



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**Propriedades físicas de monocamada  
de OsSe<sub>2</sub> na fase 1T': Estudo via  
cálculo DFT.**

Fernando Marques de Oliveira Moucherek

Brasília-DF

2022

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Propriedades físicas de monocamada  
de OsSe<sub>2</sub> na fase 1T': Estudo via  
cálculo DFT.**

Aluno: Fernando Marques de Oliveira Moucherek

Orientador: Prof. Dr. David Lima Azevedo.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Propriedades físicas de monocamada  
de OsSe<sub>2</sub> na fase 1T': Estudo via  
cálculo DFT.**

Fernando Marques de Oliveira Moucherek

Tese de Doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. David Lima Azevedo e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília como requisito para a obtenção de título de Doutor em Física.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

MM924p Moucherek, Fernando Marques de Oliveira  
Propriedades físicas de monocamada de OsSe2 na fase 1T':  
Estudo via cálculo de DFT. / Fernando Marques de Oliveira  
Moucherek; orientador David Lima Azevedo. -- Brasília, 2022.  
92 p.

Tese(Doutorado em Física) -- Universidade de Brasília,  
2022.

1. monocamadas. 2. DFT. 3. fase 1T?. I. Azevedo, David  
Lima, orient. II. Título.

# Propriedades físicas de monocamada de OsSe<sub>2</sub> na fase 1T': Estudo via cálculo DFT.

por

Fernando Marques de Oliveira Moucherek

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de  
Brasília como parte dos requisitos para o Grau de Doutor em Física.

Aprovada por:

---

Prof Dr. David Lima Azevedo - Orientador  
IF/UnB

---

Prof Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira  
IF/UnB

---

Prof Dr. Manoel Silva de Vasconcelos  
DFTE/UFRN

---

Prof Dr. Nilton Ferreira Frazão  
CES/UFCG

## **Agradecimento**

À Deus, Soberano, por me dar graça, mais do que eu poderia merecer e que na Sua imensa sabedoria realiza seu querer.

À minha amada esposa Katharine Caires Moucherek que tem suportado grandes momentos para que eu pudesse alcançar esse objetivo, pelo carinho e incentivo que sempre dispensou em todos os momentos. Que ao meu lado sempre me presenteou com a sua maravilhosa companhia e com palavras de sabedoria me deu bons conselhos, para além de tudo que foi mencionado me presenteou com dois filhos que têm sido bençãos em nossas vidas. Muito obrigado, garota sorriso.

Aos meus amados filhos Filipe Caires Moucherek e Lucas Caires Moucherek que foram convidados a fazer parte dessa aventura, e sem reclamar nos acompanharam por jornadas que muitas vezes não foram agradáveis, mas nos ensinaram que para sermos felizes não necessitamos de muita coisa.

Ao meu pai José de Ribamar Moucherek Filho, que sempre esteve acompanhando, do seu jeito, o meu progresso pessoal e profissional, sempre partilhando histórias motivadoras, para além de enriquecedoras, que contribuíram para meu amadurecimento. Em especial, à minha amada mãe Maria do Socorro de Oliveira Moucherek, que tanto me mostrou que a vida acadêmica pode ser uma realização profissional e uma oportunidade de desenvolvermos uma carreira onde podemos construir uma sociedade menos desigual.

Aos amigos, professores e técnicos administrativos da Universidade Estadual do Maranhão, onde sempre tive o apoio para desenvolver a docência, em alto grau, e pesquisa com os camaradas de profissão Prof. Dr. Welberth Santos Ferreira, Prof. Dr. Márcio da Silva Tavares e Prof. Dr. Edvan Moreira, que foi uma engrenagem essencial para esse trabalho de investigação, dando um contributo ímpar nas conversas e na proposição de ideais.

Aos amigos que fiz por onde passei por essa longa jornada e que me suportaram e

incentivaram a manter o foco e a buscar um conhecimento mais aprimorado e concretizar os meus sonhos. Aos colegas de UnB, mais próximos, temporalmente, falando: Leonardo Barbosa com quem tive a oportunidade de conviver, em harmonia, a camaradagem profissional no QG-GDAI. Ao Renato Luz, com quem tive momentos distintos, passando de professor a colega de pós-graduação. Ao Willian Santos, que se mostrou incansável no cálculo de diversas estruturas.

Ao Prof. Dr. Ivan Soares Ferreira (*in memoriam*), que sempre esteve disponível para embarcar nas minhas aventuras cosmológicas e que nos deixou de forma precoce, mas pelo pouco tempo que tive a oportunidade de conviver era um profissional dedicado e com certeza deixou um legado no Instituto de Física da UnB.

A todos os professores que fizeram parte da minha vida estudantil, desde a alfabetização até os dias atuais. Cada um na sua especificidade foi importante para minha formação. Ao trilharmos os caminhos da educação, pudemos superar desigualdades e reconstruir realidades.

Ao Prof. Dr. David Lima Azevedo, pois nos momentos nos quais achava que não teria mais saída, por uma gama de dificuldades, esteve com os braços abertos para ajudar e trouxe as palavras certas e motivadoras para continuar nos estudos, e até nos momentos mais inesperados se mostrou apto a participar da orientação do doutoramento. Sempre disposto a propor ideias para novas linhas de pesquisas, mantendo o olhar para frente e caminhando no intuito de buscarmos novos horizontes, trazendo à luz novas descobertas e como o mesmo gosta de falar: Bola pra frente.

Enfim, não realizamos nada sozinhos nesse mundo. Muito obrigado a todos!!!

*“ A persistência é o menor caminho do êxito.”*

Charles Chaplin

## Resumo

Após o isolamento do grafeno em 2004, a comunidade científica, rapidamente, mostrou que ele apresenta propriedades notáveis. No entanto, à medida que a compreensão científica do grafeno amadureceu, ficou claro que ele também possui limitações: por exemplo, o grafeno não apresenta um *bandgap*, tornando-o pouco adequado para uso em dispositivos óptico-eletrônicos. Na busca por materiais mais atrativos para aplicações em dispositivos eletrônicos motivou explorações de monocamadas para além do grafeno, e que poderiam incorporar funcionalidades que o grafeno não possui. Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) são os principais candidatos neste campo. Os TMDs possuem uma ampla variedade de propriedades acessíveis através da escolha do átomo de calcogênio, átomo de metal e configuração atômica (1H, 1T e 1T'). Semelhante ao grafeno, os TMDs em monocamadas podem ser produzidos por meio de esfoliação mecânica, entretanto as aplicações úteis exigirão o desenvolvimento de métodos confiáveis para a síntese e crescimento das monocamadas. Neste trabalho, apresentamos um estudo teórico, por meio de cálculos DFT, da monocamadas de OsSe<sub>2</sub> na fase 1T'. Buscou-se, entre outras coisas, verificar a estabilidade do material, que foi comprovada quando se estuda a dispersão dos fônons, onde verificamos que os ramos acústicos e ópticos bem definidos e com valores positivos definidos representa um ponto forte no sentido da validação da estabilidade do Disseleneto de Ósmio. Estudamos, também, a estrutura de banda, onde verificou-se que o material apresenta um *gap* indireto. Uma outra análise que foi realizada está associada às propriedades termodinâmicas, onde entre tantas grandezas, verificou-se que a capacidade térmica aumenta rapidamente à medida que a temperatura aumenta na faixa de 0 a 200K, atingindo o limite de Dulong-Petit em torno de 600K.

Palavras-Chaves: monocamadas, DFT, fase 1T'.

## Abstract

After the isolation of graphene in 2004, the scientific community, quickly, showed that it has remarkable properties. However, as scientific understanding of graphene increased, it became clear that it also had limitations: Graphene has no bandgap, for example, making it unsuitable for use in optoelectronic devices. In the search for more attractive materials for applications in electronic devices motivated explorations of monolayers beyond graphene, that could incorporate functionalities that graphene does not have. Transition Metal Dichalcogenides (TMDs) are the main candidates in this field. TMDs have a variety of properties determined by the choice of chalcogen atom, metal atom, and atomic configuration (1H, 1T, and 1T'). Similar to graphene, single-layer TMDs can be prepared by mechanical exfoliation. However, reliable methods for the synthesis and growth of monolayers need to be developed for useful applications. In this work, we present a theoretical study, through DFT calculations, of the OsSe<sub>2</sub> monolayers in the 1T' phase. Among other things, we have tried to verify the stability of the material. This was confirmed by the phonon dispersion study, where we found that the acoustic and optical branches are well defined with positive values, which is a strong point for checking the stability of osmium diselenide. We have studied the band structure and found that the material has an indirect gap. Another analysis that was carried out is related to the thermodynamic properties, in which so many quantities are involved that it was found that the heat capacity increases rapidly with increasing temperature in the range from 0 to 200 K and the Dulong-Petit limit at about 600K.

Key-Words: monolayers, DFT, 1T' phase.

