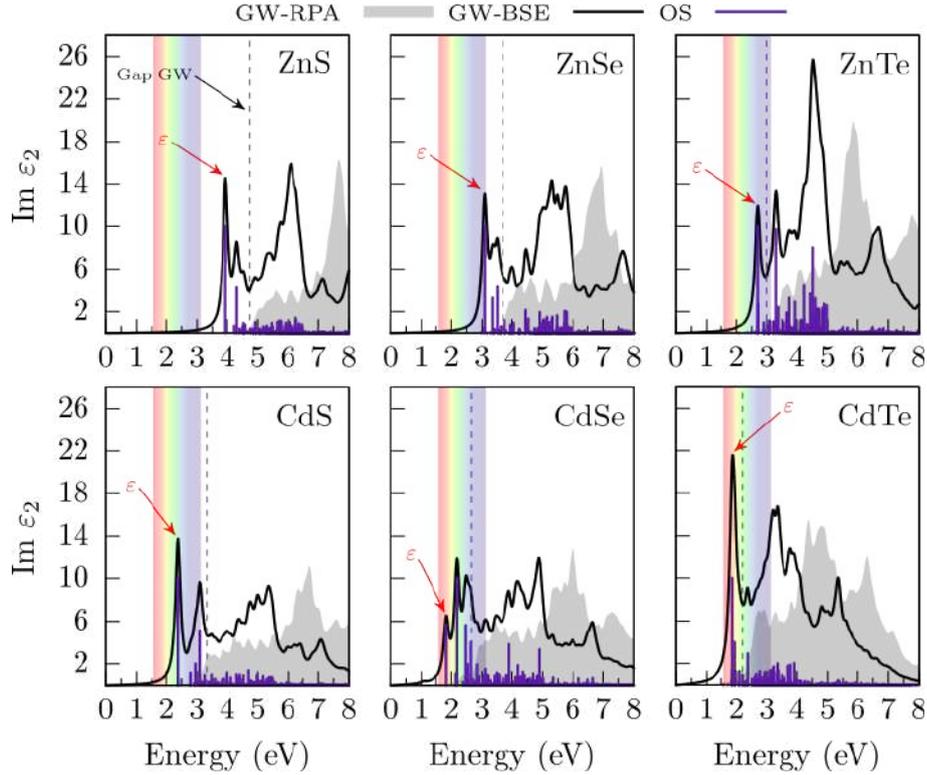


Figura 4.8: Parte imaginária da função dielétrica calculada com GW-RPA e GW-BSE para os sistemas ZnX e CdX. A linha preta tracejada indica o *gap* de energia GW, as linhas verticais roxas representam a força do oscilador e ϵ mostra o primeiro éxciton (E^{GW-BSE}).

torna tais materiais extremamente promissores nas aplicações fotocatalíticas. A tabela 4.3 mostra o *gap* GW: E^{GW-BSE} e o E^{GW-RPA} , e também a diferença entre eles (energia de blindagem excitônica). Vemos que o raio atômico do calcogênio novamente faz os *gaps* de energia diminuir, assim como a energia de blindagem. Podemos presumir que o átomo de enxofre tem maior responsabilidade pro efeito excitônico que o telúrio.

Tabela 4.3: *Gaps* de energia (GW-RPA e GW-BSE) e energias de ligação do primeiro pico excitônico para os sistemas ZnX e CdX.

Sistema	E^{GW-RPA} (eV)	E^{GW-BSE} (eV)	E_b (eV)
ZnS	4.745	3.945	0.800
ZnSe	3.683	3.089	0.594
ZnTe	2.988	2.688	0.300
CdS	3.334	2.379	0.955
CdSe	2.651	1.828	0.823
CdTe	2.202	1.866	0.336

A transição óptica ocorre no sentido vertical de Γ , ou seja, ao longo de $p_{xy} \rightarrow s$, como foi mostrado na figura 4.5.

Na sequência, escolhemos o CdS-ZnTe para analisar as propriedades ópticas, e também

sua evolução com a aplicação de *strain*. Sendo assim, a 4.9 apresenta o espectro de absorção óptica na posição de equilíbrio e com *strain* de $\pm 2\%$. Quando comparamos as energias E^{GW-BSE} de 2.55 eV com os prístinos CdS (2.38 eV) e ZnTe (2.68 eV), vemos que a bicamada possui praticamente o valor médio das duas monocamadas.

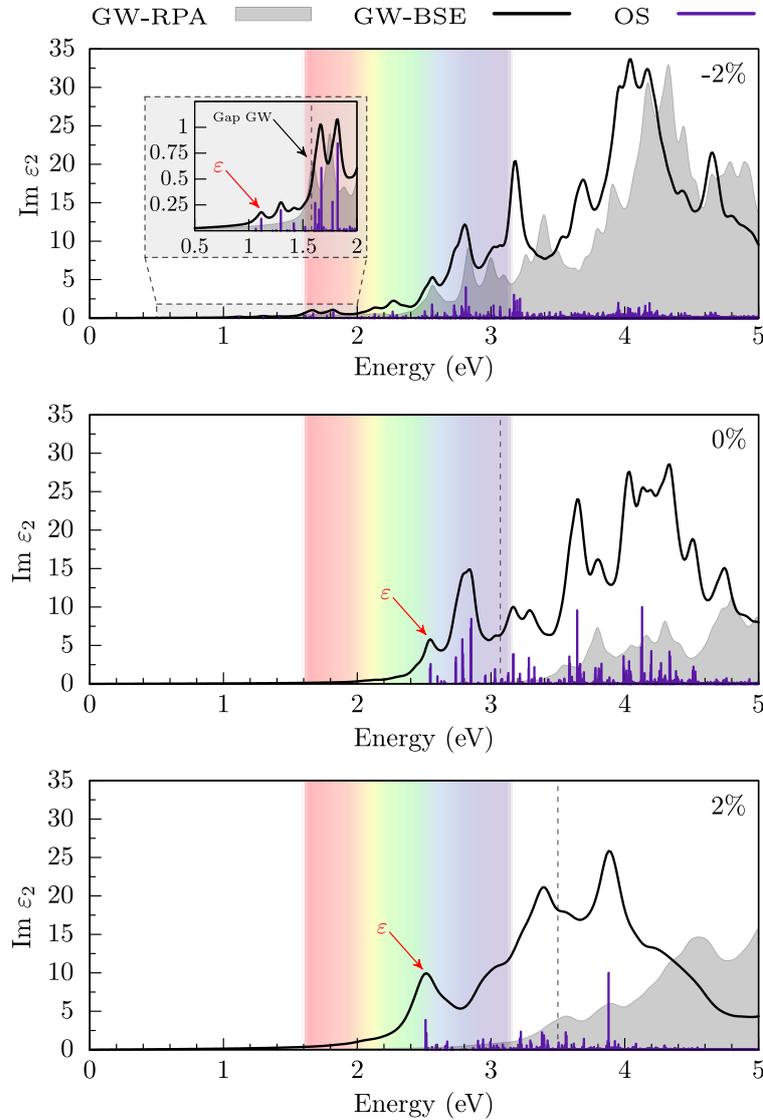


Figura 4.9: Parte imaginária da função dielétrica calculada com GW-RPA e GW-BSE para a bicamada CdS-ZnTe com 0% e $\pm 2\%$ de *strain*. A linha preta tracejada indica o *gap* de energia GW, as linhas verticais roxas representam a força do oscilador e ϵ mostra o primeiro éxciton (E^{GW-BSE}).

Quando uma compressão é aplicada, vemos a diminuição do efeito excitônico, que é notado pela maior semelhança dos espectros RPA e BSE em -2% . Essa informação é confirmada pela tabela 4.4 através da diminuição da energia de blindagem. Por outro lado, se a bicamada for submetida a *strain* de $+2\%$, ocorre um descolamento para o vermelho muito intenso e a energia de blindagem salta para 0.75 eV, tornando-o estável a temperatura

ambiente e resistente a dissociação quando submetido a campo elétrico.

Tabela 4.4: *Gaps* de energia (GW-RPA e GW-BS) e energias de ligação do primeiro pico excitônico para a bicamada de CdS-ZnTe com aplicação de $\pm 2\%$ de *strain* biaxial.

<i>Strain</i>	E^{GW-RPA} (eV)	E^{GW-BSE} (eV)	E_b (eV)
-2%	1.586	1.112	0.474
0%	3.068	2.555	0.513
2%	3.271	2.514	0.757

Ao olharmos para a estrutura de bandas projetadas da figura 4.10, vemos que ao aplicarmos *strain* em ambos os sentidos, o material apresenta redução do *gap* de energia. Além da redução, podemos notar uma característica muito interessante. Para *strains* positivos e nulo, a transição eletrônica ocorre entre orbitais da mesma camada (ZnTe), e *strains* negativos, entre camadas diferentes.

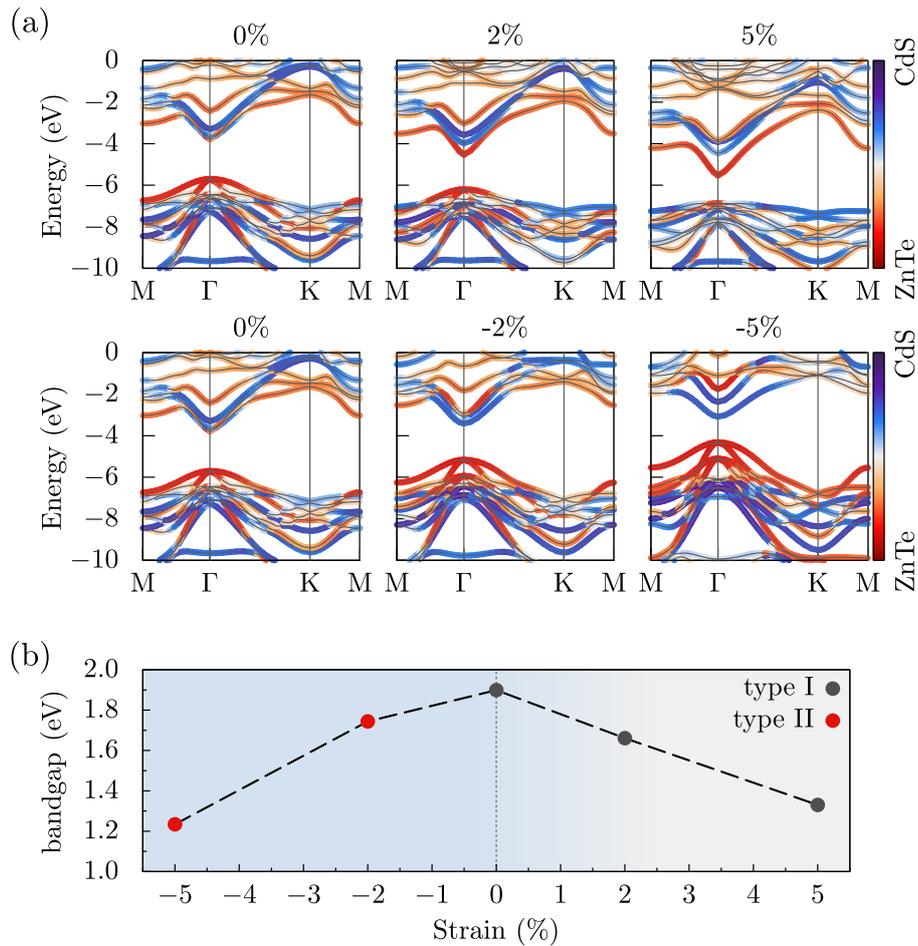


Figura 4.10: (a) Estrutura de bandas projetadas da bicamada CdS-ZnTe com aplicação de *strain* biaxial de 0%, $\pm 2\%$ e $\pm 5\%$. O gradiente de cores indica a proporção de cada camada. (b) Evolução do *gap* de energia em função do *strain* aplicado. As cores cinza e vermelho indica transições do tipo I (mesma camada) e tipo II (entre camadas) respectivamente.

Ao observarmos os éxcitons no espaço real, ou seja, o módulo quadrado da função de onda do éxciton (figura 4.11), fica elucidado o comportamento mostrado na figura 4.10. Em 2% e 0% o éxciton é localizado na camada de ZnTe, ou seja, quando o elétron é excitado no topo da camada de valência (composta por orbitais do ZnTe) ele migra para para o fundo da condução, que também é formada por orbitais da monocamada ZnTe. Porém, quando vemos *strains* abaixo de -2%, o fundo da condução passa a ser composto por orbitais CdS, conseqüentemente a energia de blindagem diminui. Com a redução da energia, o estado do éxciton se torna deslocalizado.

4.1 Conclusão

Nesse capítulo foi proposto o estudo do ZnX e do CdX que abordou desde a análise da estabilidade mecânica, térmica e estrutural, até propriedades ópticas, passando pela estrutura eletrônica e aplicação de *strain*. Todas as estruturas se mostraram estáveis e possíveis de sintetizar. A estrutura eletrônica nos mostrou que todos os materiais possuem *gap* direto e com exceção do ZnS, todos estão dentro do espectro visível. Tanto o *gap* de energia quanto as massas efetivas eletrônicas se mostraram inversamente proporcional ao parâmetro de rede. Resultados da literatura indicam que a massa efetiva de todos eles nos leva a considerá-los, junto com outras características, bons fotocatalisadores. Cálculos de *strain* mostrou que é possível alterar significativamente a configuração eletrônica como um todo. Se tratando de aplicações fotocatalíticas, ora pra melhor ora para pior. Cálculos usando a equação GW-BSE deixou claro que efeitos excitônicos são fundamentais na descrição do comportamento óptico desses sistemas. Assim como os *gaps* de energia, somente o ZnS não apresenta primeiro pico de absorção dentro do visível. Por fim, a bicamada de CdS-ZnTe, quando submetida a -2% de *strain*, passa de *gap* intracamada para intercamada, fornecendo mais uma propriedade agregadora em fotocatalise.

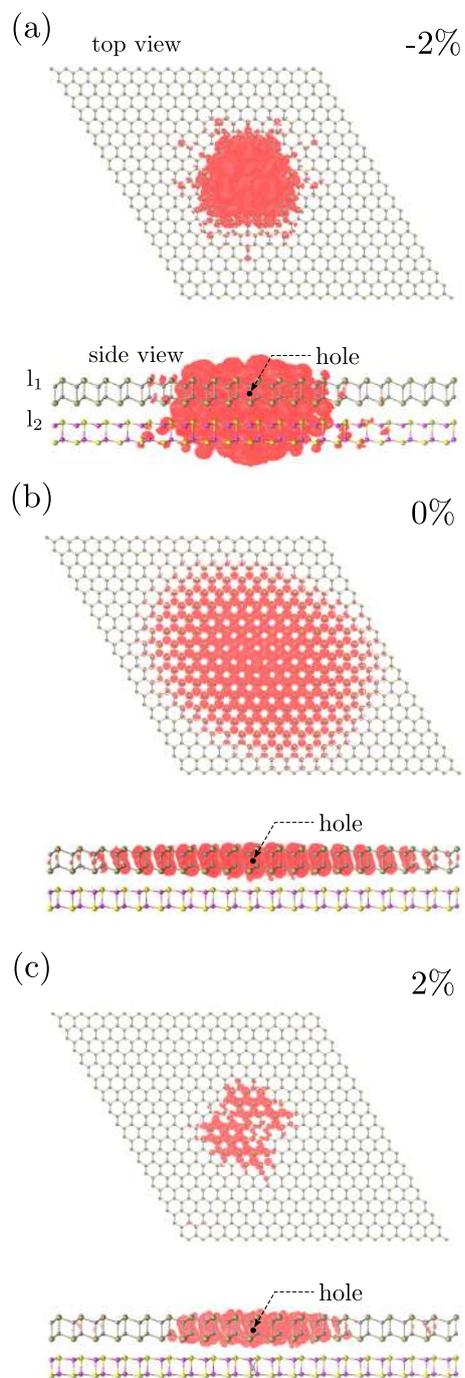


Figura 4.11: Módulo quadrado da função de onda do éxciton para a bicamada CdS-ZnTe calculada usando GW-BSE e com *strain* biaxial aplicado de 0% e $\pm 2\%$.