## Lista de Abreviaturas e Siglas

DFT	...	Teoria do Funcional da Densidade
TMD	...	Dicalcogeneto de Metal de Transição
DOS	...	Densidades de Estados
LDA	...	Aproximação da Densidade Local
GGA	...	Aproximação do Gradiente Generalizado
IR	...	Infra Vermelho
eV	...	elétron-Volts
PBE	...	Perdew-Burke-Ernzerhof
CAPZ	...	Cerpeley-Alder-Perdew-Zunger

## Lista de Figuras

1.1	Estrutura Cristalina do (a) Grafeno, (b) h-BN, (c) Triazina e (d) Modelo de estrutura de tri-s-triazina de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	18
1.2	Estrutura genérica MX <sub>2</sub> de um TMD na forma de <i>bulk</i> . . . . .	19
1.3	Estrutura Cristalina do TMD nas fases de monocamadas. . . . .	22
2.1	Celula de Wigner-Seitz em 2D. . . . .	29
2.2	Zonas de Brillouin para várias redes comuns: (a) rede cúbica simples; (b) rede cúbica de corpo centrado, ccc; (c) rede cúbica de face centrada, fcc; (d) rede hexagonal compacta; (e) rede quadrada. O centro da zona ( $\mathbf{k} = 0$ ) é indicado pela letra grega $\Gamma$ . Pontos no interior da ZB são indicados com letras gregas e pontos na sua superfície externa são indicados com letras do alfabeto latino. . . . .	31
2.3	Tabela periódica com destaque para os metais de transição (em verde) e calcogênios (em laranja) cujas combinações formam TMDs. . . . .	37
2.4	Fases prismática e anti-prismática. . . . .	37
3.1	Estrutura monoclinica de OsSe <sub>2</sub> . (a) e (b) representam as diferentes visões da célula primitiva e posição dos átomos de Ósmio (azul) e Selênio (amarelo). (c) A célula primitiva foi replicada nas direções B e C. . . . .	62
3.2	Estrutura de banda eletrônica para OsSe <sub>2</sub> monoclinico e densidade total de estados (DOS) próximo ao nível de Fermi (escolhido para ser 0,0 eV) calculado usando GGA-PBE (linhas pretas sólidas), LDA-PWC (linhas vermelhas pontilhadas) e HSE06 (ponto azul tracejada linhas) funcionais de troca e correlação. . . . .	64

3.3	Densidades parciais eletrônicas de estados (PDOS) LDA e GGA do OsSe <sub>2</sub> monoclinico por átomo (Os e Se) e por tipo de orbital (linha preta sólida s, linha vermelha tracejada p e linha azul pontilhada d). . . . .	65
3.4	Absorção óptica do OsSe <sub>2</sub> monoclinico em função do comprimento de onda (em nm) quando a luz incidente é polarizada ao longo dos planos cristalinos e uma amostra policristalina (poli), usando os funcionais de troca e correlação GGA e LDA. . . . .	67
3.5	Curvas de dispersão de fônons do OsSe <sub>2</sub> monoclinico na faixa de frequência de 0 a 320 cm <sup>-1</sup> , calculadas usando os funcionais de correlação de troca GGA-PBE e LDA-PWC. . . . .	68
3.6	Espectro infravermelho do OsSe <sub>2</sub> monoclinico na faixa de 0 - 400cm <sup>-1</sup> . Os números correspondem às frequências normais. . . . .	70
3.7	Espectro Raman de monoclinica fase 1T' OsSe <sub>2</sub> na faixa de 50-350 cm <sup>-1</sup> . Os números correspondem às frequências normais. . . . .	70
3.8	Os potenciais termodinâmicos para a estrutura monoclinica OsSe <sub>2</sub> : entalpia (linhas azuis sólidos+círculos), energia livre (linhas vermelhas sólidos+círculos) e T× entropia (linhas verdes sólidos+círculos) em unidades eV em função da temperatura (em K). . . . .	72
3.9	Capacidade térmica a volume constante C <sub>V</sub> para a estrutura monoclinica OsSe <sub>2</sub> em função da temperatura em K. . . . .	74

## Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros de rede para fase monoclinica 1T' de OsSe <sub>2</sub> usando DFT LDA-CAPZ, GGA-PBE e HSE06. Os comprimentos (a, b, c) estão em Å, os volumes (V) em Å <sup>3</sup> e os ângulos ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ ) em graus. . . . .	63
-----	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>12</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>14</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>17</b>
1.1 Motivação e Objetivos . . . . .	24
1.2 Metodologia de Desenvolvimento de Trabalho . . . . .	24
1.3 Organização de Trabalho . . . . .	26
<b>2 Fundamentação Teórica</b>	<b>27</b>
2.1 Estrutura Cristalina. . . . .	27
2.2 Dicalcogenetos de Metal de Transição - TMD. . . . .	34
2.3 Fônons . . . . .	38
2.4 Propriedades Ópticas em Cristais . . . . .	40
2.5 Espectroscopia Infravermelho e Raman . . . . .	45
2.6 Teoria do Funcional de Densidade - DFT . . . . .	48
2.6.1 O Método de Kohn-Sham . . . . .	50
2.6.2 A Aproximação de Densidade Local (LDA) . . . . .	54
2.6.3 A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) . . . . .	57
2.7 Base de Ondas Planas . . . . .	59

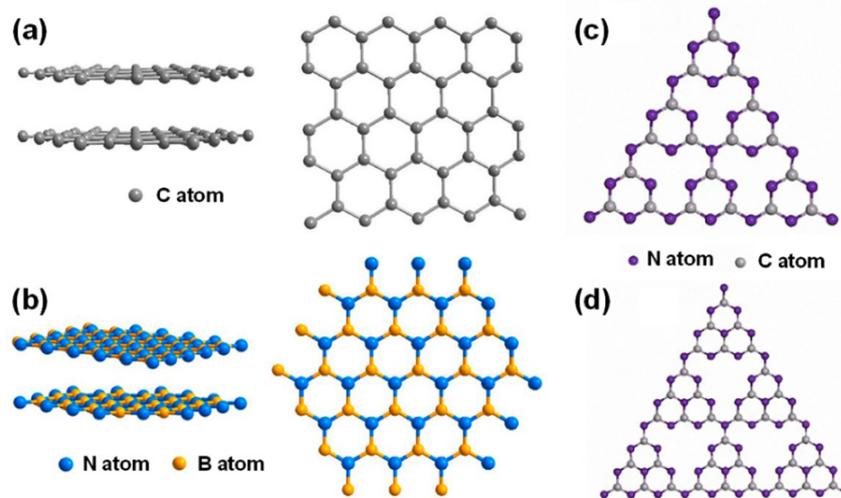
<b>3 Monocamada de TMD do OsSe<sub>2</sub> na fase 1T'</b>	<b>61</b>
3.1 Estrutura Cristalina do OsSe <sub>2</sub> . . . . .	61
3.2 Estrutura Eletrônica . . . . .	63
3.3 Absorção óptica . . . . .	66
3.4 Dispersão de Fônons . . . . .	68
3.5 Espectro infravermelho e Raman . . . . .	69
3.6 Propriedades Termodinâmicas . . . . .	70
<b>4 Conclusões e Perspectivas</b>	<b>75</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>78</b>
<b>Apêndice</b>	<b>85</b>
<b>A Trabalho da Tese</b>	<b>86</b>
<b>B Capítulos de Livros</b>	<b>89</b>

# 1 Introdução

Como seria a humanidade sem a busca incessante por respostas intrigantes e, dessa forma, abordar questões essenciais para nossa preservação em sociedade? Entendemos que essa jornada para compreensão de como se comportam os princípios fundamentais da natureza nos proporciona novos aprendizados e, que, ao mesmo tempo, não são tão patentes aos nossos olhos. Com o passar do tempo aprendemos a desenvolver ciência com alto grau de maturidade o que nos proporcionou desenvolver novas descobertas, para além das teorias e tecnologias diversas. Acompanhamos na história vários cientistas na busca por soluções para grandes enigmas que, além de trazer luz para questões teóricas, levam a aplicações tecnológicas significativas, ou seja, colocam a ciência a favor da humanidade. Um bom exemplo que presenciamos, nesse sentido, foi a descoberta do Grafeno (NOVOSELOV et al., 2004), que é uma nova forma de olharmos para o Carbono (C) e que se notabilizou como uma estrutura bidimensional, com uma quantidade de propriedades que foram estudadas e investigadas com rigor, onde verificaram que esses materiais são bons para diversas aplicações tecnológicas, tais como: condutividade elétrica e maleabilidade (WANG et al., 2014).

Com o passar do tempo e do avanço tecnológico na síntese de diversos matérias, buscou-se explorar a possibilidade de desenvolver ligas e/ou estruturas que se comportassem de forma similar ao Grafeno. A caracterização dos mais diversos materiais trabalham com uma quantidade variada de parâmetros e propriedades, sendo a dimensionalidade (tamanho) da estrutura um dos pontos relevantes para a análise. A chegada de novas tecnologias aumenta a possibilidade de novas descobertas e posterior produção de novos tipos de materiais, foi o que aconteceu com Grafeno (ver Fig. 1.1-a), o primeiro material 2D sintetizado em laboratório (BERGER et al., 2004; ZHANG et al., 2005). Por muito

Figura 1.1: Estrutura Cristalina do (a) Grafeno, (b) h-BN, (c) Triazina e (d) Modelo de estrutura de tri-s-triazina de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .



Fonte: Adaptado do artigo (TAN et al., 2017)

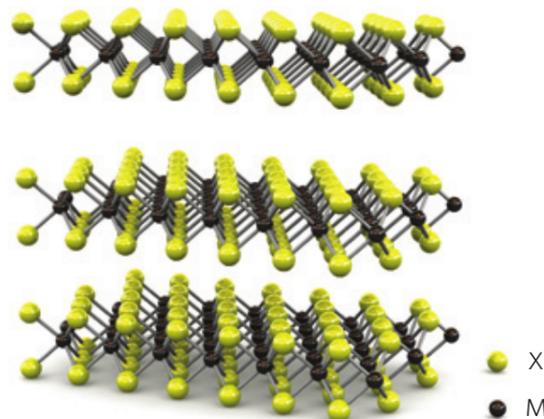
tempo acreditou-se que a realização de materiais 2D não eram possíveis, segundo alguns grupos de teóricos como é o caso de Landau e Peierls (PEIERLS, 1997; LANDAU, 1937) que argumentavam que qualquer cristal 2D era termodinamicamente instável. Depois de 2004, Andre Geim e Kostya Novoselov da Universidade de Manchester conseguiram isolar uma folha de Grafeno contendo uma única camada de átomo de carbono usando o método “fita adesiva” (NOVOSELOV et al., 2004, 2005). Este resultado foi laureado com o Prêmio Nobel de Física de 2010. A família de materiais em camadas 2D ganhou atenção considerável nos últimos anos, começando com o Grafeno (NOVOSELOV et al., 2004). A divulgação de cada novo material leva ao entusiasmo e ao mistério por causa das propriedades contrastantes desses materiais 2D de suas formas em *bulk*. A biblioteca<sup>1</sup> de estruturas 2D está aumentando de tamanho a cada ano e contém mais novas estruturas (materiais) exóticos que podem ser facilmente clivada em monocamadas 2D sub-nanométricas (BUTLER et al., 2013; ZHANG, 2018). Esses materiais 2D (ZHANG et al., 2018) incluem os Dicalcogenetos de Metal de Transição (sigla em inglês - TMD) podemos citar, por exemplo, os mais investigados:  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{WTe}_2$ , nitreto de boro hexagonal (h-BN), siliceno 2D, germânio 2D e MXenes (carbone-

<sup>1</sup>Na Fig. 1.1-b-c-d, temos uma representação de estruturas 2D que vem proporcionando o avanço do estudo nessa área.

tos/nitreto 2D) (TAN et al., 2017).

Podemos falar que a descoberta do Grafeno, no entanto, foi apenas o começo da história relacionada a esses materiais bidimensionais. O Grafeno é um material de destaque dos demais materiais 2D devido às suas propriedades peculiares como estrutura de banda eletrônica exclusiva, alta transparência com *bandgap* de 0 V e condutividade térmica ( $3000\text{--}5000\text{ Wm}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ) (ZHU et al., 2010). Essas propriedades únicas permitiram que o Grafeno fosse um ator significativo em telas de cristal líquido e LEDs, etc. No entanto, o Grafeno é um semimetal com *bandgap* nulo e, nesse cenário, pode-se dizer que outros materiais 2D, principalmente os TMDs, apresentam o que o Grafeno não pode oferecer: uma faixa de *bandgap* de 1,2 a 1,9 eV (GUSAKOVA et al., 2017), que corresponde admiravelmente ao espectro solar e análogos às necessidades industriais em curso em energia fotovoltaica. As próximas gerações da nanoeletrônica exigem um discurso do desejo crescente de reduzir o tamanho dos elementos no circuito, mas não a qualidade. Devido ao uso de camadas finas monoatômicas de materiais 2D e sua qualidade fina, é possível controlar condutividade com mais eficiência. Além disso, a dispersão do portador de carga é reduzida em materiais 2D em comparação com sua forma de *bulk*, devido ao número reduzido de ligações pendentes (VELICKÝ; TOTH, 2017).

Figura 1.2: Estrutura genérica  $\text{MX}_2$  de um TMD na forma de *bulk*



Fonte: Adaptado do artigo (WANG et al., 2012)

O que se verificou, desde o início dos estudos de monocamadas, é a presença de

ligações covalentes (fortes) e uma interação de van der Waals (fraca) (BUTLER et al., 2013) entre as camadas dos calcogenetos (ver Fig. 1.2). Essa característica favorece a separação da estrutura tridimensional (*bulk*) em camadas unidimensionais, usando a clivagem micromecânica (TORRES et al., 2014). A estrutura em monocamadas apresenta propriedades eletrônicas eficientes e condutividade muito maior dentro das camadas do que entre as camadas, normalmente com três ou quatro ordens de magnitude (FIVAZ; MOOSER, 1967; NOVOSELOV et al., 2012). Algumas das propriedades notáveis que tornam os materiais 2D interessantes são: alta mobilidade de portadores, supercondutividade, flexibilidade mecânica, excepcional condutividade térmica, grande fotoluminescência, alta absorção óptica, efeito Hall de spin quântico, fortes interações luz-matéria e observação de ambientes altamente confinados (LIU et al., 2015; LOW et al., 2017). Curiosamente, essas propriedades podem ser eficientemente aproveitadas em materiais 2D por meio de engenharia de deformação (WANG et al., 2015; MISHCHENKO et al., 2014).

Os dicalcogenetos de metal de transição em monocamadas contêm um grande número de cristais e são representados pela fórmula geral de  $MX_2$  onde M é um metal de transição dos grupos IV–B (Ti, Zr, Hf), V–B (V, Nb, Ta), VI–B (Mo, W), VII–B (Tc, Re) e X é um elemento calcogeneto do grupo VI–A (S, Se, Te) (JARIWALA et al., 2014). Dependendo do número de camadas, composição dos elementos químicos e presença ou ausência de dopante, os TMDs exibem um *bandgap* variando de 0 a 2 eV, ao contrário do Grafeno puro, que é um semimetal com *bandgap* nulo (WANG et al., 2012).

Os TMDs podem ser classificados em metais, semimetais, isolantes e supercondutores com base na composição elementar e *layout* estrutural. Acreditasse que as monocamadas em TMDs, são os principais sucessores do Grafeno, tendo em vista que possuem propriedades que perpassam por transparência, flexibilidade e são tão finos quanto o Grafeno (ZHANG, 2015). Além de compartilhar comparabilidade de *bandgap*, relação on/off, mobilidade do portadores de carga que é presente no silício. Os TMDs, também podem, ser empilhados em um substrato flexível suportando tensões e deformações (CHENG et al.,

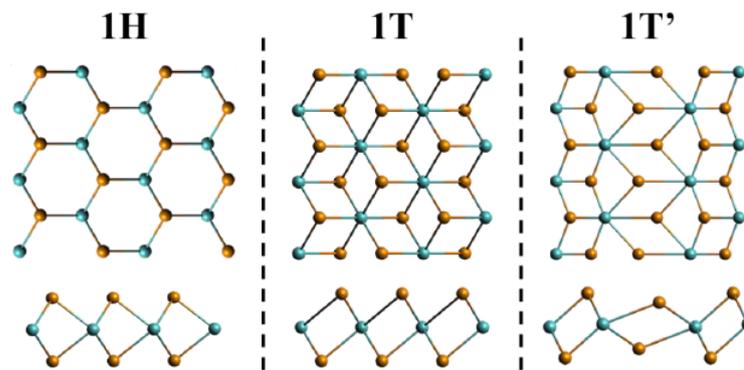
2014). A estrutura cristalina dos TMDs ( $\text{MX}_2$ ) apresenta uma camada atômica de metal de transição (M), intercalada entre duas camadas atômicas de calcogenetos (X). Em uma monocamada  $\text{MX}_2$ , uma ligação covalente é formada pela coordenação de orbitais  $d$  dos metais de transição M e orbitais  $p$  dos calcogenetos X. Entre cada camada individual há forças fracas de van der Waals (vdW). Devido à interação fraca vdW, os TMDs, na forma de *bulk*, podem ser esfoliados em monocamadas por métodos químicos, mecânicos ou eletroquímicos de esfoliação. Devido ao efeito de confinamento quântico e propriedades de superfície, existem várias propriedades observadas em TMDs de monocamada que não são verificadas na sua forma de *bulk*. O *bandgap* dos TMDs pode ser do tipo direto ou indireto, para as seguintes monocamadas de TMDs, como  $\text{MoS}_2$  (1,8 eV),  $\text{MoSe}_2$  (1,5 eV),  $\text{MoTe}_2$  (1,1 eV),  $\text{WSe}_2$  (1,6 eV) temos um *bandgap* direto, embora seus materiais na forma de *bulk* apresentem *bandgap* indireto com valores de energias menores (KUMAR; AHLUWALIA, 2012).

É importante mencionar que as estruturas de TMDs relacionadas, até então, nesse trabalho, não apresentam a fase  $1T'$  que representa a fase estudada na estrutura do  $\text{OsSe}_2$  que é o ponto central da nossa investigação. Entretanto, mencionamos todo esse escopo de resultados, com o intuito de ratificar o quanto esse campo de estudo tem sido promissor nos últimos anos. O  $\text{MX}_2$  pode ser apresentado em três tipos de estruturas cristalinas baseadas no empilhamento atômico: uma fase octaédrica ( $1T$ ), fase trigonal prismática ( $2H$ ) e uma fase romboédrica ( $3R$ ) (HU et al., 2018; THANH et al., 2018). Na fase  $2H\text{-MX}_2$ , cada átomo M colabora prismaticamente com seis átomos X vizinhos e na fase  $1T\text{-MX}_2$ , os seis átomos X próximos exibem um octaedro distorcido, circulando um átomo M. A fase  $2H$  é termodinamicamente estável e a fase  $1T$  é metaestável. A fase  $1T$  é termodinamicamente instável e apresenta comportamento metálico, enquanto a fase  $2H$  é termodinamicamente estável e apresenta comportamento semicondutor que é importante para as propriedades opto-elétricas (NAWZ et al., 2020).

Quando foi mencionado, no paragrafo acima, a respeito das fases  $1T$ ,  $2H$  e  $3R$

o objetivo é promover um encadeamento lógico que esteja conectado com a literatura que trata o tema. Mas estamos desenvolvendo um estudo, teórico, considerando monocamadas do OsSe<sub>2</sub> e nesse caso há apenas 3 configurações atômicas (NAYLOR et al., 2017) 1H, 1T e 1T'. Na Fig. (1.3) temos uma visão superior e lateral para as três representações que as monocamadas de TMD podem apresentar. Atente para o fato de que a fase 1T' se comporta como uma representação distorcida de 1T. Teoricamente,

Figura 1.3: Estrutura Cristalina do TMD nas fases de monocamadas.



Fonte: Adaptado do artigo (NAYLOR et al., 2017)

essa estrutura tem chamado a atenção de vários grupos de pesquisas, tendo em vista sua versatilidade de aplicações como é o caso do efeito Hall de spin quântico (QSH) (QIAN et al., 2014). Materiais de TMDs com essa fase poderiam, portanto, fornecer uma rota alternativa para dispositivos eletrônicos quânticos, como a computação quântica. Previsões teóricas, também, destacam que 1T'-MX<sub>2</sub> seria adequado para estruturas inovadoras para transistores que podem ser comutadas por meio de uma transição de fase topológica em vez de esgotamento de portadora convencional.

Por ser uma fase pouco estudada estamos adentrando em uma ambiente muito propício para desenvolvermos uma pesquisa que apresenta resultados inéditos, um outro ponto extra é que estamos trabalhando com os elementos químicos (Os e Se) que não foram explorados em detalhes como estruturas de monocamadas de TMD, ou seja, estamos avançando para um campo que pode ser promissor do ponto de vista teórico na qual buscamos caracterizar as propriedades físicas do OsSe<sub>2</sub>. O que sabemos, atualmente,

é que as monocamadas cobrem uma incrível gama de propriedades elétricas, químicas, ópticas e mecânicas em que, talvez a descoberta mais surpreendente seja que esses cristais podem ser combinados livremente para criar materiais completamente novos (GEIM; GRIGORIEVA, 2013).