Considerações Finais

A tese propôs estudar de maneira *ab initio* os sistemas WX_2 , WXY , ZnX e CdX ($X, Y = S, Se, Te$). Tais materiais têm sido reportado na literatura como promissores fotocatalisadores, e são uma alternativa na produção de energia limpa e renovável. Entre eles, o WX_2 é vastamente estudado tanto experimentalmente quanto do ponto de vista teórico, já os demais ainda não foram sintetizados na forma 2D. O estudo inicialmente demonstrou a estabilidade dos materiais não sintetizados, e posteriormente foi feita a caracterização eletrônica de maneira global. Munido dessas informações, foi possível ir adiante e realizar empilhamento, aplicação de campo elétrico e *strain* na tentativa de controlar e modelar as propriedades optoeletrônicas. Os resultados obtidos demonstram que isso é possível e contribuiu com a literatura científica ajudando a entender o comportamento desses materiais, dando um direcionamento rumo a materiais que possam servir de fotocatalise na produção de hidrogênio, e até mesmo outras aplicações optoeletrônicas.

Apêndice A

Potenciais de Troca e Correlação

A partir do momento em que as equações de Kohn-Sham foram estabelecidas, além da rota pra resolvê-las, pesquisadores buscaram desenvolver maneiras cada vez mais precisas para tratar o termo de troca e correlação. Esse termo merece atenção especial pois é onde está contido o que foi deixado pra trás no desenvolvimento das equações de KS. Está incluso a interação elétron-elétron e efeitos quânticos. Esse apêndice destina-se a expor alguns dos métodos mais tradicionais na literatura e que proporcionam resultados muito satisfatórios. A aproximação LDA e GGA são as mais famosas e que causaram maior impacto com suas publicações. Já o HSE06 foi escolhido devido a acurácia e por ter sido utilizada em boa parte dos cálculos deste trabalho.

A.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A primeira a ser vista é a aproximação LDA, do inglês *Local Density Approximation*. Ela, que pode ser considerada a mais simples, foi elaborada inicialmente por Ceperley e Alder em 1980 [69], e completada Perdew e Zunger em 1981 [121]. O primeiro trabalho tratou de descrever a energia de troca e correlação de um gás de elétrons, que é amplamente abordado nos livros de estado sólido. O segundo tratou de adaptar o modelo do gás de elétrons dentro do contexto da DFT. O modelo do gás de elétrons é conveniente pois também leva em conta o potencial nuclear como sendo constante e possui solução exata para o termo de troca, e através de técnicas numéricas se obtém a correlação também.

O modelo do gás de elétrons leva em conta que os elétrons estão confinados em uma caixa de volume V , no qual as partículas estão submetidas a um potencial constante (que

pode ser zero por conveniência) e os elétrons não interagem entre si. Sendo assim, os auto-estados e autovalores de energia são dados pelas equações de partículas livres:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad \text{e} \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{|\mathbf{k}|^2}{2}. \quad (\text{A.1})$$

Essa solução representa ondas estacionárias que dependem do vetor de onda k . A energia de Fermi é definida como a energia do estado ocupado mais alto. Assim sendo, o autovalor de energia será dado por $\epsilon_F = k_F^2/2$. Um ponto interessante é que todas as propriedades físicas de um gás de elétrons só depende de um único parâmetro, que é a densidade eletrônica. Com algumas manipulações se determina então, o vetor de Fermi, que é associado ao estado ocupado mais alto:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{A.2})$$

A energia de troca de um gás de elétrons homogêneo e sem momento magnético é calculada através da expressão a seguir [122].

$$E_X = - \sum_{i,j} \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}')\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (\text{A.3})$$

onde os índices i e j varrem todos os elétrons nos estados ocupados, e V representa o volume da caixa. Após algumas considerações e particularidades levadas em conta, se obtém a energia de troca:

$$E_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} V. \quad (\text{A.4})$$

Essa é a energia de troca do gás de elétrons. Diferente dela, a energia de correlação não possibilita a obtenção de uma solução analítica, todavia em 1980, Ceperley e Alder propuseram a solução dela partindo da equação de Schrödinger de muitos corpos e posteriormente, resolvendo de maneira numérica [69]. A partir da solução numérica, Perdew e Zunger, no ano seguinte, parametrizaram ela e estabeleceram a expressão para a energia de correlação [121]:

$$E_C = nV \cdot \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0480 + 0.002r_s \ln r_s - 0.0116r_s & \text{se } r_s < 1 \\ \frac{-0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s} & \text{se } r_s \geq 1. \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Foi incluída nessa solução, o raio de Wigner-Seitz r_s . Por definição, ela representa o raio

médio de um esfera ocupada por cada elétron:

$$\frac{V}{N} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n}. \quad (\text{A.6})$$

O trabalho mostrou também que as energias de troca e a de correlação possuem mesma ordem de grandeza que a energia cinética, sendo assim, não podem ser negligenciadas.

Mesmo o comportamento de um gás de elétrons sendo consideravelmente diferente de um sistema real, o modelo supõe que a densidade eletrônica de um sistema real seja homogênea, assim como o gás de elétrons. Com isso, se afirma que qualquer variação na posição \mathbf{r} resulta em uma variação em $n(\mathbf{r})$, e que elas estão relacionadas na seguinte forma:

$$dE_{xc} = \frac{E_{xc}^{HEG}[n(\mathbf{r})]}{V} d\mathbf{r}, \quad (\text{A.7})$$

em que a sigla HEG significa *homogeneous electron gas* (gás de elétrons homogêneo), e E_{xc}^{HEG} é a energia de troca mais a correlação do gás de elétrons.

Através dela, depois de uma integração sobre todo o volume, se obtém a energia de troca e correlação para um material real:

$$E_{xc} = \int_V dE_{xc} = \int_V \frac{E_{xc}^{HEG}[n(\mathbf{r})]}{V} d\mathbf{r}, \quad (\text{A.8})$$

Se buscamos somente pela energia de troca, que é relativamente mais simples que a correlação, temos:

$$E_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_V n^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.9})$$

Esse resultado apresenta de maneira muito superficial o que é a Aproximação da Densidade Local, que é um funcional de grande importância histórica, e que é usado vastamente até hoje, ou usado de ponto de partida para se obter funcionais mais sofisticados.

A.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

O segundo funcional que será abordado é o GGA, do inglês *generalized gradient approximation*, elaborado por Perdew e Wang Yue [123]. Enquanto o LDA só leva em consideração a densidade no ponto \mathbf{r} , e que ela é homogênea, o GGA trata de adicionar mais elementos a essa aproximação, mas mantendo o que foi estabelecido. Aproximando de sistemas reais, que não são homogêneos, a taxa de variação nas proximidades de \mathbf{r} também é muito rele-

vante. A essência do funcional GGA é levar em consideração as características discutidas na aproximação LDA, junto com as informações da taxa de variação da densidade, que matematicamente, é representada por um gradiente. As primeiras tentativas de incluir esse efeito no modelo, foram chamadas de *aproximação da expansão do gradiente* (GEA), e baseia-se em incluir contribuições do gradiente na forma $|\nabla n(\mathbf{r})|$, $|\nabla n(\mathbf{r})|^2$ e $\nabla^2 n(\mathbf{r})$ no termo de energia da LDA. Para generalizar, a energia de troca e correlação na Aproximação da Densidade Local pode ser escrita como:

$$E_{xc} = E_x + E_c = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) (\epsilon_x[n(\mathbf{r})] - \epsilon_c[n(\mathbf{r})]) \quad (\text{A.10})$$

Aplicando o conceito da GGA, ou seja, incluindo termos contendo gradientes, dentro da energia de troca e correlação, a equação A.10 se torna:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc} [n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]. \quad (\text{A.11})$$

Essa é a essência do funcional GGA. Ela abre espaço para escolha de como será a forma da função. Isso fez com que surgisse na literatura diversas propostas que diferem na escolha de $\epsilon[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]$. Um dos mais utilizados atualmente em física do estado sólido é o método elaborado por Perdew, Burke e Ernzerhof [78], chamado de GGA-PBE, e na química é o método B3LYP-GGA elaborado por Lee, Yang e Parr [124]. O funcional GGA trouxe melhora significativa na precisão dos cálculos, principalmente quando se trata de *gap* de energia dos semicondutores, além de outras grandezas.

A.3 Funcional Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)

Por fim, essa sessão tratará de um funcional que se destaca pela sua alta precisão, em todos os aspectos da Teoria do Funcional da Densidade, e que possui uma certa limitação devido ao custo computacional. Mesmo que os funcionais LDA e GGA apresentem bons resultados, ainda deixam a desejar quando se busca determinadas grandezas físicas, como por exemplo, o *gap* de energia (que também é associado a transições ópticas), dissociação molecular, sistemas fortemente correlacionados, parâmetros de rede, entre outros.

Com o objetivo de suprir essa deficiência, foram desenvolvidos os funcionais híbridos. Em 2003, foi proposto o funcional HSE por Heyd, Scuseria e Ernzerhof, no qual foi batizado com as iniciais dos três nomes [125]. Esse funcional tem como objetivo misturar o funcional

GGA com uma parte exata (assim como nas equações de Hartree-Fock). Essa mistura, como proposto, deve ocorrer apenas para interações de curto alcance, e o tamanho do alcance e o peso da exatidão precisam ser determinados. Posteriormente, em 2006, foi elaborado uma nova versão, pelos mesmos autores, que foi nomeada de HSE06, onde os parâmetros foram otimizados para fornecer resultados ainda mais precisos [126], e melhor custo computacional. Matematicamente, a proposta de misturar uma parte exata com a aproximação GGA é dada por:

$$E_{xc}^{HSE} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_x^{GGA,SR}(\omega) + E_x^{GGA,LR}(\omega) + E_c^{GGA}, \quad (\text{A.12})$$

em que as siglas SR e LR significam *short range* (curto alcance) e *long range* (longo alcance) respectivamente. Assim, a correção exata irá atuar apenas no termo de troca e para interações de curto alcance. O parâmetro a é chamado de parâmetro de mistura, e determina a percentagem que exatidão que será incluída no termo E_{xc}^{HSE} . Valores típicos encontrados na literatura é de 0.25. Já a variável ω é o parâmetro que controla alcance, e possui valores próximos de 0.2 bohr^{-1} .

Apêndice B

Pseudopotenciais

Se tratando da Teoria do Funcional da Densidade, é necessário separar os elétrons que estão próximos do núcleo dos elétrons de valência (que participam das ligações químicas), no qual somente os de valência serão incluídos diretamente nas simulações. Isso pode ser realizado utilizando os pseudopotenciais, que será abordado nesse apêndice.

Para exemplificar, considere a função de onda de um átomo de silício, como pode ser visto na figura B.1. Esse átomo se encontra isolado, dentro de uma estrutura do tipo diamante. Nela consta os estados chamados de *core* $1s$, $2s$ e $2p$, que estão fortemente ligados ao núcleo, e os estados de valência $3s$ e $3p$. Quando é considerado a densidade de carga, separando os estados nucleares dos estados de valência (figura a direita), fica claro que os elétrons contidos nos estados nucleares se encontram fortemente ligados ao núcleo, e os elétrons de valência mais distantes do núcleo, no qual participam das ligações químicas. Interessante notar que a linha tracejada indica a ligação entre dois átomos de silício dentro da rede (aproximadamente 4.4\AA), e o pico de densidade eletrônica da valência está localizada próximo de 1.8\AA , que indica quase a metade da distância entre dois átomos.

O comportamento da densidade eletrônica, que é mostrado na figura B.1, sugere que os átomos de valência são mais sensíveis a mudanças causados por fatores externos ou por modificações na própria rede que os átomos associados ao núcleo. Portanto, em boa aproximação, pode-se afirmar que somente os elétrons de valência irão participar das ligações químicas e em suas modificações, e os elétrons próximos do núcleo ficam inertes.

Ao levar em conta essa hipótese, que é a essência de um pseudopotencial, a solução das equações de KS terá uma enorme redução. Um átomo de tungstênio por exemplo, que possui 74 elétrons, quando considerado somente a valência, apenas 6 elétrons irá entrar no

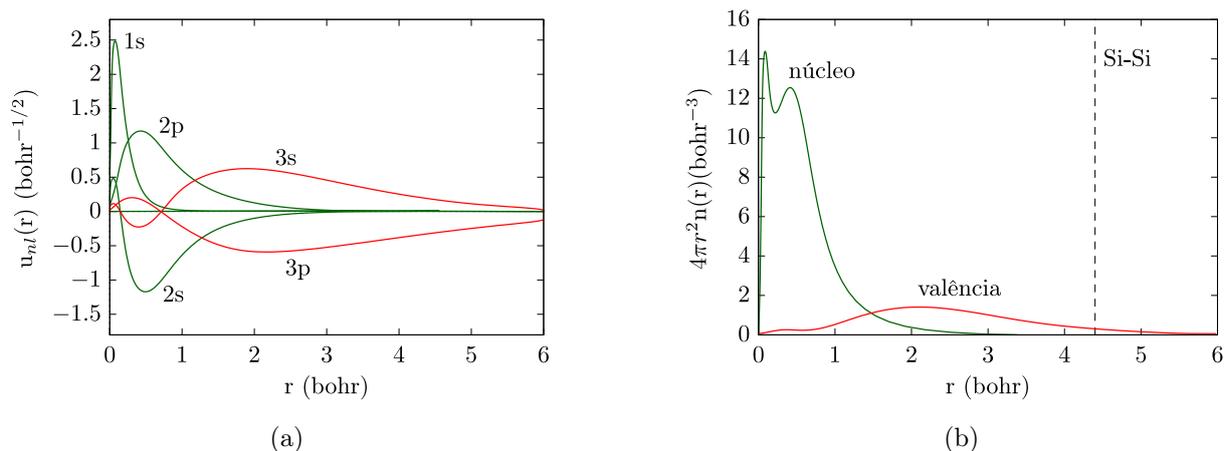


Figura B.1: Ao lado esquerdo da figura se encontra a componente radial da função de onda $u_{nl}(\mathbf{r})$, que contém os estados eletrônicos $1s$, $2s$ e $2p$ (nucleares), e os estados $3s$ e $3p$ (valência). Elas foram calculadas para um átomo de silício isolado, que está inserido em uma rede do tipo diamante. A direita se encontra a componente radial da densidade eletrônica, em que foi apresentada separando os estados nucleares dos de valência. A linha tracejada representa a distância de ligação entre dois silícios.

cálculo.