Desde a década de 1990, os cálculos de estrutura eletrônica baseados na teoria do funcional da densidade tornaram-se cada vez mais populares na física da matéria condensada, química quântica e ciência dos materiais. A teoria do funcional da densidade (sigla em inglês DFT) é de longe a abordagem mais usada para cálculos de estruturas eletrônicas atualmente. Geralmente é chamado de método de primeiros princípios ou método *ab initio*, uma vez que permite determinar muitas propriedades de um sistema de matéria condensada apenas fornecendo informações estruturais básicas sem nenhum parâmetro ajustável. Ele fornece uma maneira alternativa de investigar sistemas de matéria condensada, além do método experimental tradicional e método teórico puro baseado na teoria quântica de campos (TSVELIK, 2007). Está se tornando uma ferramenta útil usada por experimentais e teóricos para entender as propriedades características dos materiais e fazer previsões específicas de fenômenos observáveis experimentalmente para materiais reais e para projetar novos materiais.

Os programas, amplamente, utilizados, hoje, são baseados na teoria funcional de densidade original proposta por Kohn-Sham (MARTIN, 2020; CUEVAS, 2010). A proposta de (representação) Kohn-Sham é baseada em substituir o problema original de muitos corpos por um sistema auxiliar de partículas independentes, especificamente, mapeando o sistema original de interação com um potencial real em um sistema fictício sem interação pelo qual os elétrons se movem dentro de um sistema efetivo. Os efeitos de muitos corpos são aproximados por um funcional de troca e correlação no potencial efetivo de partícula única de Kohn-Sham. Os funcionais de troca e correlação mais amplamente utilizados são: a aproximação de densidade local (LDA) (PAINTER; AVERILL, 1982) e a aproximação de gradiente generalizado (GGA) (HAMPRECHT et al., 1998).

## 1.1 Motivação e Objetivos

Estudar a estrutura cristalina de OsSe<sub>2</sub> na sua forma de monocamadas (fase 1T'), buscando estabelecer, com o uso de Teoria Funcional de Densidade (sigla em inglês - DFT) as propriedades estruturais, eletrônicas, propriedades termodinâmicas, absorção ótica, e espectro Raman.

- Realizar um estudo, detalhado, de propriedades estruturais, mecânicas, eletrônicas, ópticas, modos vibracionais (infravermelho e espectro Raman);
- Descrever as e propriedades termodinâmicas (entalpia, entropia, energia livre e calor específico à volume constante) da monocamada de OsSe<sub>2</sub>;
- Estudar as, possíveis, aplicações da estrutura em diversas áreas da nanociência e nanotecnologia;
- Descrever os fônons e avaliar a estabilidade da monocamada;
- Verificar até que ponto as propriedades termodinâmicas podem ser consideradas no processo de estabilidade da estrutura.

## 1.2 Metodologia de Desenvolvimento de Trabalho

Os cálculos usados para estudar a estrutura de TMD (OsSe<sub>2</sub>) foram realizados via simulação computacional no formalismo DFT por uma implementação do código CASTEP (CLARK et al., 2005). Os funcionais usados, foram: Aproximação de Gradiente Generalizada (GGA) com a parametrização Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW et al., 1996) e Aproximação de Densidade Local (LDA) com parametrização Ceperley-Alder-Perdew-Zunger (CAPZ) (MAJEWSKI; VOGL, 1992), usando como pseudo-potencial de norma conservada do tipo Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) que é realizado para fins de comparação, uma vez que ambos os pseudo-potenciais reduzem significativamente o

custo computacional ao diminuir a energia de corte do conjunto de base de onda planas, ao mesmo tempo em que obtém ótima precisão nos resultados de propriedades eletrônicas, de absorção óptica, vibracionais e termodinâmicas. Uma base de onda plana definida com energia de corte de 500 eV é usada a fim de se buscar alta precisão nos resultados, levando em consideração a seguinte configuração de valência eletrônica para cada elemento atômico: Se- $4s^24p^4$  e Os- $5d^66s^2$  usando uma grade de Monkhorst-Pack (BENDE et al., 2017) de  $1 \times 4 \times 2$  para calcular as integrais no espaço recíproco. Assim, para garantir a precisão de nossos resultados, calculamos as otimizações geométricas para a estrutura monoclinica de OsSe<sub>2</sub> para ambas as aproximações GGA-PBE e LDA-CAPZ, levando a estrutura ao seu estado fundamental. De forma a efetuar a minimização da energia e a otimização da geometria, realizamos os seguintes critérios de convergência: a tolerância total de energia foi de  $0.1667 \times 10^{-3}$  eV/átomo, tolerância máxima de força iônica de  $0.3 \times 10^{-1}$  eV/Å, pressão menor que  $0.5 \times 10^{-1}$  GPa e deslocamento atômico máximo não excedendo  $0.1 \times 10^{-2}$  Å. O minimizador geométrico de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) (PFROMMER et al., 1997) tem sido usado para operar a convergência geométrica da monocamada OsSe<sub>2</sub> a partir da otimização de célula unitária. No esquema BFGS, para cada passo de campo auto-consistente, os parâmetros eletrônicos de minimização adotados foram os seguintes: pontos baixos: tolerância de convergência atômica para a energia total por átomo de  $0.1667 \times 10^{-4}$  eV, tolerância de convergência de energia própria de  $0.1 \times 10^{-5}$  eV e uma janela de convergência de 3 ciclos. A energia de corte da base de onda plana definida para essas simulações de cálculo foi de 500 eV e a qualidade dos cálculos foi mantida fixa desde que o volume da célula unitária varie no momento da otimização da geometria.

## 1.3 Organização de Trabalho

Nesse trabalho, temos o seguinte encadeamento de capítulos: No Capítulo 2 apresentamos o estado da arte da linha de investigação, onde apresentamos em linha geral as propriedades dos TMDs, as propriedades de um cristal e finalizamos esse capítulo falando sobre Teoria do Funcional da Densidade (DFT), considerando que os cálculos empregados no trabalho utilizam essa metodologia. No Capítulo 3 descrevemos os objetivos de nosso estudo propriamente dito, ou seja, as propriedades físicas da monocamada de TMD do OsSe<sub>2</sub>. Capítulo 4 apresentados a conclusão do trabalho e possibilidades futuras de estudo.

## 2 Fundamentação Teórica

Nesse capítulo apresentaremos a base conceitual do estudo (pesquisa), que está sendo desenvolvido a cerca das monocamadas de TMD do  $\text{OsSe}_2$  na fase  $1T'$ . É importante mencionar que estamos desenvolvendo uma investigação teórica que calcula as propriedades físicas, tais como: a estrutura de bandas de energia, densidade de estados, entre outras. Um ponto decisivo para essa investigação reside no fato que essa estrutura de TMD e na fase  $1T'$  não apresenta literatura abundante, o que reflete, de fato, uma investigação que produzirá resultados genuínos. Tem-se notado, também, que estamos desenvolvendo uma análise que se mostra coerente quando estamos nos guiando por resultados experimentais, de estruturas que apresentam uma certa similaridade (PUTUNGAN et al., 2015). Um outro ponto interessante do estudo tem a ver com o resultado no que se refere a estabilidade da estrutura, ponto que é discutido mais a frente nesse trabalho ao apresentarmos a dispersão dos fônons. Dessa forma, temos o pioneirismo na descrição teórica da fase  $1T'$  do  $\text{OsSe}_2$ , uma estrutura que poderá ser sintetizada mais a frente, fato esse que legitima mais ainda a predição teórica da estrutura de Disseleneto de Ósmio. Em linhas gerais esse capítulo trará o embasamento do ferramental teórico para o estudo, a fim de balizarmos a análise e como resultado que a parte computacional (simulação) seja bem executada e os resultados bem interpretados.

### 2.1 Estrutura Cristalina.

Esta secção cumpre o papel de apresentar os detalhes, importantes, de estruturas cristalinas de uma forma geral. Partindo do fato de que o nosso estudo está considerando um arranjo periódico, e que nas estruturas em monocamadas usamos em sua constituição redes cristalinas. Saber as propriedades, das estruturas cristalinas, desses materiais cons-

titui uma condição básica para que seja feita uma boa análise dos resultados.

No estado cristalino, os núcleos atômicos e todas as propriedades espaciais se encontram distribuídos periodicamente no espaço. O cristal é completamente descrito pelos tipos e posições dos núcleos em uma unidade básica, chamada célula unitária ou primitiva, e pelas regras que descrevem a repetição desta unidade (translações). As posições e tipos de átomos na célula primitiva formam o que se chama de base. O conjunto de translações que gera a estrutura periódica é uma rede de pontos no espaço denominado de rede de Bravais. Tal conjunto de translações forma um grupo, que deve ser somado ao grupo de operações de simetria que deixam invariante o cristal (rotações, reflexões, inversões) (KITTEL; MCEUEN, 2018).

Os pontos da rede de Bravais, que localizam um sítio da rede, são dados por:

$$\mathbf{R}(n_1, n_2, n_3) = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são vetores primitivos da rede e,  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são números inteiros. Os vetores primitivos não são únicos, assim como a célula primitiva. O volume da célula primitiva é sempre o mesmo, independentemente de qual seja a célula adotada, de modo que podemos expressá-lo através dos vetores primitivos da rede de Bravais:

$$\Omega_{CP} = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|. \quad (2.2)$$

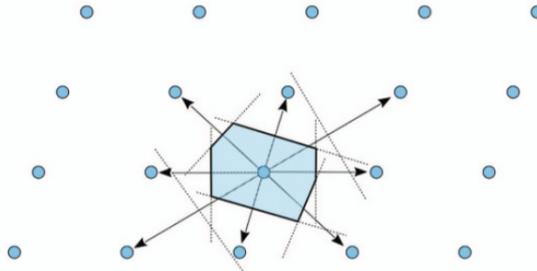
A célula de Wigner-Seitz<sup>1</sup> de um sistema cristalino é aquela, dentre as muitas células unitárias possíveis, com o menor volume e que mantém a mesma simetria da rede de Bravais. A partir da origem, esta célula é construída traçando-se retas entre um ponto da rede e seu vizinho mais próximo e, em seguida, tomando-se planos perpendiculares às retas e que dividem estes segmentos em duas partes iguais (ver Fig.(2.1)). A célula de Wigner-Seitz é composta pelo poliedro formado pela interseção destes planos, tendo

---

<sup>1</sup>Nomeada em homenagem a Eugene Wigner e Frederick Seitz.

como centro o ponto da rede inicialmente tomado (HOFMANN, 2015). A importância da célula de Wigner-Seitz reside na sua íntima relação com a chamada zona de Brillouin, que veremos mais na frente.

Figura 2.1: Célula de Wigner-Seitz em 2D.



Fonte: Adaptado do Livro (IADONISI et al., 2014)

Uma estrutura cristalina é descrita pelo conjunto de operações de simetria a que é submetida, mas que a mantém inalterada. Existem 32 combinações diferentes de elementos de simetria resultando em 32 grupos de simetria pontual. Esses grupos pontuais estão distribuídos entre 7 sistemas cristalinos e 14 redes de Bravais:

1. Sistema cúbico: contém as redes de Bravais cujo grupo pontual é o grupo de simetria de um cubo. Três redes de Bravais com grupos espaciais não-equivalentes possuem o mesmo grupo pontual de simetria cúbica. São as redes cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada.
2. Sistema tetragonal: construído através do afastamento de duas faces opostas da rede cúbica simples, formando um prisma retangular com base quadrada com altura diferente das arestas da base. Aplicando o mesmo processo a uma rede cúbica simples, obtém-se o sistema tetragonal centrado. Duas redes no total.
3. Sistema ortorrômbico: obtido pela deformação das bases quadradas do sistema tetragonal em retângulos, produzindo um objeto com lados perpendiculares desiguais. A rede ortorrômbica de base centrada é obtida acrescentando um ponto da rede em dois lados opostos da face do objeto. A rede ortorrômbica de corpo centrado é obtida pelo acréscimo de um ponto da rede no centro do objeto, e a rede ortorrômbica

de face centrada é obtida pela adição de um ponto da rede nos centros das faces do objeto. Quatro redes no total.

4. Sistema monoclinico: a rede monoclinica simples resulta quando se distorcem as faces retangulares perpendiculares a um dos eixos ortorrômbicos de modo que estas passam a ter forma de paralelogramos. Fazendo a mesma coisa com a rede ortorrômbica de base centrada é produzida a rede monoclinica de base centrada. Duas redes no total.
5. Sistema triclinico: a destruição da simetria do cubo é completada movendo os paralelogramos da rede ortorrômbica simples de modo que nenhum eixo fica perpendicular aos outros dois. A rede triclinica simples não possui qualquer restrição, a não ser que faces opostas sejam paralelas. Há apenas uma rede desse tipo.
6. Sistema trigonal: o sistema trigonal simples (ou romboédrico) é obtido esticando um cubo ao longo de um de seus eixos diagonais. Apenas uma rede.
7. Sistema hexagonal: o grupo pontual hexagonal é o grupo de simetria de um prisma com hexágono regular como base. A rede hexagonal simples tem o grupo pontual hexagonal como grupo de simetria e é a única rede de Bravais no sistema hexagonal.

O grupo espacial é a soma dos grupos de translação e pontual, o que conduz a formação de 230 grupos que descrevem todos os tipos de arranjos de simetria existentes para os cristais.

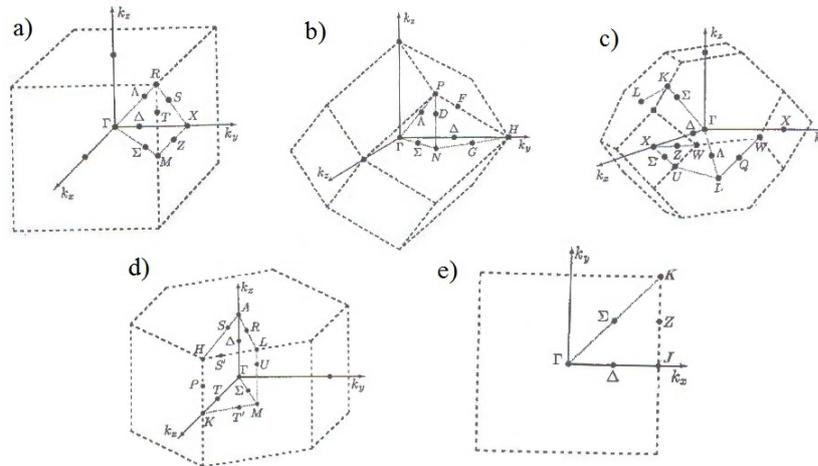
Uma base de vetores de uma rede real, pode se relacionar com uma base de vetores no espaço recíproco, através da seguinte relação:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.3)$$

onde  $\mathbf{b}_i$  são os vetores da rede recíproca e  $\mathbf{a}_j$  são os vetores da rede real. Este procedimento aplicado aos vetores da rede de uma célula de Wigner-Seitz leva a construção da primeira

zona de Brillouin, assim descrita por atender a condição de Bragg para o espalhamento elástico. Assim, a primeira zona de Brillouin (ou simplesmente zona de Brillouin, ZB) é a célula de Wigner-Seitz descrita no espaço recíproco (NEIL et al., 2020). A Fig.(2.2) ilustra algumas zonas de Brillouin com pontos e linhas de alta simetria para alguns cristais.

Figura 2.2: Zonas de Brillouin para várias redes comuns: (a) rede cúbica simples; (b) rede cúbica de corpo centrado, ccc; (c) rede cúbica de face centrada, fcc; (d) rede hexagonal compacta; (e) rede quadrada. O centro da zona ( $\mathbf{k} = 0$ ) é indicado pela letra grega  $\Gamma$ . Pontos no interior da ZB são indicados com letras gregas e pontos na sua superfície externa são indicados com letras do alfabeto latino.



Fonte: Adaptado do Livro (VIANNA, 2004)

Um ponto da rede recíproca que localiza um sítio é obtido pelo vetor  $\mathbf{G}$  dado por:

$$\mathbf{G}(n_1, n_2, n_3) = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3 \quad (2.4)$$

onde os  $n_i$  são inteiros. Um vetor  $\mathbf{G}$  da rede recíproca é perpendicular a um conjunto de planos na rede cristalina real, sendo o comprimento de  $\mathbf{G}$  inversamente proporcional à distância entre os planos deste conjunto designados pelos índices de Miller ( $h, k, l$ ) que são usados em cristalografia. A notação usada para vetores da rede recíproca e conjuntos de planos cristalinos específicos é  $(hkl)$ . Se um plano não intercepta um vetor da rede direta, o índice de Miller correspondente é zero. Se um plano intercepta um vetor que aponta no sentido negativo, o índice de Miller correspondente tem uma linha desenhada sobre si. Para evitar confusão com planos na rede direta e direções na rede recíproca, colchetes  $[hkl]$  são usados para direções na rede direta e planos na rede recíproca. Existe também

uma notação específica para indicar famílias de planos ou de vetores na rede recíproca que são equivalentes por causa da simetria da rede. Por exemplo,  $\{100\}$  indica os planos (100), (010) e (001). A notação equivalente para direções (incluindo sentidos negativos) é  $\langle hkl \rangle$ . Redes hexagonais usam quatro índices de Miller ( $hklm$ ): um para cada um dos três vetores coplanares, espaçados de  $120^\circ$  entre si, e outro índice na direção normal a este plano.

Consideremos agora, os autoestados de qualquer operador definido para o cristal periódico. Qualquer operador desse tipo é invariante, por exemplo  $\hat{H}$ , se submetido a translações  $\mathbf{T}(n_1, n_2, n_3)$ . Podemos definir operadores de translação  $\hat{T}(n_1, n_2, n_3)$  que deslocam os argumentos de uma função de  $\mathbf{r}$ :

$$\hat{T}(n_1, n_2, n_3) \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, n_3)) \quad (2.5)$$

O Hamiltoniano de um cristal periódico é invariante sob a aplicação do operador  $\hat{T}(n_1, n_2, n_3)$  e, portanto, comuta com este operador. Logo, os autoestados  $\hat{H}$  devem ser autoestados de todos os  $\hat{T}(n_1, n_2, n_3)$ . O teorema de Bloch estabelece que os autoestados do operador de translação sofrem apenas uma mudança de fase quando passamos de uma célula do cristal para outra, de modo que é válida a relação dada por:

$$\hat{T}(n_1, n_2, n_3) \psi(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, n_3)] \psi(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Os auto estados de qualquer operador periódico, como o Hamiltoniano, podem ser escolhidos com valores definidos de  $\mathbf{k}$  que podem ser usados para classificar qualquer excitação de um cristal periódico. A consequência imediata da Eq.(2.6) é que as autofunções com um valor definido de  $\mathbf{k}$  são dadas pela expressão:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

onde  $\mathbf{k}$  pode ser usado para designar uma excitação de um cristal periódico e,

$$u_k [\mathbf{r} + \mathbf{T} (n_1, n_2, n_3)] = u_k (\mathbf{r}) . \quad (2.8)$$

Os auto-estados do operador Hamiltoniano, por exemplo, podem ser determinados individualmente para cada vetor  $\mathbf{k}$  em uma célula primitiva da rede recíproca (zona de Brillouin). Assim, para cada  $\mathbf{k}$  existe um conjunto discreto de autovalores,  $\varepsilon_{ik}$ , que descrevem a formação de bandas de energia, com *gaps* onde é proibida a ocorrência de auto-estados para qualquer valor de  $\mathbf{k}$ . Todos os auto-estados possíveis são especificados por  $\mathbf{k}$  dentro de uma célula primitiva da rede periódica no espaço recíproco, sendo a célula correspondente à zona de Brillouin, aquela adotada para representar as excitações eletrônicas nos cristais, porque suas fronteiras são os planos bissetores onde ocorre o espalhamento de Bragg. Assim, as bandas  $\varepsilon_{ik}$  devem ser funções analíticas de  $\mathbf{k}$  no interior da zona de Brillouin e apresentam descontinuidade nas fronteiras. As funções periódicas de Bloch  $u_k (\mathbf{r})$  obedecem à equação de autovalor:

$$\hat{H} (\mathbf{r}) u_k (\mathbf{r}) = \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + V (\mathbf{r}) \right] u_k (\mathbf{r}) = \varepsilon_{ik} u_k (\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Propriedades como densidade de estados e energia total de um sistema cristalino exigem uma soma sobre os estados com número quântico  $\mathbf{k}$ . Para autofunções que obedecem as condições de contorno periódicas de um cristal macroscópico de volume  $V$ , composto de  $N_1 N_2 N_3$  células, logo existe exatamente um valor de  $\mathbf{k}$  para cada célula. Desta forma, em uma soma sobre estados feita para determinar uma propriedade intrínseca de um cristal por célula unitária, basta fazer uma soma sobre os valores de  $\mathbf{k}$  divididos por  $N_1 N_2 N_3$ . Para uma função geral  $f_i(\mathbf{k})$ , onde  $i$  representa qualquer um dos estados discretos em cada valor de  $\mathbf{k}$ , o valor médio por célula será:

$$\bar{f}_i (\mathbf{k}) = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{\mathbf{k}} f_i (\mathbf{k}) . \quad (2.10)$$