Uma questão de grande importância é: quais elétrons podem ser considerados de valência e quais os nucleares? De maneira geral, a valência corresponde a camada mais externa do átomo na tabela periódica. No caso do tungstênio citado acima, a escolha seria $6s^25d^4$. Vale ressaltar que isso não é uma regra. Pode ocorrer em alguns tipos de átomos, assim como o bismuto, a necessidade de acrescentar alguns estados a mais além da camada mais externa. Além do mais, isso pode variar dependendo da precisão que se deseja alcançar.

Feito a escolha da valência, é necessário decidir como os elétrons nucleares irão se comportar, já que não é possível simplesmente desconsiderar. Como visto na figura B.1 alguns estados como $2s$ e $3s$ mudam de sinal em determinados pontos e isso pode apresentar problemas. Porém, se a função for simplesmente substituída por outra de comportamento suave, pode ser muito difícil descrevê-la utilizando um conjunto de ondas planas. A figura B.2 mostra o estado $3s$ do átomo de silício e como o pseudopotencial deve se comportar em boa aproximação.

Para contornar o problema do comportamento da função de onda dos elétrons nucleares em r próximos de zero, é possível seguir alguns passos. É necessário encontrar uma função sem nós e suave realizando o algoritmo a seguir:

- Calcular a função de onda através das equações de KS, considerando todos os elétrons (linha verde da figura B.2);

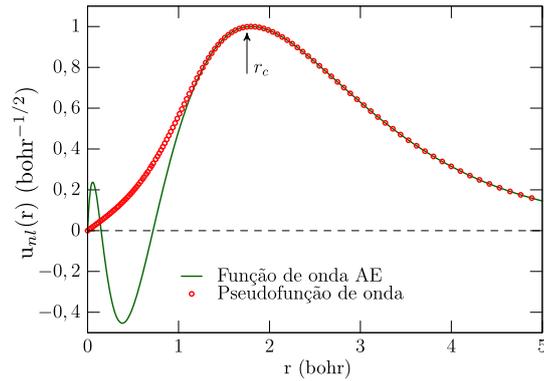


Figura B.2: A figura apresenta a função de onda radial para um átomo de silício, contendo somente o estado $3s$, no qual o núcleo do átomo se encontra em $r = 0$. A curva em verde foi obtida de um cálculo que considerou todos os elétrons. Já em círculos vermelhos, a curva foi obtida levando em conta apenas os elétrons de valência (pseudopotencial). É possível ver também, aproximadamente em 1.8\AA o ponto r_c denominado raio de corte.

- Decidir um raio de corte r_c que representará a divisão entre a parte da função de onda que será modificada da parte não modificada;
- Na região que atuará a modificação, a função de onda *all electrons* será substituída por uma função sem nós e com comportamento suave (um polinômio por exemplo);
- A função escolhida deve conter a mesma densidade eletrônica que a função de onda *all electrons*, na região $0 < r < r_c$ e as funções devem ser iguais no ponto $r = r_c$, assim como suas derivadas.

O resultado desses passos é representado em círculos vermelhos (figura B.2), e recebe o nome de pseudopotencial. Existem inúmeros bancos de dados facilmente encontrados na internet que contém pseudopotenciais, gerados de diversas formas possíveis, diferentes interações de troca e correlação e contendo as particularidades de cada átomo. Para a realização deste trabalho, foi utilizado pseudopotenciais fornecidos pelo código VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [81,82].

Como existem muitos pseudopotenciais disponíveis, deparamo-nos com uma dúvida: qual o pseudopotencial mais adequado? Existem trabalhos na literatura que se dedicam a nos direcionar para direção certa. Um trabalho muito relevante que tratou de trazer algumas dessas respostas é o intitulado *Reproducibility in density functional theory calculations of solids* que mostra como cada parâmetro influencia na precisão que deseja-se alcançar [127].

Apêndice C

Espaço Recíproco e Zona de Brillouin

Esta sessão irá tratar muito brevemente sobre rede direta, rede recíproca e Zona de Brillouin, que são pontos fundamentais na descrição de sólidos cristalinos e também na visualização dos resultados da estrutura eletrônica.

O espaço recíproco é uma ferramenta muito poderosa para o estudo de materiais, pois muitos deles, em boa aproximação, podem ser considerados cristais perfeitos, e os átomos constituintes são arranjados através da repetição de pequenos padrões.

A menor parte de um cristal, no qual a partir dela o material todo pode ser construído, é chamada de célula primitiva unitária. Ela pode ser generalizada como um paralelepípedo de arestas \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . Assim o espaço todo pode ser descrito através do vetor da rede direta:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (\text{C.1})$$

em que n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros. Com isso, o volume da célula unitária pode ser encontrado com o triplo produto vetorial:

$$\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|. \quad (\text{C.2})$$

Para encontrar a solução das equações de Kohn-Sham, é necessário trabalhar na rede recíproca, assim como foi visto na sessão sobre ondas planas (1.3.1). Então o primeiro passo é definir o vetor da rede recíproca, que ao invés de possuir os vetores de base da rede direta \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , converte-se em \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 . As duas bases estão relacionados da seguinte forma:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad (\text{C.3})$$

Em que os índices 1, 2 e 3 podem ser permutados de maneira cíclica.

Por conseguinte, vetor da rede recíproca, que descreve todo o cristal nessa mudança de espaço é:

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3. \quad (\text{C.4})$$

Onde m_1 , m_2 e m_3 são números inteiros. O vetor da rede direta possui unidade de comprimento e o da rede recíproca de inverso do comprimento. Um exemplo muito clássico da literatura pode ser visto na figura C.1, que é a estrutura atômica do grafeno. Nela, ao lado esquerdo é possível ver os vetores da rede direta e a célula unitária em amarelo. Fica fácil perceber que ao fazer repetições da célula ao longo do eixo x e y (vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2), é possível gerar toda a rede cristalina. Já ao lado direito, consta a rede recíproca correspondente do grafeno. Sobre ela, encontra-se também os vetores da rede recíproca \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , e um hexágono em azul representando a Zona de Brillouin.

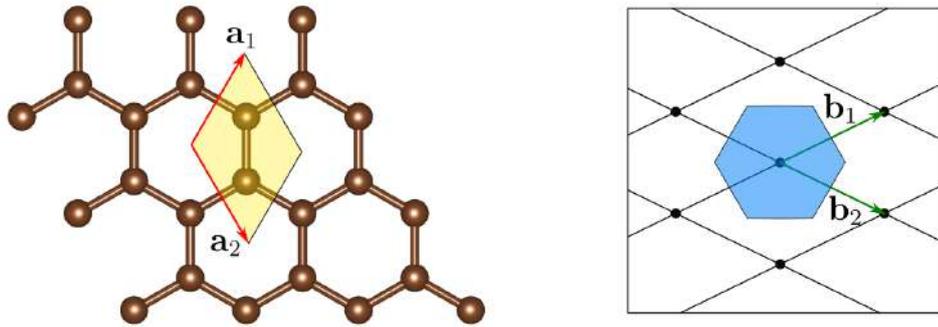


Figura C.1: Ao lado esquerdo, é apresentado a rede cristalina do grafeno, que consiste em dois átomos por célula unitária (área amarela), e os seus vetores da rede direta \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Já ao lado direito, consta a rede recíproca do grafeno, assim como os vetores da rede recíproca \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 . O hexágono azul representa a Zona de Brillouin.

A Zona de Brillouin é construída traçando todos os possíveis vetores \mathbf{G} , e em seguida as mediatrizes desses vetores. Com isso é selecionada a área mais próxima da origem. A Zona de Brillouin é definida também como sendo a célula de Wigner-Seitz¹ na rede recíproca. No caso da figura, foi considerado as mediatrizes dos vetores $\pm\mathbf{b}_1$, $\pm\mathbf{b}_2$ e $\pm(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)$.

Com as definições de rede direta e recíproca, se estabelece a relação:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (\text{C.5})$$

¹A célula de Wigner-Seitz é um objeto geométrico obtido da rede direta, que é construído da mesma maneira citada acima, para encontrar a Zona de Brillouin. Encontrar a Zona de Brillouin é equivalente a encontrar a célula de Wigner-Seitz na rede direta, e fazer a mudança para o espaço recíproco.

com δ_{ij} sendo o delta de Kronecker. Essa relação indica que o conjunto de vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} formam um espaço vetorial dual. A partir da relação C.5, emerge uma propriedade muito importante, e que apresenta uma conexão entre a rede real e a rede recíproca, que é: $\exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) = 1$.

Para um sólido cristalino, qualquer função de onda de Kohn-Sham pode ser escrita como o produto de uma onda plana com uma função periódica, que continuará sendo solução.

$$\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (\text{C.6})$$

Essas propriedades podem provar que os autovalores de energia correspondentes aos vetores \mathbf{k} são equivalentes para $\mathbf{k} + \mathbf{G}$, o que indica que a energia também respeita a periodicidade dentro da rede recíproca. Esse fato, permite a escolha de uma pequena porção de toda a rede, para se analisar o comportamento das bandas de energia, e essa pequena porção contém informações que representam o todo. A escolha mais sábia é a Zona de Brillouin, devido a simetria do problema.

Definida a ZB, é possível analisar a estrutura de bandas, que é uma ferramenta muito poderosa, pois permite analisar como a estrutura eletrônica está disposta, mesmo olhando para uma região simplificada. Como a ZB possui no geral 3 dimensões, para representar a energia em função do espaço em um gráfico, seriam necessário 4 dimensões, que significa representá-las através de curvas de níveis. No entanto, é possível escolher um conjunto de vetores \mathbf{k} , que percorre um caminho específico, passando pelos pontos de alta simetria da célula, tornando possível a visualização em um gráfico bidimensional, já que a parte espacial se compacta em apenas uma dimensão. Essa escolha pode ser realizada, pois percorrendo o caminho unidimensional escolhido, será encontrado as informações mais relevantes do material todo.

Para elucidar esse conceito, a estrutura de bandas do grafeno é exibida na figura C.2. Como ele é um material bidimensional, a energia pode ser escrita em função das duas coordenadas espaciais, num mapa 3D. Pode ser visto também a estrutura de bandas na forma usual (gráfico bidimensional) e a Zona de Brillouin com os pontos de alta simetria da rede hexagonal do grafeno.

Em outras palavras, a estrutura de bandas de um cristal contém as energias $\epsilon_i(\mathbf{k})$ encontradas nas equações de KS, onde o vetor \mathbf{k} identifica um ponto na Zona de Brillouin. A dificuldade de visualizar e entender a estrutura de bandas está no fato de ela conter muita informação, justificando a escolha da área e segmentos de retas mais simétricos, que, a partir

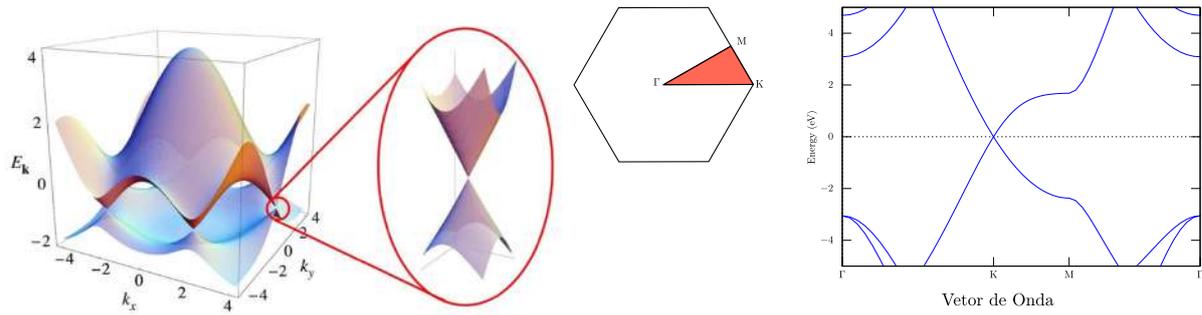


Figura C.2: Esta figura foi retirada e adaptada da referência [6]. Nela, é exposto a esquerda, a estrutura de bandas do grafeno na forma tridimensional, que mostra como a energia dos estados eletrônicos estão dispostas espacialmente, e dentro de toda a Zona de Brillouin. Ao lado direito é apresentado a forma mais usual de representar a estrutura de bandas, que é através de um recorte do gráfico da representação tridimensional, de um ponto de alta simetria a outro (figura do centro).

de operações de simetria, toda a rede pode ser representada.

Apêndice D

Estrutura de Bandas

Quando se está interessado em analisar a disposição da energia eletrônica, assim como sua dinâmica, é necessário olhar para a estrutura de bandas. Com isso o objetivo dessa sessão é trazer uma rápida abordagem sobre esse assunto. Todo o desenvolvimento leva em conta que a temperatura do sistema é $T = 0$ e que os núcleos estão fixos.

Para entender o significado das estruturas de bandas, é necessário primeiramente entender o significado das funções de onda e os autovalores de energias obtidos nas equações de Kohn-Sham (1.51-1.56). É possível atribuir um significado aproximado para elas, mas rigorosamente falando, ambas não possui significado, não passando de uma ferramenta matemática que conecta a densidade eletrônica "tentativa" da densidade eletrônica final. Segundo as equações de KS, somente a energia total E e a densidade eletrônica possuem valores que representam o real.

Contudo, os autoestados e autovalores de KS serve de ponto de partida para que, a partir deles, se determine grandezas mensuráveis. Para executar essa ideia, é possível juntar as equações 1.47 e 1.56, que irá resultar em:

$$E = \sum_i f_i \epsilon_i - \left[E_H + \int d\mathbf{r} V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - E_{xc} \right], \quad (\text{D.1})$$

onde $f_i = 1$ para estados ocupados e 0 para estados desocupados. O primeiro termo do lado direito soma todas as energias dos estados ocupados de Kohn-Sham, e é chamado de energia de estrutura de bandas. O segundo termo que está entre colchetes, está presente para evitar dupla contagem.

Agora, uma derivada parcial da energia em função da variável f_i resulta em:

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \epsilon_i. \quad (\text{D.2})$$

Essa expressão traz uma informação importante. Ela conecta os autovalores de energia dos elétrons com a energia total, quando uma mudança no número de elétrons é efetuada (adicionado, excitado para outro nível ou removido). Supondo que um sistema tenha N elétrons (possuindo energia E_N) e queremos saber quanto muda na energia total se um elétron é adicionado em um orbital desocupado, ($E_{N+1,i}$). Essa resposta é dada pela integral a seguir:

$$E_{N+1,i} - E_N = \int_0^1 df_i \frac{\partial E}{\partial f_i} = \int_0^1 df_i \epsilon_i \quad (\text{D.3})$$

Sendo rigoroso matematicamente, se houver uma modificação no número de ocupação f_i haverá também uma modificação em ϵ_i . Esse fato modifica todo o espectro de autovalores. No entanto, como os sistemas possuem uma quantidade enorme de elétrons, se tratando dos sólidos por exemplo, a alteração do número de elétrons não afeta praticamente nada a densidade eletrônica. Então pode ser considerado que os autovalores de energia ϵ_i são independentes da ocupação f_i . Com isso, a integral resultará em:

$$E_{N+1,i} - E_N \simeq \epsilon_i. \quad (\text{D.4})$$

Esse resultado diz que, quando um elétron é adicionado em um sólido a energia é acrescida de aproximadamente um autovalor de energia do elétron correspondente. Isso significa que, cada elétron carrega uma energia correspondente a energia do autovalor do Kohn-Sham que ele ocupa.