Podemos substituir o somatório por uma integração sobre a zona de Brillouin, quando fazemos  $\Delta\mathbf{k}$  tender a zero (fazendo todas as dimensões do cristal tenderem a infinito) e tomamos o limite; então, podemos escrever:

$$\bar{f}_i(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} f_i(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \frac{\Omega_{CP}}{(2\pi)^3} \int_{ZB} f_i(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (2.11)$$

onde,

$$\Omega_{CP} = \frac{V}{N_1 N_2 N_3} \quad (2.12)$$

é o volume da célula primitiva da rede real e,

$$\Omega_{ZB} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{CP}} \quad (2.13)$$

é o volume da célula primitiva da rede recíproca.

Consideramos que o elemento de estrutura cristalina em 3D foram consideramos nessa secção, o que pretendemos abordar na próxima está mais relacionado com o escopo do nosso trabalho.

## 2.2 Dicalcogenetos de Metal de Transição - TMD.

O desenvolvimento de técnicas de esfoliação (NICOLSI et al., 2013; CHHOWALLA et al., 2013) tem avançado, possibilitando a síntese de muitos materiais em monocamadas. Apesar do desenvolvimento de diversas técnicas experimentais, ainda se faz necessário explorar a possibilidade de se desenvolver novas estruturas, e nesse ponto consideramos importante a aplicação de modelagem computacional, que se trata de uma vertente teórica, onde podemos, nesse ambiente, extrapolar e arriscar o máximo a fim de obtermos bons resultados que sejam promissores para as futuras sínteses de nano-estruturas. É importante mencionar que os TMDs se destacam por serem materiais com boas aplicações em eletrônica (YIN et al., 2021), e na literatura há estudos de diversos cenários, como

exemplos destacamos o Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), que apresenta possibilidades de aplicações em dispositivos óptico-eletrônicos (CHOI et al., 2017; WANG; MI, 2017), temos, também, o Disseleneto de Molibdênio ( $\text{MoSe}_2$ ) que por sua vez apresenta uma aplicabilidade para acumulo de energia (EFTEKHARI, 2017). Muitos materiais bidimensionais (2D) existem em forma de *bulk* que são constituídos pelo empilhamento de camadas com fraca atração inter-camadas, permitindo a esfoliação em camadas individuais, atômicamente finas. Essas estruturas cristalinas apresentam camadas de espessura de um átomo ou de espessura poliédrica de átomos que estão covalentemente ou ionicamente conectados com seus vizinhos dentro de cada camada, enquanto as camadas são mantidas juntas por meio de ligações de van der Waals ao longo do terceiro eixo (perpendicular ao plano). Qual seria uma boa definição para um TMD? É comum que os três elementos mais pesados do subgrupo do Enxofre, a saber, Selênio (Se), Telúrio (Te) e Polônio (Po), sejam chamados coletivamente de calcogênios, mas esse termo, de acordo com o guias oficiais, aplica-se igualmente a todos os elementos do Grupo 16 da Tabela Periódica, sendo apropriado, também, para Oxigênio (O) e Enxofre (S). Torna-se internacionalmente aceito que os elementos Oxigênio, Enxofre, Selênio e Telúrio serão chamados de calcogênios e seus compostos calcogenetos (BOUROUSHIAN, 2010). A maioria dos elementos de transição M do grupo IV (Ti, Zr..), grupo V (V, Nb..) ou grupo VI (Mo, W...) reagem com átomos de calcogênio para resultar em dicalcogenetos  $\text{MX}_2$  com uma relação estequiométrica de 1:2, cristalizando em estruturas 2D ou 3D, sendo formados das relações entre os níveis catiônicos de d e níveis aniônicos sp. As estruturas em camadas 2D, que podem ser formuladas como  $\text{M}^{4+}(\text{X}^{2-})_2$ , consistem em folhas ensanduichadas da forma X–M–X, separados por uma lacuna de van der Waals entre as camadas X de folhas adjacentes. Dentro das folhas, a coordenação dos íons metálicos é sêxtupla, octaédrica ou centrada no corpo prismática trigonal.

Como já mencionado neste texto, os TMDs são constituídos por uma estrutura que apresenta a seguinte equação estequiométrica X–M–X, sendo os elementos metálicos (M)

ensanduichados pelos calcogênios (X). Cada átomo de metal no  $\text{MX}_2$  coordena ligações covalentes a 6 átomos de calcogênio (3 de cada lado), e cada átomo de calcogênio liga-se respectivamente a 3 átomos de metal. Considere o exemplo do Disseleneto de Ósmio ( $\text{OsSe}_2$ ). A configuração eletrônica do Selênio (Se) é  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$  e do Ósmio (Os) é  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^6 6s^2$ . O Ósmio (Os) doar 2 elétrons para cada um dos 2 átomos do Selênio (Se), tornando-se  $\text{Os}^{4+}$  (2 elétrons restantes) entre 2  $\text{Se}^{-2}$  (Se agora tem 8 elétrons que é a configuração eletrônica de gás nobre). Cada Se se ligará a 3 átomos de Ósmio por ligações covalentes usando 6 dos 8 elétrons disponíveis e permitirá que a estrutura do  $\text{OsSe}_2$  assumam estabilidade. Essa ligação deixará um par de elétrons na camada externa do átomo de S.

Na Fig. (1.2) temos uma representação esquemática da disposição em camadas, onde está presente ligações covalentes entre os metais de transição e os calcogênios, e uma interação de van der Waals entre as camadas dos calcogênios subsequentes. Se faz necessário mencionar que a estrutura de *bulk* de um TMD, pode ser esfoliada a ponto de construirmos as estruturas em monocamadas. Como há uma interação de van der Waals (fraca), entre as camadas de calcogênios, temos, então, um ambiente propício para que esses materiais possam ser clivados mecanicamente por esfoliação em camadas individuais. Dependendo da combinação dos átomos de metal de transição e os átomos de calcogênios há uma grande variedade de monocamadas de TMDs que podem ser montadas. Conforme ilustrado na Fig. (2.3), temos uma representação da tabela periódica que deixa claro as possibilidades e diversidade de formação dos TMDs, cada um oferecendo um conjunto único de propriedades. Muitas dessas estruturas se cristalizam em uma forma semelhante ao grafeno o que acaba proporcionando uma anisotropia nas suas propriedades térmicas, mecânicas e químicas (WILSON et al., 1974). O que se tem relatado pelos mais variados grupos de pesquisa é que as monocamadas apresentam em geral uma espessura de aproximadamente (7 Å) (CHOI et al., 2017), a distância de ligação entre os metais (M–M) é da ordem de 3.15 Å à 4.03 Å dependendo do tamanho do elemento metálico

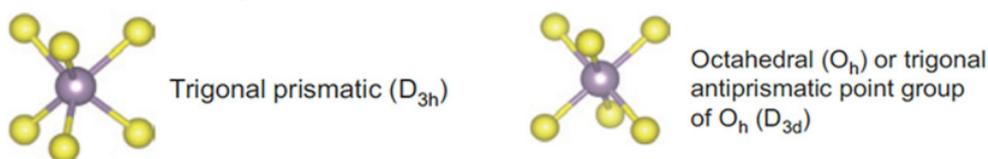
Figura 2.3: Tabela periódica com destaque para os metais de transição (em verde) e calcogênios (em laranja) cujas combinações formam TMDs.

1																	18	
H											M = Metal de transição						He	
Li	Be											X = Calcogênio	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg								
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Fonte: Adaptado do artigo (GIBNEY, 2015)

e dos íons dos calcogênios (DONG; KULJANISHVILI, 2017). É bom ressaltar que a fase 1T' do OsSe<sub>2</sub>, onde nosso trabalho foca, não tem uma literatura vasta. Entretanto, para que nosso trabalho, de Tese, sirva como uma fonte de pesquisa menciona-se algumas propriedades da fase 1H, 1T e 1T' de outras estruturas (LAI et al., 2021) que por sua vez, já apresentam uma literatura vasta. As monocamadas de TMDs, apresentam fases 1T - fase trigonal prismática (com grupo pontual  $D_{3h}$ ), 1H - trigonal anti-prismática ou octaédrica distorcida (grupo pontual  $D_{3d}$ ). Ambas as morfologias são mostradas na Fig.(2.4). As propriedades das estruturas podem ser analisadas considerando estudos teóricos com cálculos de primeiros princípios onde se determina entre outras coisas a estrutura de banda (ATACA et al., 2012).

Figura 2.4: Fases prismática e anti-prismática.



Fonte: Adaptado do artigo (DONG; KULJANISHVILI, 2017).

Quando levamos em consideração a fase 1T' sabemos muito pouco ainda, mas vale ressaltar que na literatura uma das possibilidades para explicar essa fase reside no fato de levamos em conta a dimerização dos metais de transição na fase 1T, a ponto dos mesmos

se estabilizarem em uma nova fase que a denominamos, também, como fase 1T distorcida (1T') (HAN et al., 2018). Sabemos, também, que a fase 1T' apresenta fase monoclinica com o grupo  $P_2/m$ .