Estabelecido um significado, ainda que aproximado, dos autovalores fornecidos pelas equações de KS, resta conduzir esse resultado para os sistemas cristalinos, e chegar nas estruturas de bandas como abordada nos livros textos de estado sólido.

Como foi visto na sessão 1.3.1, é possível reescrever as equações de Kohn-Sham para um cristal periódico, por intermédio do teorema de Bloch. Usando a equação 1.51 e aplicando-a em C.6, obtemos o seguinte resultado:

$$\left[-\frac{1}{2}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V_{tot}(\mathbf{r}) \right] u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{D.5})$$

Nessa nova versão da equação de KS, só é necessário encontrar a solução da parte periódica

da função de onda, não aparecendo o termo exponencial. Essa modificação é equivalente a usar o hamiltoniano a seguir.

$$\hat{H}_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V_{tot}. \quad (\text{D.6})$$

Como o cristal é constituído de repetições de um poliedro (célula unitária), a normalização da função de onda é dado pela integral:

$$\int_{UC} |u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1. \quad (\text{D.7})$$

A sigla UC diz respeito a *unit cell*. Isso significa que em cada célula unitária haverá apenas um único elétron. Assim, a equação D.6, necessita da solução somente dentro da célula unitária e o restante pode ser obtido aplicando as condições de contorno periódicas.

Agora, com a solução $u_{i\mathbf{k}}$ para um cristal periódico, também pode-se determinar a densidade eletrônica. Para isso é utilizado a equação 1.56, juntamente com $u_{i\mathbf{k}}$:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \int_{BZ} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} f_{i\mathbf{k}} |u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{D.8})$$

A integral varre todo o volume da Zona de Brillouin (BZ).

O mesmo procedimento pode ser usado na equação D.1 para obter a energia dentro de uma rede cristalina:

$$E = \sum_i \int_{BZ} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} f_{i\mathbf{k}} \epsilon_{i\mathbf{k}} - \left[E_H + \int d\mathbf{r} V_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) - E_{xc} \right], \quad (\text{D.9})$$

e agora, as quantidades se referem a uma única célula unitária. Os termos entre parênteses podem ser obtidos a partir da densidade eletrônica, e assim o estado fundamental pode ser determinado. Para isso, é necessário escolher o número adequado para a ocupação, e ela deve satisfazer o número de elétrons por célula unitária estabelecido por:

$$N = \int_{UC} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{BZ} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} \sum_i f_{i\mathbf{k}}. \quad (\text{D.10})$$

O método autoconsistente que foi apresentado na figura 1.1 pode ser resolvido da mesma maneira, porém, implementado a célula unitária periódica, as funções de onda de KS será obtida através da equação D.5 e a densidade eletrônica pela equação D.8.

Munido dessas informações, se determina a estrutura de bandas do material. Isso é

realizado inicialmente obtendo a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ de maneira autoconsistente como descrito anteriormente, e será conhecido também o potencial $V_{tot}(\mathbf{r})$. Com isso, a equação D.6 pode ser resolvida varrendo todos os possíveis vetores de onda \mathbf{k} dentro da zona de Brillouin e conseqüentemente se obtém as autoenergias $\epsilon_{i\mathbf{k}}$. Sabendo as autofunções e autovalores de energia de todos os elétrons, usa-se a equação D.9 junto com um conjunto de vetores \mathbf{k} para gerar a estrutura de bandas. O conjunto de vetores \mathbf{k} no geral é escolhido usando os pontos de alta simetria da rede cristalina, como pode ser observado na figura C.2. O resultado é um gráfico de energia em função do vetor de onda, onde cada linha contém a informação de um autoestado, dentro da zona de Brillouin,

D.1 *Gap* de Energia

Quando se busca estudar sistemas isolantes ou semicondutores, nos deparamos com um problema dentro da Teoria do Funcional da Densidade que é a subestimação do *gap* de energia, que é um parâmetro de grande importância, pois tem relação direta com a função dielétrica e com as propriedades ópticas. Ao utilizar funcionais do tipo LDA e GGA, esse erro costuma girar em torno de 40% quando comparado com resultados experimentais. Esse problema continua sendo um tema muito abordado em pesquisas atuais. Essa sessão irá mostrar a causa desse problema e as possíveis formas de contorná-la.

Inicialmente, se define o *gap* de energia, que nada mais é que a diferença de energia entre o estado ocupado mais alto e o estado desocupado mais baixo:

$$E_g^{KS} = \epsilon_{CBM} - \epsilon_{VBM}. \quad (D.11)$$

A sigla KS nesse caso se refere a energia que fora obtida através das equações de Kohn-Sham. É conveniente escrever as autoenergias ϵ_{CBM} e ϵ_{VBM} em função da energia total E . Como foi dito anteriormente, quando se adiciona (remove) um elétron ocorre a soma (subtração) de um autovalor de Kohn-Sham. Então se estabelece as duas relações matemáticas:

$$E_{N+1} \simeq E_N + \epsilon_{CBM}, \quad (D.12)$$

$$E_{N-1} \simeq E_N - \epsilon_{VBM}. \quad (D.13)$$

Note que aparece o símbolo \simeq pois foi utilizado a aproximação estabelecida na equação D.4.

Por conseguinte, juntando as equações D.11-D.13, obtém-se:

$$E_g^{KS} \simeq (E_{N-1} - E_N) - (E_N - E_{N+1}). \quad (\text{D.14})$$

Essa expressão é muito interessante, pois do lado direito, os dois termos possuem significado muito relevante. O primeiro deles nada mais é que a função trabalho do sistema, ou seja, a energia necessária para remover um elétron. O segundo termo representa a afinidade eletrônica, que é conhecido na química como a energia liberada por um átomo quando ele recebe um elétron. Para se entender a origem do erro, deve-se olhar para o que é realmente medido experimentalmente. Isso é representado pela equação:

$$E_g^{qp} = (E_{N-1} - E_N) - (E_N - E_{N+1}). \quad (\text{D.15})$$

A sigla qp significa *quasiparticle gap*. A diferença ocorre, pois a equação D.15 traz uma relação exata, ao contrário da anterior que é aproximada.

É conhecido na literatura que o *gap* de energia difere do experimental devido a uma parte perdida na aproximação de troca e correlação, e pode ser chamada de Δ_{xc} [128]. Para contornar o problema e determinar com exatidão esse parâmetro de tamanha importância, existem alguns métodos disponíveis. O mais preciso deles é o método GW, que utiliza teoria de perturbação através das funções de Green. O preço a ser pago é o enorme custo computacional, o que restringe ele a sistemas pequenos. Uma outra alternativa é o funcional de troca e correlação HSE06, que é abordado no apêndice A, no qual ele mistura uma parte do funcional resolvida de maneira exata com o GGA, e essa parte exata é o suficiente para corrigir de maneira muito significativa a precisão do resultado. Esse funcional também tem um custo computacional elevado comparado ao GGA ou LDA, porém bem menor que o método GW.

Apêndice E

Estrutura de Equilíbrio do Sólidos

Até o momento, foi visto como calcular as propriedades dos materiais, buscando o estado fundamental eletrônico e conseqüentemente a densidade eletrônica. Para isso é considerado que as posições nucleares são fixas, e se usa a aproximação de Borh-Oppenheimer. Porém, haverá situações onde o pesquisador não terá acesso as informações cristalográficas, assim como as posições atômicas dentro de uma célula unitária, o que geralmente é obtido na difração de raios-X. Para isso, é estabelecido teoremas, onde a Teoria do Funcional da Densidade é usada de ponto de partida, para calcular as posições atômicas de equilíbrio dos materiais, assim como o parâmetro de rede.

Como é conhecido pelas leis de Newton, um sistema estará em equilíbrio quando a somatória das forças que agem sobre ele for zero. No caso de um sistema cristalino, significa dizer que os núcleos atômicos, que estão sujeitos a forças de outros núcleos e da nuvem eletrônica, precisa possuir força resultante nula. Então para estabelecer as posições de equilíbrio é preciso conhecer duas coisas: os vetores de força que agem sobre todos os núcleos, e como encontrar as posições finais partindo do conhecimento dessas forças.

O primeiro passo é entender como determinar as forças que estão agindo no núcleo, a partir da DFT. Pela aproximação de Bohr-Oppenheimer, que já foi mencionado na sessão 1.1 que, devido a massa do núcleo ser quatro ordem de grandeza maior que a do elétron, torna possível separar a função de onda de todo o sistema em duas partes: a função de onda nuclear e a eletrônica:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\chi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (\text{E.1})$$

A função $\Psi_{\mathbf{R}}$ se refere aos elétrons e χ aos núcleos. O subíndice \mathbf{R} está presente pois indica

que, mesmo as funções estando desacopladas, a configuração eletrônica ainda depende da configuração nuclear.

Partindo da equação 1.14, e explicitando o conjunto de coordenadas nucleares, se chega em:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \right] \Psi_{\mathbf{R}} = E_{\mathbf{R}} \Psi_{\mathbf{R}}, \quad (\text{E.2})$$

onde a energia $E_{\mathbf{R}}$ dependerá de toda a configuração atômica. Agora, juntando E.1 e E.2, e fazendo algumas manipulações algébricas, se chega em:

$$\left[-\sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \right] \chi = E_{tot} \chi. \quad (\text{E.3})$$

Esse resultado é muito interessante, pois foi obtido a equação de muitos corpos somente para parte nuclear. A contribuição eletrônica aparece implícita dentro da energia, e age como se fosse um potencial efetivo atuando nos núcleos.

Para o cálculo das forças é conveniente conhecer o hamiltoniano do conjunto de partículas. Então, extraindo da equação E.3 se obtém o resultado abaixo:

$$\hat{H}_n = -\sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (\text{E.4})$$

em que o potencial é dado por:

$$U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (\text{E.5})$$

O fato de o núcleo ser muito mais pesado que os elétrons faz com que sua função de onda seja muito mais compacta que a função de onda eletrônica, o que é em essência a aproximação de Bohr-Oppenheimer, ou também chamada de aproximação adiabática. Sendo assim, é uma boa aproximação se for considerado uma abordagem clássica para os núcleos. Essa consideração faz com que o operador momento que é $-i\nabla_I$ se torne \mathbf{P}_I , e o hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H}_n^{clas} = \sum_I \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} + U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (\text{E.6})$$

Para uma hamiltoniana clássica conhecida, se deriva as equações de Newton através das

equações de Hamilton, que nesse caso resultará em:

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (\text{E.7})$$

A expressão acima, apresenta a massa do I ésimo núcleo multiplicada pela respectiva aceleração. Então, esse resultado fornece a força recebida por esse núcleo.

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (\text{E.8})$$

Esse resultado traz uma conexão entre a energia total do sistema e o equilíbrio da estrutura, e conseqüentemente a configuração eletrônica equivalente. A obtenção da estrutura de equilíbrio é executada minimizando o potencial U , ou seja, a configuração nuclear (e a respectiva configuração eletrônica) que forneça a menor energia possível.

Como a derivada deve ser feita em todos os núcleos do material, além das três coordenadas espaciais, o que seria demasiado caro computacionalmente, foi elaborado o teorema de Hellmann-Feynman [129, 130], que permite o cálculo das forças através da densidade eletrônica, além de reduzir a dimensionalidade para três, analogamente como foi feito na dedução das equações de Kohn-Sham. Em resumo, as forças de Hellmann-Feynman são dadas por:

$$\mathbf{F}_I = Z_I \left[\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} - \sum_{J \neq I} Z_J \frac{\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I|^3} \right]. \quad (\text{E.9})$$

A obtenção da estrutura de equilíbrio é calculada de maneira autoconsistente, assim como descrito na sessão 1.3. Inicia-se com as posições iniciais, e com ela se calcula a densidade eletrônica. O teorema de Hellmann-Feynman dará as forças, assim como a distribuição dela. O algoritmo busca novas posições atômicas que minimizam as forças. Com a nova configuração nuclear se inicia o procedimento novamente até as forças entre um ciclo e outro atinjam um critério de convergência pré-estabelecido. Assim será determinado a estrutura de equilíbrio.

Apêndice F

Resultados Complementares WX_2

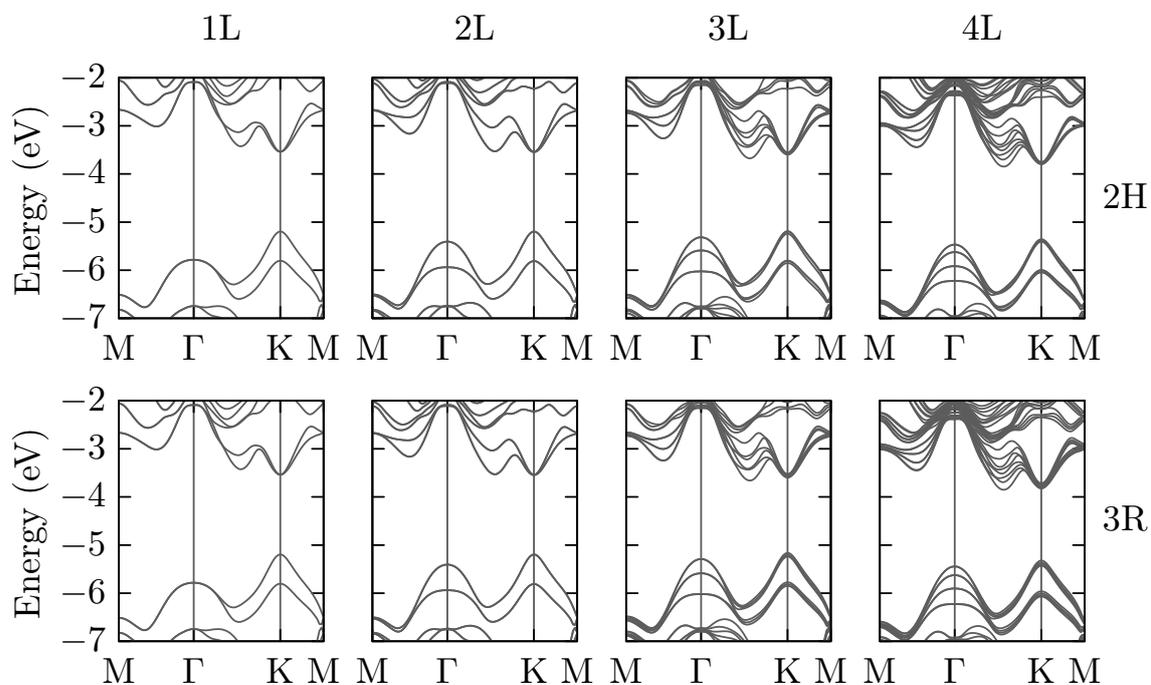


Figura F.1: Estrutura de bandas para o sistema WSe_2 . Todas as bandas estão alinhadas com o nível de vácuo. Da esquerda para a direita ocorre a evolução do empilhamento (L) e as simetrias 2H e 3R estão contidas na primeira e segunda linha consecutivamente.

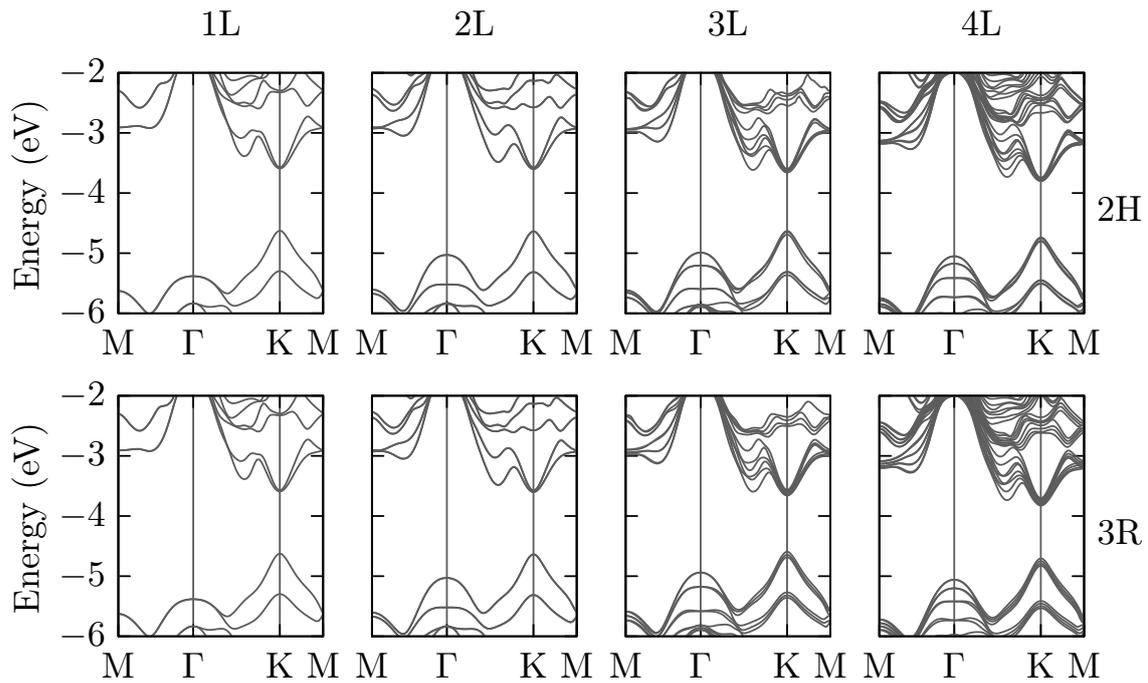


Figura F.2: Estrutura de bandas para o sistema WTe_2 . Todas as bandas estão alinhadas com o nível de vácuo. Da esquerda para a direita ocorre a evolução do empilhamento (L) e as simetrias 2H e 3R estão contidas na primeira e segunda linha consecutivamente.

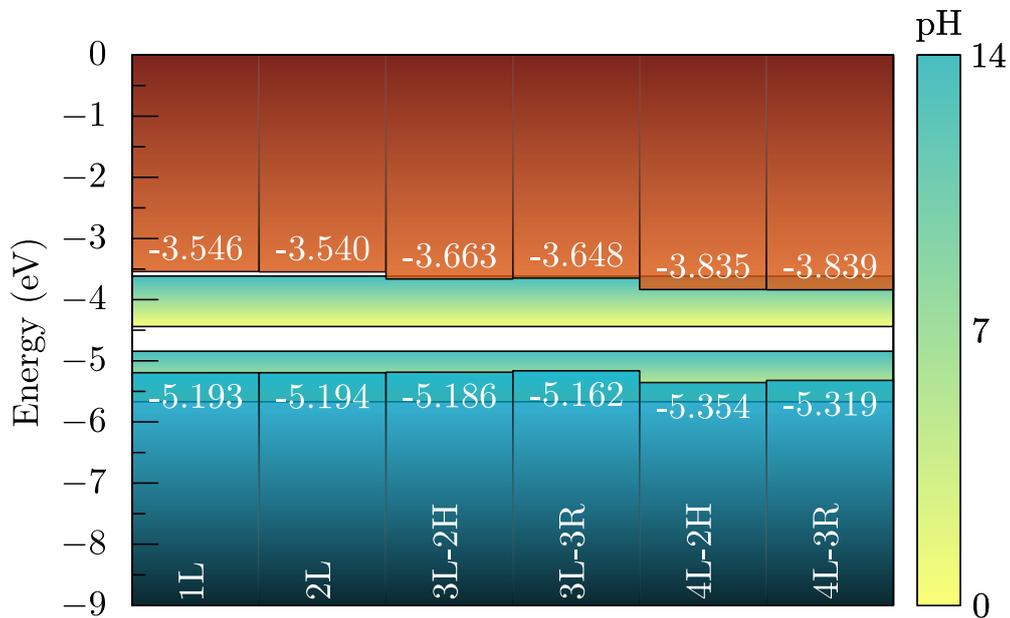


Figura F.3: *Band edges* do WSe_2 para $L=1,2,3,4$ e simetrias 2H e 3R. Os valores estão alinhados com o nível do vácuo. As barras azuis representam o topo da banda de valência (VBM) e as vermelhas representam o fundo da banda de condução (CBM). O gradiente de cores verde e amarelo indica o potencial de redução/oxidação da água em função do pH.

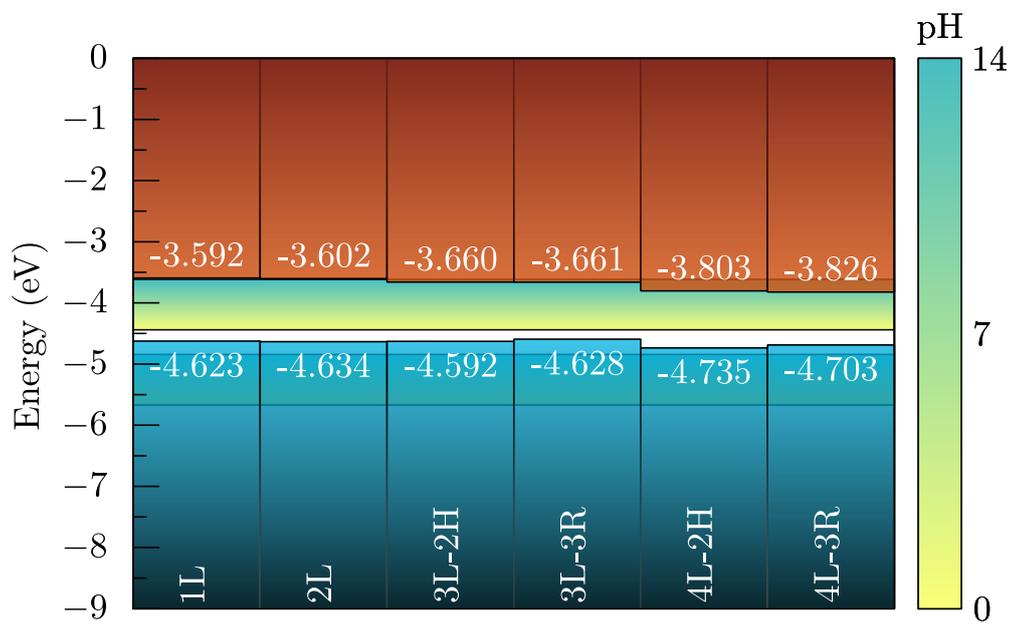
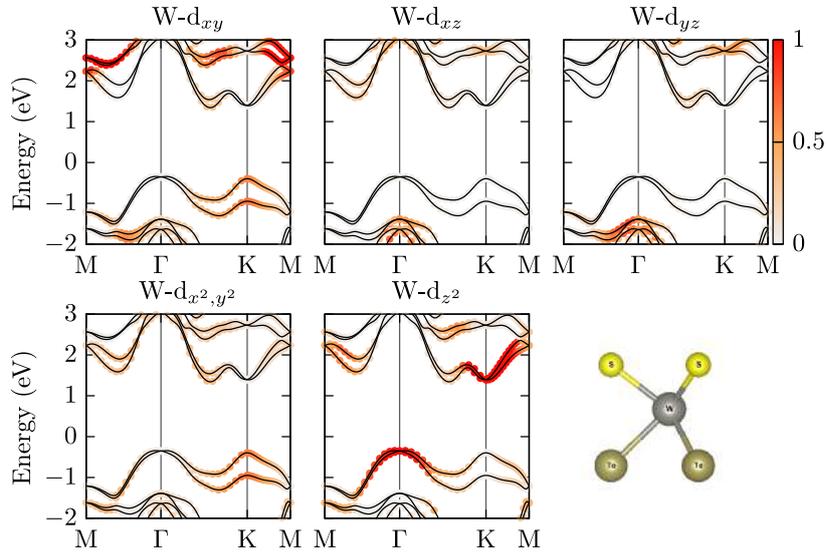
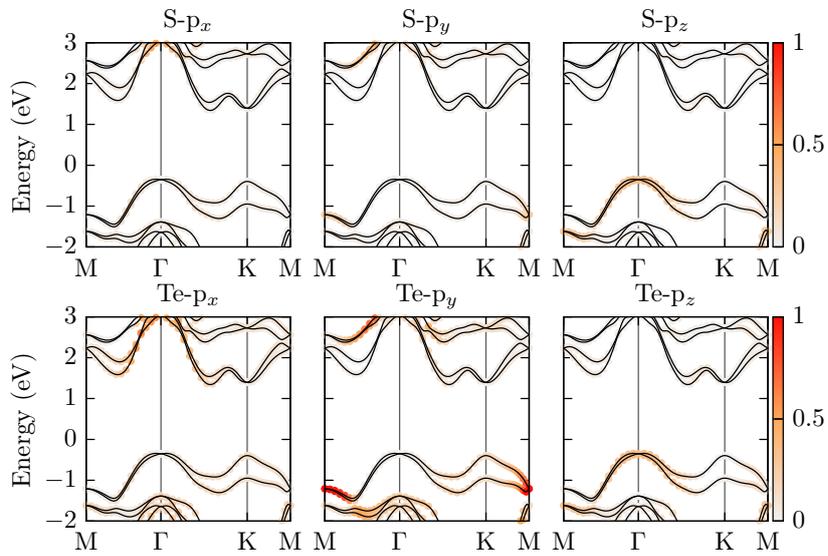


Figura F.4: *Band edges* do WTe₂ para L=1,2,3,4 e simetrias 2H e 3R. Os valores estão alinhados com o nível do vácuo. As barras azuis representam o topo da banda de valência (VBM) e as vermelhas representam o fundo da banda de condução (CBM). O gradiente de cores verde e amarelo indica o potencial de redução/oxidação da água em função do pH.

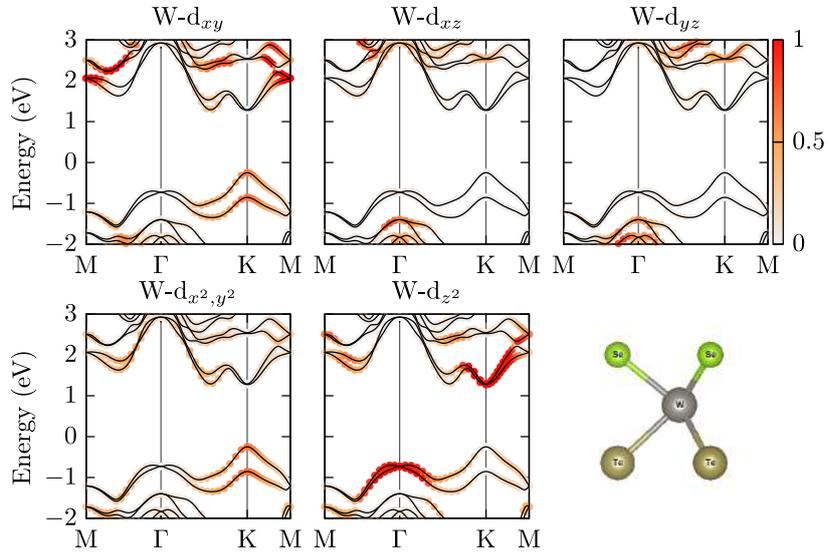


(a)

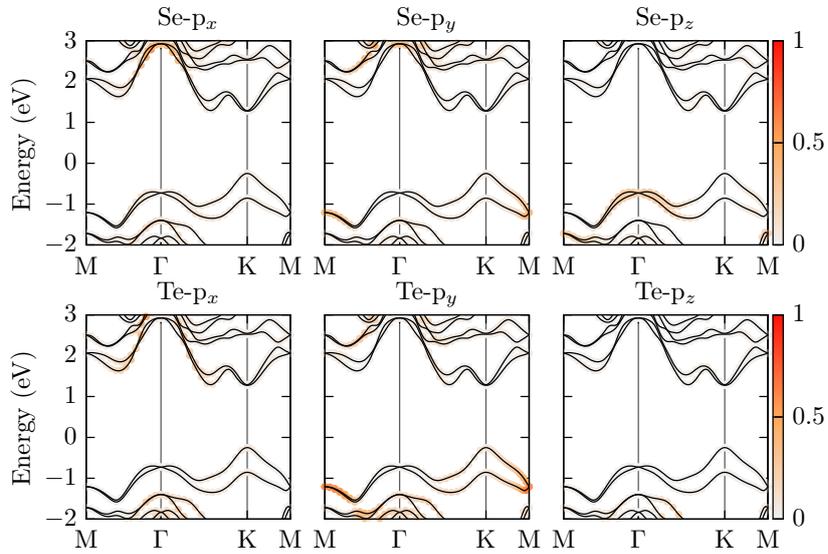


(b)

Figura F.5: Estrutura de bandas do sistema WSTe com projeções. (a) Contribuição dos orbitais d do átomo de tungstênio. (b) Contribuição dos orbitais p dos átomos de enxofre e telúrio.



(a)



(b)

Figura F.6: Estrutura de bandas do sistema WSeTe com projeções. (a) Contribuição dos orbitais d do átomo de tungstênio. (b) Contribuição dos orbitais p dos átomos de selênio e telúrio.

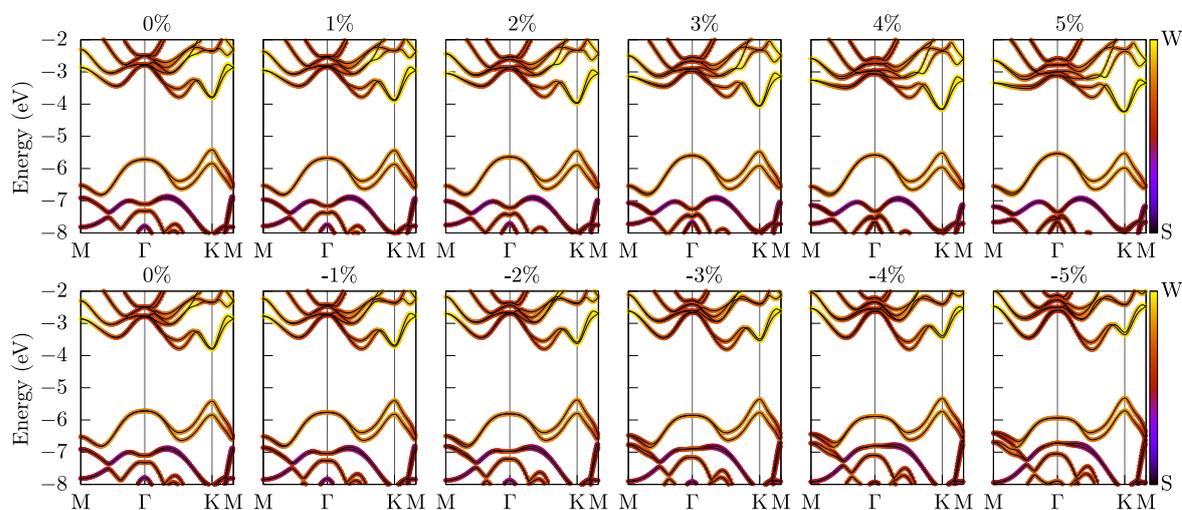


Figura F.7: Estrutura de bandas da monocamada de WS_2 em função de *strain* biaxial aplicado. O gradiente de cores indica como os átomos de enxofre e tungstênio contribuem na estrutura de bandas total.