Um outro ponto, importante, a ser mencionado sobre o TMD. Sua propriedade, de semiconductor, muda de acordo com a quantidade de camadas presente na estrutura. Em semicondutores, as bandas de valência (abaixo do gap) estão totalmente ocupadas por elétrons, enquanto as bandas de condução (acima do gap) estão totalmente vazias. Existem dois tipos de semicondutores, aqueles que são de gap direto, ou seja, onde o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução ocorrem no mesmo vetor de onda  $\mathbf{k}$  e aqueles de *gap* indireto, em que o topo da banda de valência máxima e o fundo da banda de condução mínima ocorrem em pontos  $\mathbf{k}$  distintos (colocar exemplo). A distinção entre semicondutores de *gap* direto e indireto é muito importante para o estudo das propriedades optoeletrônicas.

Adiante, teremos a oportunidade de descrevermos as propriedades de monocamada de TMD. No nosso caso de estudo, focaremos a atenção na fase 1T' do  $\text{OsSe}_2$ , considerando entre outras coisas que na literatura não se encontram muitos estudos a cerca da referida estrutura. Entendemos dessa forma, que daremos uma contribuição importante para o campo de estudo, além de ampliarmos o estudo dos TMDs com o elemento químico Ósmio (Os).

## 2.3 Fônons

Uma das maneiras de se estudar as vibrações cristalinas é por meio da obtenção da dispersão de fônons, que são conhecidos como sendo o *quantum* de um modo normal de vibração, ou seja, as vibrações da rede podem ser quantizadas (SNOKE, 2020). A teoria básica dos fônons, ou vibrações de rede, em cristais é bem compreendida e foi descrita em detalhes em livros didáticos tais como: (ASHCROFT; MERMIN, 2022). A importância da

interpretação dos fônons da dinâmica da rede é ilustrada pelo grande número de propriedades físicas que podem ser compreendidas em termos de fônons: espectros infravermelho, Raman e espalhamento de nêutrons; calor específico, expansão térmica e condução de calor; interações elétron-fônon e, assim, resistividade e supercondutividade, e assim por diante.

Os cálculos das propriedades de fônons baseiam-se na aproximação harmônica para o potencial de rede, segundo a qual devemos considerar que os íons (ou átomos) realizam pequenos deslocamentos em torno da sua posição de equilíbrio. Se  $\mathbf{R}$  representa a posição de equilíbrio de um íon, então após este deslocar-se por uma distância  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  terá como posição  $\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$ . Se a energia de interação entre os íons que estão nas posições  $\mathbf{r}(\mathbf{R})$  e  $\mathbf{r}(\mathbf{R}')$  é dada por  $\phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}'))$ , então a energia potencial total do cristal será dada por:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \quad (2.14)$$

e a energia total será dada pelo hamiltoniano:

$$H = \sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U \quad (2.15)$$

onde  $\mathbf{p}$  é o momento e  $m$  a massa dos íons.

Devemos notar que na aproximação harmônica os deslocamentos  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  devem representar oscilações com amplitudes pequenas, de modo que é indicado expandir o potencial de acordo com o teorema de Taylor. Como o primeiro termo da expansão representa a rede parada, o segundo termo é nulo (pois é a derivada primeira do potencial na posição de equilíbrio do íon) e os termos com ordem maiores ou iguais a 3 tratam de efeitos que não representam movimento harmônicos, então podemos considerar apenas os termos quadráticos (OLIVEIRA, 2005). Para o cálculo das propriedades de fônons, é interessante destacar que da aproximação harmônica surge uma ferramenta que é utilizada para realizar tais cálculos, que é a chamada matriz de constantes de força, que pode ser dada por:

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{\partial^2 E}{\partial u_\mu(\mathbf{R}) \partial u_\nu(\mathbf{R})} \quad (2.16)$$

onde  $u$  representa o deslocamento (os subscritos representam as direções) e  $E$  é a energia total.

A Eq.(2.16) é utilizada pelo código CASTEP para obtenção das propriedades de fônons, onde considera-se a análise dos modos de vibração na primeira zona de Brillouin. Vale destacar que da aproximação harmônica obtém-se além dos modos vibracionais da rede, todos os ramos acústicos e óticos do espectro de vibração do cristal. Além da dispersão de fônons é possível obter a densidade de estados de fônons (DOS), cuja fórmula é dada por:

$$N_n(\omega) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta[\omega - \omega_n(\mathbf{k})] \quad (2.17)$$

onde  $\omega_n(\mathbf{k})$  é a frequência de um modo de vibração e refere-se aqui a contribuição da dispersão de uma banda de fônon com índice  $n$ .

## 2.4 Propriedades Ópticas em Cristais

A interação da luz com a matéria pode ser classificada em três tipos: reflexão, propagação e transmissão. Além disso, a reflexão pode ser vista como um caso específico de espalhamento, um processo no qual a luz muda sua trajetória e possivelmente sua frequência, devido à mudanças no meio. Por outro lado, no processo de propagação, a luz que entra no cristal pode ser absorvida quando a frequência da luz que entra é ressonante com as frequências de transição dos átomos no cristal. Os átomos excitados podem decair para um estado de baixa energia, por uma emissão de fótons em um processo chamado luminescência. A luz será emitida em todas as direções com uma frequência diferente do feixe de entrada. Finalmente, a luz que é transmitida será refratada no processo: a velocidade de propagação mudará devido a uma mudança no meio de propagação (FOX,

2002). O estudo da natureza da luz e sua interação com a matéria é um tema que perpassa por vários séculos e envolve uma diversidade de conhecimentos que se completam (Óptica, Eletromagnetismo, Mecânica Quântica, etc.). Encontramos na literatura boas referências como as de Max Born & Emil Wolf (BORN; WOLF, 2013) segundo o qual o tema é explorado nos seus fundamentos para além de fazerem um amplo retrospecto histórico a respeito desse assunto.

A direção de propagação de uma onda eletromagnética é modificada quando esta muda de meio e a intensidade desta mudança é determinada por uma propriedade do meio material no qual a onda passou a se propagar. Esta propriedade é descrita pelo índice de refração complexo  $N$  dado por (CASTEP, 2010):

$$N = n + ik. \quad (2.18)$$

Ao se propagar através do material, a radiação perde energia de modo que é possível definir uma propriedade denominada coeficiente de absorção, que indica a fração de energia perdida por unidade de espessura do material. O coeficiente de absorção está relacionado com a parte imaginária do índice de refração através da expressão:

$$\alpha(\omega) = \frac{2k\omega}{c}, \quad (2.19)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular e  $c$  é a velocidade da luz.

O coeficiente de reflexão ou refletância pode ser obtido para o caso simples de incidência normal sobre uma superfície plana igualando os campos elétrico e magnético na superfície, possuindo a seguinte relação com o índice de refração:

$$R = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}. \quad (2.20)$$

Um procedimento bastante comum consiste em expressar as propriedades ópticas em

termos da função dielétrica complexa  $\varepsilon(\omega)$ :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2 \quad (2.21)$$

sendo que as relações entre as partes real e imaginária do índice de refração com a função dielétrica são dadas por:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (2.22)$$

e,

$$\varepsilon_2 = 2nk. \quad (2.23)$$

Uma grandeza comumente empregada na caracterização óptica de materiais é a condutividade, a qual desempenha um papel importante nas transições intrabandas, em especial na região infravermelha do espectro óptico de metais. A condutividade óptica é definida por:

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i\frac{\omega}{4\pi}(\varepsilon - 1). \quad (2.24)$$

Uma propriedade adicional que pode ser obtida a partir da constante dielétrica complexa é a função perda de energia, na qual descreve a energia perdida por um elétron que passa através de um meio dielétrico homogêneo. A função perda pode ser obtida a partir da função dielétrica pela expressão:

$$L(\omega) = \text{Im} \left( -\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (2.25)$$

Experimentalmente, as propriedades ópticas mais acessíveis são os coeficientes de absorção e reflexão, de forma que uma vez conhecidos, as partes real e imaginária do índice de refração podem ser determinadas. Entretanto, os experimentos são mais complicados que a situação de incidência normal subjacente a todas as equações apresentadas até aqui. Efeitos de polarização devem ser incluídos, e a geometria da amostra pode se tornar bastante complicada (por exemplo, a transmissão através de filmes de várias camadas com

incidência em um ângulo arbitrário).

A interação de um fóton com os elétrons no sistema é descrita através de perturbações dependentes do tempo do estado fundamental eletrônico. O campo elétrico do fóton promove transições entre estados ocupados e virtuais, sendo o efeito do campo magnético muito pequeno (menor por um fator  $v/c$ ). Os espectros resultantes destas excitações podem ser considerados como um tipo de densidade de estados entre bandas de valência e de condução. Assim, a parte imaginária da função dielétrica pode ser definida por:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, v, c} |\langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \hat{u} \cdot \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - \omega) \quad (2.26)$$

onde,  $\Omega$  é o volume da célula unitária,  $\hat{u}$  é o vetor que fornece a polarização do campo elétrico incidente e os índices  $v$  e  $c$  representam estados de valência e de condução, respectivamente.

Uma vez obtida a expressão para a parte imaginária é possível obter a parte real pela transformação de Kramers-Kronig, permitindo a obtenção da primeira a partir da segunda, ou seja:

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.27)$$

Os elementos de matriz relacionados ao operador posição que aparece na Eq. (2.26) podem ser escritos como elementos de uma matriz associada ao operador momentum, permitindo o cálculo no espaço recíproco. Tal procedimento depende do uso de potenciais locais (READ; NEEDS, 1991), os quais não são usados no *software* CASTEP (SEGALL et al., 2002), exigindo uma forma corrigida para o elemento de matriz, que é dada por:

$$\langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle = \frac{1}{i\omega} \langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{p} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle + \frac{1}{\omega} \langle \psi_{\mathbf{k}}^c | V_{NL} \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle \quad (2.28)$$

Para materiais que não apresentam simetria cúbica completa, as propriedades ópticas apresentarão alguma anisotropia, a qual pode ser considerada nos cálculos levando em con-

sideração a polarização da radiação eletromagnética incidente. O vetor unitário  $\hat{u}$  define a direção de polarização do campo elétrico. Ao calcular a constante dielétrica, podem ser consideradas três opções:

1. Radiação incidente polarizada: requer um vetor para definir a direção do campo elétrico para a luz incidindo perpendicularmente ao cristal.
2. Radiação não polarizada: requer um vetor para definir a direção de propagação da luz incidente em relação à normal da superfície cristalina. O vetor campo elétrico é tomado como uma média sobre o plano perpendicular a esta direção.
3. Amostra policristalina (policristal): nenhuma direção precisa ser especificada. O campo elétrico é tomado como uma média totalmente isotrópica.