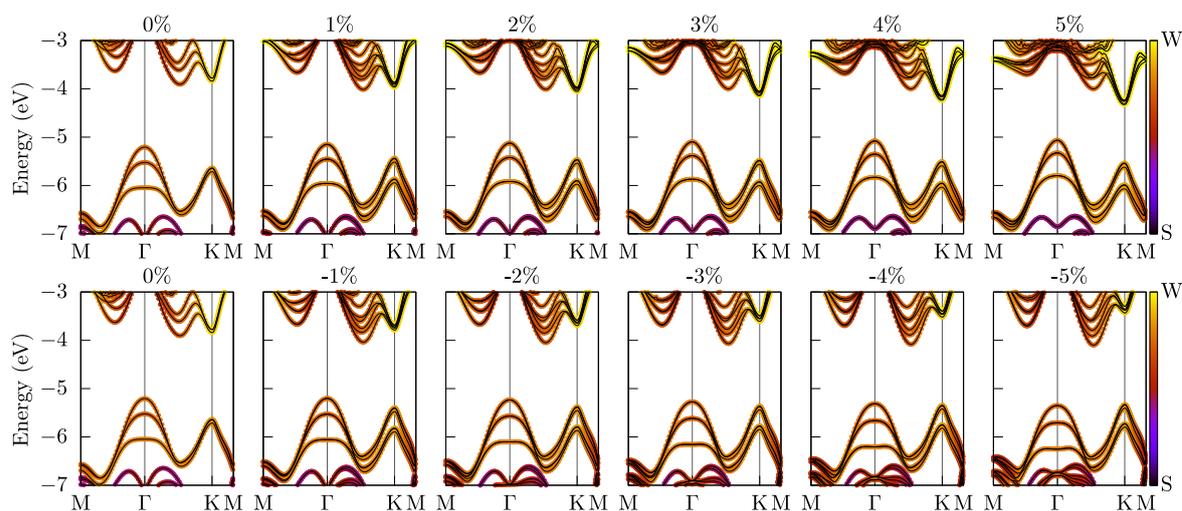


Figura F.8: Estrutura de bandas com três camadas de WS_2 em função de *strain* biaxial aplicado. O gradiente de cores indica como os átomos de tungstênio e enxofre contribuem na estrutura de bandas total na simetria 2H.

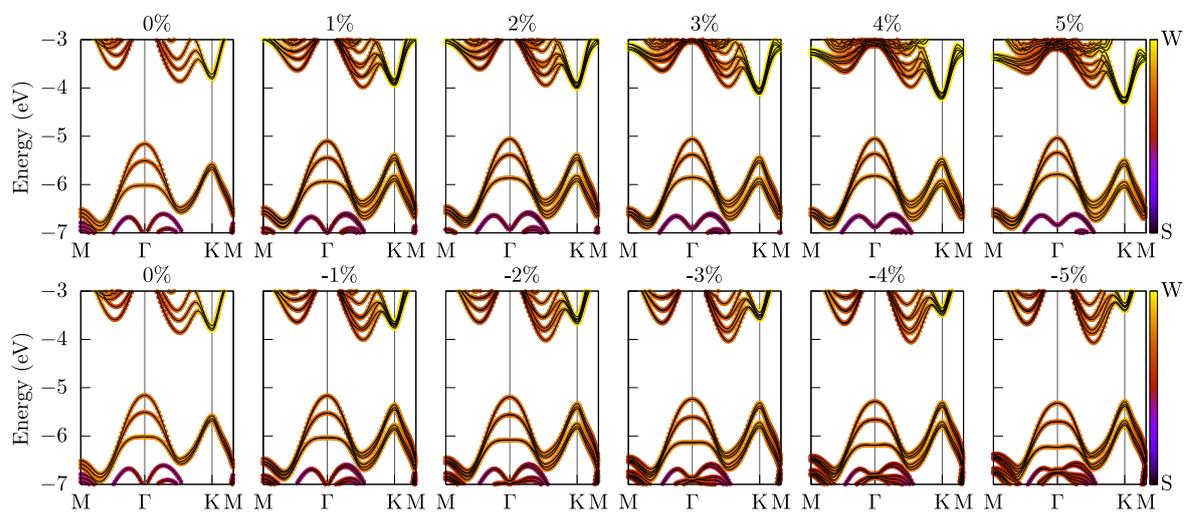


Figura F.9: Estrutura de bandas com três camadas de WS_2 em função de *strain* biaxial aplicado. O gradiente de cores indica como os átomos de tungstênio e enxofre contribuem na estrutura de bandas total na simetria 3R.

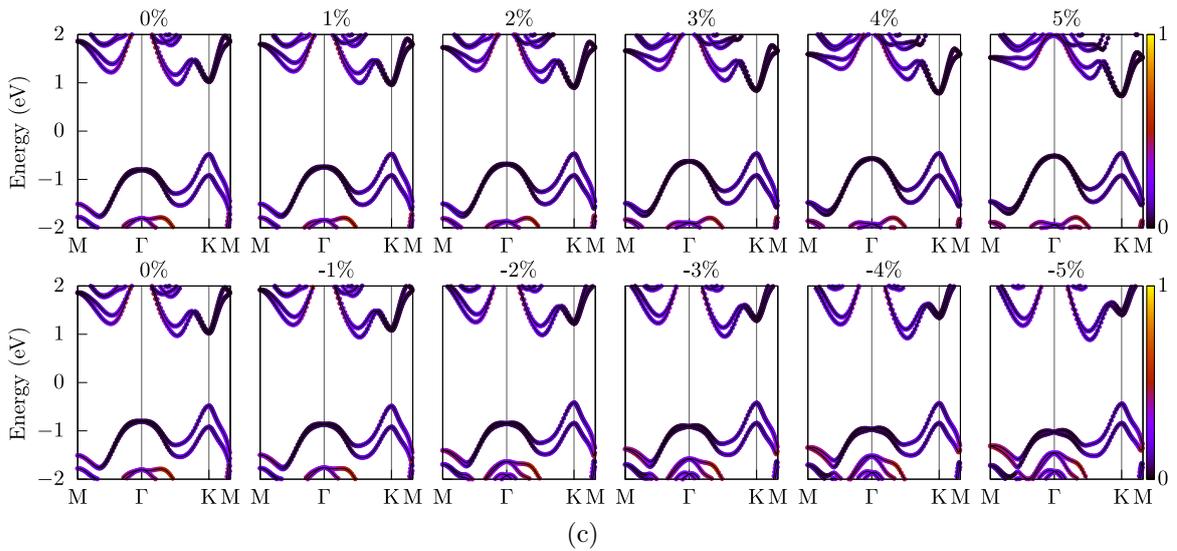
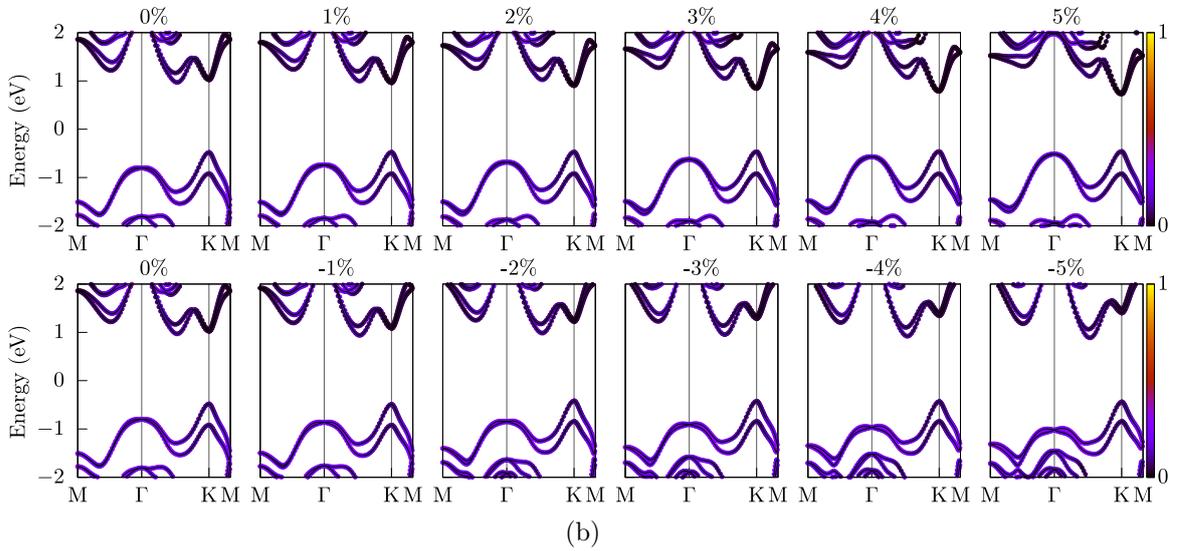
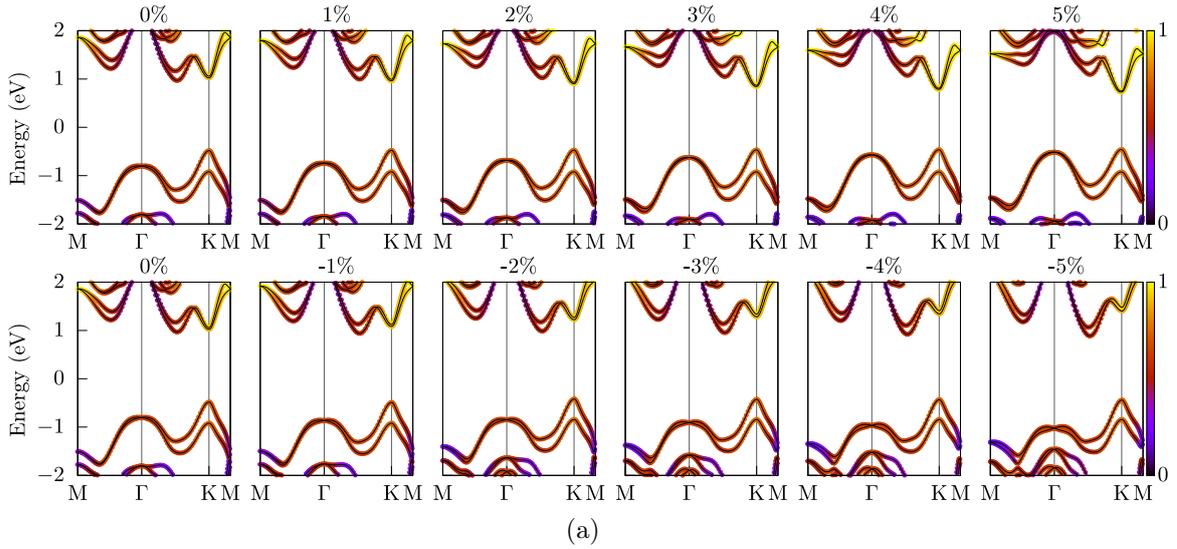


Figura F.10: Estrutura de bandas do WSSe em função de *strain* biaxial aplicado. O gradiente de cores indica como os átomos de tungstênio (a), enxofre (b) e selênio (c) contribuem na estrutura de bandas total.

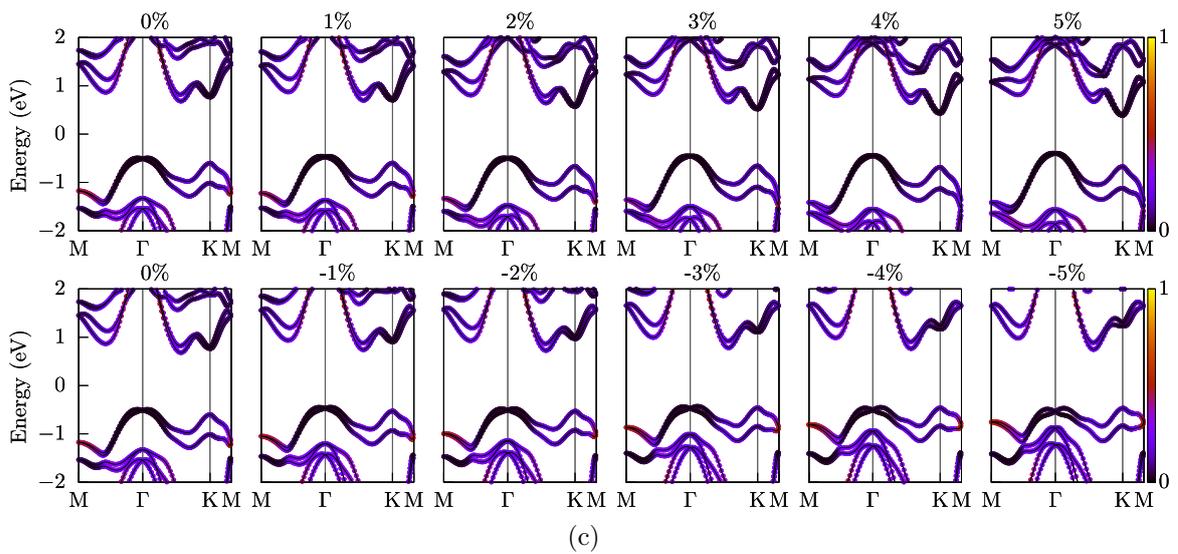
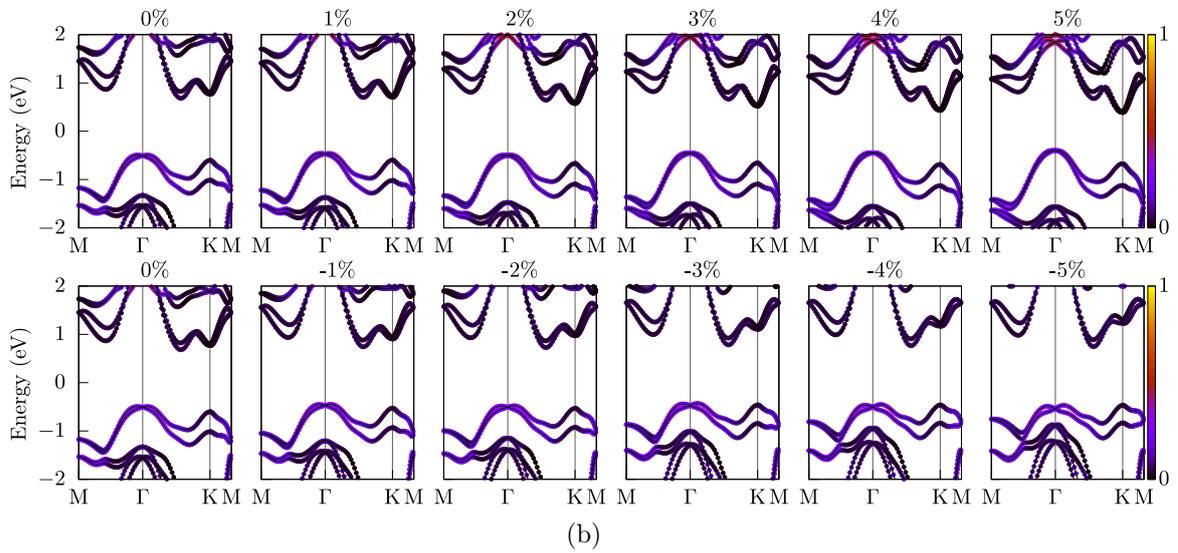
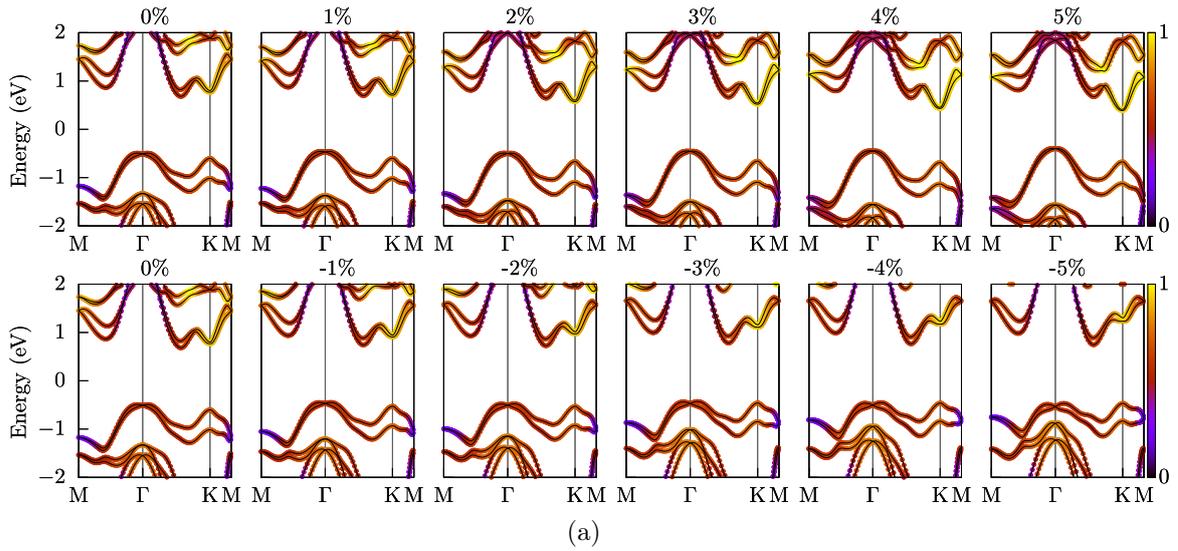


Figura F.11: Estrutura de bandas do WTe em função de *strain* biaxial aplicado. O gradiente de cores indica como os átomos de tungstênio (a), enxofre (b) e telúrio (c) contribuem na estrutura de bandas total.

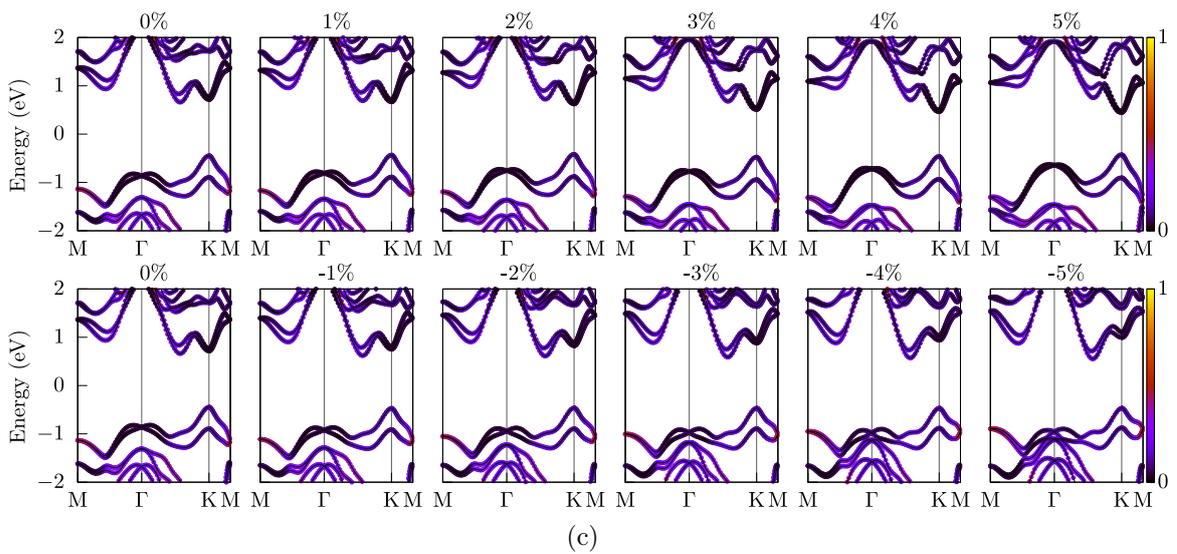
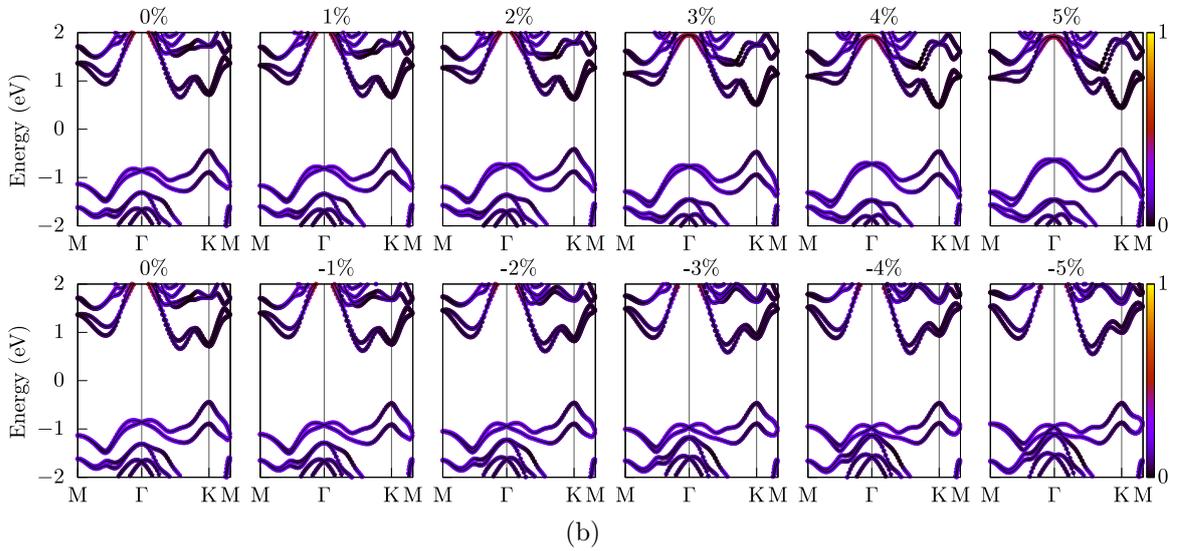
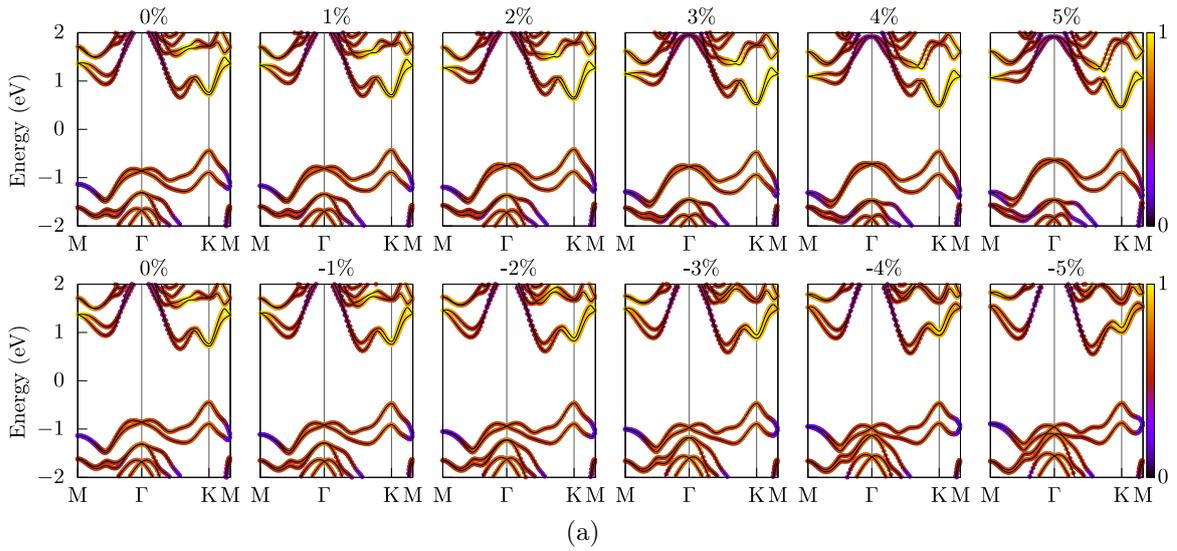


Figura F.12: Estrutura de bandas do WSeTe em função de *strain* biaxial aplicado. O gradiente de cores indica como os átomos de tungstênio (a), selênio (b) e telúrio (c) contribuem na estrutura de bandas total.

Referências Bibliográficas

- [1] Feynman, R. P. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science* **23**, 22–36 (1960).
- [2] Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics* **75**, 949–983 (2003).
- [3] Novoselov, K. S. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
- [4] Peierls, R. Quelques propriétés typiques des corps solides. *Annales de l'institut Henri Poincaré* **5**, 177–222 (1935).
- [5] Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials* **6**, 183–191 (2007).
- [6] Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109–162 (2009).
- [7] Nakouzi, E., Jiménez, Z. A., Biktashev, V. N. & Steinbock, O. Analysis of anchor-size effects on pinned scroll waves and measurement of filament rigidity. *Phys. Rev. E* **89**, 042902 (2014).
- [8] Fernandes, M. *Propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais de materiais 2D nano-estruturados*. Ph.D. thesis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil (2014).
- [9] Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A. & Young, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science* **90**, 75–127 (2017).
- [10] Sang, M., Shin, J., Kim, K. & Yu, K. Electronic and thermal properties of graphene and recent advances in graphene based electronics applications. *Nanomaterials* **9**, 374 (2019).

- [11] Chen, D., Tang, L. & Li, J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews* **39**, 3157 (2010).
- [12] Partoens, B. & Peeters, F. M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Physical Review B* **74** (2006).
- [13] Ferreira, R. A., dos Santos, J. R., Falleiros, J. M., da Silva, E. L. & dos Santos, J. D. Functionalization of fullerene isomers [60, 70, 80 and 82] with r-thiazolidinethione: A DFT study. *Chemical Physics Letters* **769**, 138421 (2021).
- [14] Wang, X., Li, Q., Xie, J., Jin, Z., Wang, J., Li, Y., Jiang, K. & Fan, S. Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates. *Nano Letters* **9**, 3137–3141 (2009).
- [15] Hirsch, A. The era of carbon allotropes. *Nature Materials* **9**, 868–871 (2010).
- [16] Mas-Ballesté, R., Gómez-Navarro, C., Gómez-Herrero, J. & Zamora, F. 2d materials: to graphene and beyond. *Nanoscale* **3**, 20–30 (2011).
- [17] Zheng, H., Li, X.-B., Chen, N.-K., Xie, S.-Y., Tian, W. Q., Chen, Y., Xia, H., Zhang, S. B. & Sun, H.-B. Monolayer II-VI semiconductors: A first-principles prediction. *Physical Review B* **92** (2015).
- [18] Affandi, Y. & Absor, M. A. U. Electric field-induced anisotropic Rashba splitting in two dimensional tungsten dichalcogenides WX₂ (x: S, Se, Te): A first-principles study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **114**, 113611 (2019).
- [19] Beiranvand, R. Theoretical investigation of electronic and optical properties of 2d transition metal dichalcogenides MoX₂ (x = S, Se, Te) from first-principles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **126**, 114416 (2021).
- [20] Hoang, V. V., Tran, N. T. T., Giang, N. H. & Dong, T. Q. Two-dimensional FeC compound with square and triangle lattice structure – molecular dynamics and DFT study. *Computational Materials Science* **181**, 109730 (2020).
- [21] Kumar, J. & Singh, H. Electron-phonon mediated superconductivity in 1t - MoS₂ and effect of pressure on its transition temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **156**, 110185 (2021).

- [22] Wu, L., Gu, K. & Li, Q. New families of large band gap 2d topological insulators in ethynyl-derivative functionalized compounds. *Applied Surface Science* **484**, 1208–1213 (2019).
- [23] Liu, X., Si, Y., Li, K., Xu, Y., Zhao, Z., Li, C., Fu, Y. & Li, D. Exploring sodium storage mechanism of topological insulator Bi_2Te_3 nanosheets encapsulated in conductive polymer. *Energy Storage Materials* **41**, 255–263 (2021).
- [24] Liu, H.-J. *et al.* Atomic origin of room-temperature two-dimensional itinerant ferromagnetism in an oxide-monolayer heterostructure. *Applied Materials Today* **24**, 101101 (2021).
- [25] Lee, J.-U., Lee, S., Ryoo, J. H., Kang, S., Kim, T. Y., Kim, P., Park, C.-H., Park, J.-G. & Cheong, H. Ising-type magnetic ordering in atomically thin FePS_3 . *Nano Letters* **16**, 7433–7438 (2016).
- [26] Apte, A., Kouser, S., Samghabadi, F. S., Chang, L., Sassi, L. M., Litvinov, D., Yakobson, B. I., Puthirath, A. B. & Ajayan, P. M. Piezo-response in two-dimensional α -tellurene films. *Materials Today* **44**, 40–47 (2021).
- [27] Liu, J., Liu, H., Wang, J., Sheng, H., Tang, G., Zhang, J. & Bai, D. Optical and electronic properties of dichalcogenides WX_2 ($x = \text{s, se, and te}$) monolayers under biaxial strain. *Physica B: Condensed Matter* **568**, 18–24 (2019).
- [28] Huang, S., Wang, Y., Fan, Y., Feng, J., Zhao, H. & Zhang, Y. First principle studies on the structures, electronic properties and raman spectrums of monolayer WX_2 ($x = \text{s, se, te}$) under strain condition. *Modern Physics Letters B* **35**, 2150135 (2021).
- [29] Sallen, G. *et al.* Robust optical emission polarization in MoS_2 monolayers through selective valley excitation. *Physical Review B* **86** (2012).
- [30] Husain, S., Gupta, R., Kumar, A., Kumar, P., Behera, N., Brucas, R., Chaudhary, S. & Svedlindh, P. Emergence of spin–orbit torques in 2d transition metal dichalcogenides: A status update. *Applied Physics Reviews* **7**, 041312 (2020).
- [31] Zeng, H. *et al.* Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides. *Scientific Reports* **3** (2013).
- [32] Sun, Y., Shuai, Z. & Wang, D. Janus monolayer of WSeTe , a new structural phase transition material driven by electrostatic gating **10**, 21629–21633 (2018).

- [33] Patel, A., Singh, D., Sonvane, Y., Thakor, P. B. & Ahuja, R. High thermoelectric performance in two-dimensional janus monolayer material WS-x (x = se and te) **12**, 46212–46219 (2020).
- [34] Kandemir, A. & Sahin, H. Bilayers of janus WSSe: monitoring the stacking type via the vibrational spectrum **20**, 17380–17386 (2018).
- [35] Ju, L., Bie, M., Tang, X., Shang, J. & Kou, L. Janus WSSe monolayer: An excellent photocatalyst for overall water splitting (2020).
- [36] Safari, M., Izadi, Z., Jalilian, J., Ahmad, I. & Jalali-Asadabadi, S. Metal monochalcogenides ZnX and CdX (x = s, se and te) monolayers: Chemical bond and optical interband transitions by first principles calculations **381**, 663–670 (2017).
- [37] Khenata, R., Bouhemadou, A., Sahnoun, M., Reshak, A. H., Baltache, H. & Rabah, M. Elastic, electronic and optical properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under pressure **38**, 29–38 (2006).
- [38] Wei, S., Lu, J. & Qian, Y. Density functional study of 2d semiconductor CdSe·hda0.5 (hda = 1,6-hexanediamine) and its excitonic optical properties **20**, 7220–7227 (2008).
- [39] Zong, X., Yan, H., Wu, G., Ma, G., Wen, F., Wang, L. & Li, C. Enhancement of photocatalytic h₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as cocatalyst under visible light irradiation **130**, 7176–7177 (2008).
- [40] Sun, Y. *et al.* Fabrication of flexible and freestanding zinc chalcogenide single layers **3** (2012).
- [41] Wang, J., Yang, X., Cao, J., Wang, Y. & Li, Q. Computational study of the electronic, optical and photocatalytic properties of single-layer hexagonal zinc chalcogenides **150**, 432–438 (2018).
- [42] Zhuang, H. L. & Hennig, R. G. Single-layer group-III monochalcogenide photocatalysts for water splitting **25**, 3232–3238 (2013).
- [43] Luo, B., Liu, G. & Wang, L. Recent advances in 2d materials for photocatalysis **8**, 6904–6920 (2016).

- [44] Faraji, M., Yousefi, M., Yousefzadeh, S., Zirak, M., Naseri, N., Jeon, T. H., Choi, W. & Moshfegh, A. Z. Two-dimensional materials in semiconductor photoelectrocatalytic systems for water splitting **12**, 59–95 (2019).
- [45] Hisatomi, T., Kubota, J. & Domen, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting **43**, 7520–7535 (2014).
- [46] Chen, H. & Wang, L. Nanostructure sensitization of transition metal oxides for visible-light photocatalysis **5**, 696–710 (2014).
- [47] Wang, J. & jun Liu, C. Preparation of 2d WO₃nanomaterials with enhanced catalytic activities: Current status and perspective **2**, 335–350 (2015).
- [48] Nag, A., Raidongia, K., Hembram, K. P. S. S., Datta, R., Waghmare, U. V. & Rao, C. N. R. Graphene analogues of BN: Novel synthesis and properties **4**, 1539–1544 (2010).
- [49] Pakdel, A., Zhi, C., Bando, Y. & Golberg, D. Low-dimensional boron nitride nanomaterials **15**, 256–265 (2012).
- [50] Shi, J. *et al.* Controllable growth and transfer of monolayer MoS₂ on au foils and its potential application in hydrogen evolution reaction **8**, 10196–10204 (2014).
- [51] Kang, Y., Gong, Y., Hu, Z., Li, Z., Qiu, Z., Zhu, X., Ajayan, P. M. & Fang, Z. Plasmonic hot electron enhanced MoS₂photocatalysis in hydrogen evolution **7**, 4482–4488 (2015).
- [52] Jiang, W., Luo, W., Wang, J., Zhang, M. & Zhu, Y. Enhancement of catalytic activity and oxidative ability for graphitic carbon nitride **28**, 87–115 (2016).
- [53] Li, H., Wu, J., Yin, Z. & Zhang, H. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets **47**, 1067–1075 (2014).
- [54] Yu, J., Xu, C.-Y., Ma, F.-X., Hu, S.-P., Zhang, Y.-W. & Zhen, L. Monodisperse SnS₂ nanosheets for high-performance photocatalytic hydrogen generation **6**, 22370–22377 (2014).
- [55] Wu, Z., Xue, Y., Zhang, Y., Li, J. & Chen, T. SnS₂ nanosheet-based microstructures with high adsorption capabilities and visible light photocatalytic activities **5**, 24640–24648 (2015).

- [56] Lin, C. *et al.* Hydrogen-incorporated TiS₂ ultrathin nanosheets with ultrahigh conductivity for stamp-transferrable electrodes **135**, 5144–5151 (2013).
- [57] Sang, Y., Zhao, Z., Zhao, M., Hao, P., Leng, Y. & Liu, H. From UV to near-infrared, WS₂ nanosheet: A novel photocatalyst for full solar light spectrum photodegradation **27**, 363–369 (2014).
- [58] Wu, Y., Xu, M., Chen, X., Yang, S., Wu, H., Pan, J. & Xiong, X. CTAB-assisted synthesis of novel ultrathin MoSe₂ nanosheets perpendicular to graphene for the adsorption and photodegradation of organic dyes under visible light **8**, 440–450 (2016).
- [59] Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L.-J., Loh, K. P. & Zhang, H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets **5**, 263–275 (2013).
- [60] Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting **38**, 253–278 (2009).
- [61] Kishore, M. R. A. & Ravindran, P. Tailoring the electronic band gap and band edge positions in the c₂n monolayer by p and as substitution for photocatalytic water splitting **121**, 22216–22224 (2017).
- [62] Opoku, F., Govender, K. K., van Sittert, C. G. C. E. & Govender, P. P. Understanding the mechanism of enhanced charge separation and visible light photocatalytic activity of modified wurtzite ZnO with nanoclusters of ZnS and graphene oxide: from a hybrid density functional study **41**, 8140–8155 (2017).
- [63] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [64] Giustino, F. *Materials modelling using density functional theory : properties and predictions / Feliciano Giustino.* (Oxford University Press, Oxford, England ; New York, New York, 2014).
- [65] Martin, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- [66] Phillips, J. C. & Kleinman, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.* **116**, 287–294 (1959).

- [67] von Barth, U. & Hedin, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **5**, 1629–1642 (1972).
- [68] Hamann, D. R., Schlüter, M. & Chiang, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494–1497 (1979).
- [69] Ceperley, D. M. & Alder, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566–569 (1980).
- [70] Runge, E. & Gross, E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997–1000 (1984).
- [71] Car, R. & Parrinello, M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471–2474 (1985).
- [72] Hybertsen, M. S. & Louie, S. G. Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. *Phys. Rev. B* **34**, 5390–5413 (1986).
- [73] Baroni, S., Giannozzi, P. & Testa, A. Elastic constants of crystals from linear-response theory. *Physical Review Letters* **59**, 2662–2665 (1987).
- [74] Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
- [75] Teter, M. P., Payne, M. C. & Allan, D. C. Solution of schrödinger’s equation for large systems. *Phys. Rev. B* **40**, 12255–12263 (1989).
- [76] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892–7895 (1990).
- [77] Anisimov, V. I., Zaanen, J. & Andersen, O. K. Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i. *Phys. Rev. B* **44**, 943–954 (1991).
- [78] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- [79] Born, M. & Oppenheimer, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik* **389**, 457–484 (1927).
- [80] Kohn, W. & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).

- [81] Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **54**, 11169–11186 (1996).
- [82] Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **6**, 15–50 (1996).
- [83] Momma, K. & Izumi, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography* **41**, 653–658 (2008).
- [84] Williams, T., Kelley, C. & many others. Gnuplot version 5.2: an interactive plotting program. <http://gnuplot.sourceforge.net/> (2019).
- [85] Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **13**, 5188–5192 (1976).
- [86] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of Chemical Physics* **132**, 154104 (2010).
- [87] Neugebauer, J. & Scheffler, M. Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of na and k adlayers on al(111). *Physical Review B* **46**, 16067–16080 (1992).
- [88] Ganose, A. M., Jackson, A. J. & Scanlon, D. O. sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic ab initio calculations. *Journal of Open Source Software* **3**, 717 (2018).
- [89] Computational 2D materials database. <https://cmrdb.fysik.dtu.dk/c2db>. Acessado em 21/10/2019.
- [90] Mouhat, F. & Coudert, F.-X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B* **90** (2014).
- [91] Togo, A. & Tanaka, I. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* **108**, 1–5 (2015).
- [92] Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics* **81**, 511–519 (1984).

- [93] Giannozzi, P. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
- [94] Marini, A., Hogan, C., Grüning, M. & Varsano, D. Yambo: An ab initio tool for excited state calculations. *Comput. Phys. Commun.* **180**, 1392–1403 (2009).
- [95] Strinati, G. Dynamical shift and broadening of core excitons in semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1519–1522 (1982).
- [96] Rohlfing, M. & Louie, S. G. Electron-hole excitations and optical spectra from first principles. *Phys. Rev. B* **62**, 4927–4944 (2000).
- [97] Palumbo, M., Pulci, O., Del Sole, R., Marini, A., Hahn, P., Schmidt, W. G. & Bechstedt, F. The bethe–salpeter equation: A first-principles approach for calculating surface optical spectra. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S4313–S4322 (2004).
- [98] Mahan, G. *Many-particle physics* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000).
- [99] Schlipf, M. & Gygi, F. Optimization algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials. *Computer Physics Communications* **196**, 36–44 (2015).
- [100] Hamann, D. R. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **88**, 085117 (2013).
- [101] Sarvazad, K., Elahi, M., Ahmadian, F. & Boochani, A. Hydrogen adsorption on WS₂ decorated by na and li. *Superlattices and Microstructures* **128**, 392–401 (2019).
- [102] Liu, S., Huang, S., Li, H., Zhang, Q., Li, C., Liu, X., Meng, J. & Tian, Y. Tunable electronic behavior in 3d transition metal doped 2h-WSe₂. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **87**, 295–300 (2017).
- [103] You, B., Wang, X., Chen, G. & Zheng, Z. Prediction of electronic structure of van der waals interfaces: Benzene adsorbed monolayer MoS₂, WS₂ and WTe₂. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **88**, 87–96 (2017).
- [104] Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751–767 (1976).

- [105] Kumar, R., Das, D. & Singh, A. K. C₂n/ws₂ van der waals type-ii heterostructure as a promising water splitting photocatalyst. *Journal of Catalysis* **359**, 143 – 150 (2018).
- [106] Conti, S., Neilson, D., Peeters, F. & Perali, A. Transition metal dichalcogenides as strategy for high temperature electron-hole superfluidity. *Condensed Matter* **5**, 22 (2020).
- [107] Crowley, J. M., Tahir-Kheli, J. & Goddard, W. A. Resolution of the band gap prediction problem for materials design. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 1198–1203 (2016).
- [108] Phuc, H. V., Hieu, N. N., Hoi, B. D., Hieu, N. V., Thu, T. V., Hung, N. M., Ilyasov, V. V., Poklonski, N. A. & Nguyen, C. V. Tuning the electronic properties, effective mass and carrier mobility of MoS₂ monolayer by strain engineering: First-principle calculations. *Journal of Electronic Materials* **47**, 730–736 (2017).
- [109] Li, W., Wang, T., Dai, X., Wang, X., Zhai, C., Ma, Y. & Chang, S. Bandgap engineering of different stacking ws₂ bilayer under an external electric field. *Solid State Communications* **225**, 32–37 (2016).
- [110] Idrees, M., Din, H. U., Ali, R., Rehman, G., Hussian, T., Nguyen, C., Ahmad, I. & Amin, B. Optoelectronic and solar cell applications of janus monolayers and their van der waals heterostructures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **21** (2019).
- [111] Singh, S., Lang, L., Dovale-Farelo, V., Herath, U., Tavadze, P., Coudert, F.-X. & Romero, A. H. MechElastic: A python library for analysis of mechanical and elastic properties of bulk and 2d materials. *Computer Physics Communications* **267**, 108068 (2021).
- [112] Rezavand, A. & Ghobadi, N. Tuning the rashba spin splitting in janus MoSeTe and WSeTe van der waals heterostructures by vertical strain. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **544**, 168721 (2022).
- [113] Zhou, W., Chen, J., Zhang, B., Duan, H. & Ouyang, F. Manipulation of the rashba spin-orbit coupling of a distorted 1t-phase janus WSSe monolayer: Dominant role of charge transfer and orbital components. *Physical Review B* **103** (2021).
- [114] Behura, S. K., Wang, C., Wen, Y. & Berry, V. Graphene–semiconductor heterojunction sheds light on emerging photovoltaics. *Nature Photonics* **13**, 312–318 (2019).

- [115] Hamad, S., Cristol, S. & Catlow, C. R. A. Surface structures and crystal morphology of ZnS: computational study. *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 11002–11008 (2002).
- [116] Andrew, R. C., Mapasha, R. E., Ukpong, A. M. & Chetty, N. Mechanical properties of graphene and boronitrene. *Phys. Rev. B* **85**, 125428 (2012).
- [117] Zhou, J., Sumpter, B. G., Kent, P. R. C. & Huang, J. A novel and functional single-layer sheet of ZnSe. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 1458–1464 (2015).
- [118] Peelaers, H. & de Walle, C. G. V. Effects of strain on band structure and effective masses in MoS₂. *Physical Review B* **86** (2012).
- [119] Xu, L., Yang, M., Wang, S. J. & Feng, Y. P. Electronic and optical properties of the monolayer group-IV monochalcogenides MX(m=ge, sn; x=s, se, te). *Physical Review B* **95** (2017).
- [120] Yang, J. & Lu, Y. Optical properties of phosphorene. *Chinese Physics B* **26**, 034201 (2017).
- [121] Perdew, J. P. & Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23**, 5048–5079 (1981).
- [122] Fetter, A. *Quantum theory of many-particle systems* (Dover Publications, Mineola, N.Y, 2003).
- [123] Perdew, J. P. & Yue, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B* **33**, 8800–8802 (1986).
- [124] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
- [125] Heyd, J., Scuseria, G. E. & Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics* **118**, 8207–8215 (2003).
- [126] Krukau, A. V., Vydrov, O. A., Izmaylov, A. F. & Scuseria, G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics* **125**, 224106 (2006).

- [127] Lejaeghere, K. *et al.* Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science* **351** (2016).
- [128] Sham, L. J. & Schlüter, M. Density-functional theory of the energy gap. *Physical Review Letters* **51**, 1888–1891 (1983).
- [129] Hellmann, H. Zur rolle der kinetischen elektronenenergie für die zwischenatomaren kräfte. *Zeitschrift für Physik* **85**, 180–190 (1933).
- [130] Feynman, R. P. Forces in molecules. *Physical Review* **56**, 340–343 (1939).