O nível de aproximação utilizado aqui não leva em conta quaisquer efeitos de campo local. Esses efeitos resultam do fato de o campo elétrico sentido em um dado ponto do sistema estudado ser parcialmente blindado pela polarizabilidade do próprio sistema. Assim, o campo local é diferente do campo externo aplicado (campo elétrico fotônico). Isto pode afetar de modo significativo os espectros calculados, mas exige um custo computacional muito alto para a maioria dos sistemas. Em conexão com a ausência de efeitos de campo local, também os efeitos excitônicos não são tratados pelo *software* CASTEP (SEGALL et al., 2002), o que é de particular importância em cristais iônicos (NaCl, por exemplo), nos quais tais efeitos são bem conhecidos.

Outras limitações dos cálculos são:

- A natureza não-local dos funcionais de troca-correlação GGA não é levada em conta no cálculo dos elementos de matriz, mas espera-se que isto tenha um pequeno efeito sobre os espectros calculados.
- Fônons e seus efeitos ópticos são negligenciados.

- Existe um erro intrínseco nos elementos de matriz para transição óptica devido às pseudofunções serem utilizadas (elas se desviam do comportamento da verdadeira função de onda no caroço). Entretanto, as regras de seleção não serão modificadas na transição entre pseudofunções e funções reais.

## 2.5 Espectroscopia Infravermelho e Raman

O espalhamento Raman (FERRARI; BASKO, 2013) é o espalhamento inelástico da radiação pela vibração do material. Quando a radiação, ou um fóton impacta em uma amostra, cria uma perturbação dependente do tempo do hamiltoniano. Essa perturbação introduzida por um fóton de energia é conhecida como interação elétron-radiação e proporciona o aumento da energia total.

O que medimos no experimento Raman é a mudança de energia entre a luz recebida e a luz espalhada inelasticamente. A teoria macroscópica do espalhamento Raman explica essas interações de matéria de luz que induzem um vetor de polarização. Considerando um meio cristalino infinito a uma temperatura finita com a suscetibilidade dielétrica ( $\chi$ ), que explica a polarizabilidade; o dipolo elétrico induzido pode ser escrito em termos do campo elétrico  $\mathbf{E}$  da luz incidente no meio como (JACKSON, 2021):

$$\mathbf{P} = \chi \cdot \mathbf{E}, \quad (2.29)$$

onde o campo elétrico, relacionado com a radiação incidente, é escrito como uma onda plana  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  e amplitude  $\mathbf{E}_0(\mathbf{k}, \omega)$ :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{k}, \omega) \cdot \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega \cdot t). \quad (2.30)$$

Aqui,  $\mathbf{k}$  e  $\omega$  são, respectivamente, o vetor de onda e a frequência de a luz incidente.

O tensor de suscetibilidade  $\chi$  do meio depende do deslocamento atômico  $Q(\mathbf{r}, t)$  (YU;

CARDONA, 2010). Como a amplitude de  $Q(\mathbf{r}, t)$  é menor que a constante de rede do meio à temperatura ambiente, o tensor  $\chi$  pode ser expandido usando uma série de Taylor em  $Q(\mathbf{r}, t)$  como:

$$\chi(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{Q}) \approx \chi_0(\mathbf{k}, \omega) + \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (2.31)$$

multiplicando a eq. (2.31) pelo campo elétrico  $\mathbf{E}$  e considerando a eq.(2.29) obtemos:

$$P(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) \approx P_0(\mathbf{r}, t) + P_{ind}(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (2.32)$$

onde  $P_0(\mathbf{r}, t)$  o vetor de polarização que oscila com a mesma frequência da radiação incidente, dando origem ao chamado espalhamento Rayleigh (ou espalhamento elástico) e,  $P_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q})$  é a polarização induzida por a vibração dos átomos. Para obter  $P_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q})$ , uma onda plana será introduzida para descrever o deslocamento atômico quantizado  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$  como, referido ao modo normal de vibração (KITTEL, 1955).

A espectroscopia Raman é usada para estudar os modos vibracional, rotacional e outros modos de baixa frequência em um sistema. Baseia-se no efeito Raman de dispersão inelástica da luz monocromática. Essa interação com vibrações resulta na energia dos fótons incidentes sendo deslocados para cima ou para baixo. A mudança de energia é definida pela frequência vibracional e a proporção da luz espalhada inelasticamente é definida por as derivadas espaciais da polarização macroscópica, para maiores detalhes encontramos na literatura (POREZAG; PEDERSON, 1996a).

As derivadas espaciais da polarização macroscópica são calculadas numericamente ao longo dos autovetores de cada modo de fônon ativo Raman, calculando a polarização para cada deslocamento usando um formalismo de resposta linear. Uma vez que essas derivadas são conhecidas, é simples calcular a seção transversal de Raman por meio da média espacial apropriada. As atividades Raman caracterizam as contribuições do modo fônon para a intensidade dos picos nos espectros Raman. Essas intensidades dependem

de alguns outros fatores, como a temperatura e o comprimento de onda da luz incidente. É importante especificar esses parâmetros para simular um espectro Raman realista que possa ser comparado aos resultados experimentais. O tensor de suscetibilidade Raman a partir do qual a intensidade Raman pode ser calculada é definido como:

$$A_{\alpha\beta}^m = \sqrt{V} \sum_{l\gamma} \frac{d\chi_{\alpha\beta}^{(1)}}{dR_{l\gamma}} \cdot \frac{\nu_{l\gamma}^m}{\sqrt{M_l}} \quad (2.33)$$

onde  $\chi^{(1)}$  é a primeira ordem da susceptibilidade dielétrica. O termo  $\nu$  é um autovetor de fônon (a direção na qual os átomos,  $l$ , nas posições de equilíbrio  $R$ , se movem sob excitação de um modo de fônon,  $m$  em uma célula unitária com volume  $V$ ). Os subscritos gregos denotam direções cartesianas.

Quando estamos considerando o espectro em infravermelho (tipicamente abaixo de 1 eV), as vibrações são um componente importante dos espectros ópticos. No caso de metais, este processo é consideravelmente rastreado pela contribuição eletrônica de plásmons (entre as banda), enquanto para semicondutores e isolantes, são as vibrações que são principalmente responsável pela absorção da energia luminosa.

Teoricamente, as intensidades de absorção infravermelha são descritas em termos de uma matriz dinâmica (também conhecida como a Hessian) e cargas efetivas de Born (também conhecidas como tensores de polarizabilidade atômica, ATP). O tensor de Born da carga efetiva de um íon é a derivada parcial da polarização macroscópica em relação a um deslocamento periódico de todas as imagens periódicas desse íon em campo elétrico macroscópico zero (BARONI et al., 2001b). O tensor de Born da carga efetiva é calculado dentro do formalismo de resposta linear aplicando uma aproximação de Gonze. Uma vez que esses dados são conhecidos, é simples calcular as intensidades do infravermelho. As intensidades de absorção do infravermelho são impressas no arquivo de saída no CASTEP para qualquer execução em que os fônons no ponto  $\Gamma$ .

## 2.6 Teoria do Funcional de Densidade - DFT

Cálculos usando primeiros princípios, como é o caso do DFT, tem se mostrado úteis na resolução de uma quantidade diversificada de problemas com alta precisão. Ao serem aplicados em estruturas cristalinas podemos considerar que estamos em um laboratório virtual com a possibilidade de simular uma diversidade de estruturas e modelar diversos cenários que permitem obtermos, entre tantas propriedades, a banda de energia eletrônica o seu *gap*, dispersão de fônons, entre outras. É importante mencionar que apesar do cálculo de DFT se notabilizar com os trabalhos de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) em meados do ano de 1964, o ponto de partida se deu com o trabalho de E. Fermi (FERMI, 1927), segundo o qual propôs um método para resolver problemas com muitos elétrons. Essa formulação já traz no seu bojo a noção de que a energia do sistema pode ser considerada por meio da densidade eletrônica. Como já é recorrente na literatura [], o tratamento mais simples, que precedem o cálculo direto da função de onda é baseado em uma aproximação de campo médio segundo o qual os elétrons se deslocam como partículas independentes em um potencial efetivo criado por íons e por outros elétrons, fornecem uma solução bastante satisfatória para o problema de muitas partículas. A teoria DFT, depois desenvolvida por Hohenberg e Kohn, tornou o tratamento do problema de muitos corpos mais simples (menor custo computacional) e com boa aproximação dos resultados. Esta teoria usa a densidade total eletrônica  $\rho^e(\mathbf{r})$  com o intuito de estudar sistemas de muitos elétrons.

A densidade eletrônica representa o número de elétrons que são encontrados em um dado volume, sendo possível obter a densidade de carga eletrônica a partir da densidade eletrônica multiplicando esta última grandeza pela carga do elétron. Uma condição necessária para a densidade eletrônica é que sua integral em todo o espaço deve ser igual ao número de elétrons do sistema. O fundamento da teoria DFT é utilizar a densidade eletrônica expressa como função das três coordenadas espaciais,  $\rho^e(\mathbf{r})$ , para obter uma solução da equação de Schroedinger.

Hohenberg e Kohn propuseram dois teoremas que fundamentam a teoria do DFT, ambos envolvendo diretamente a densidade eletrônica do sistema.

- **Primeiro Teorema:** *O potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  é (a menos de uma constante) um funcional único de  $\rho^e(\mathbf{r})$ ; uma vez que  $V_{ext}(\mathbf{r})$  determina  $\hat{H}$ , vemos que o estado fundamental completo de muitas partículas é um funcional único de  $\rho^e(\mathbf{r})$ .*

O primeiro teorema nos informa que o potencial externo  $V_{ext}$  é especificado de modo único pela densidade eletrônica do estado fundamental. A energia total do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes é um funcional da densidade eletrônica neste estado, de modo que cada parcela componente da energia também o será. Assim, podemos expressar a energia como funcional da densidade eletrônica por:

$$E[\rho^e(\mathbf{r})] = T_e[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e,e}[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e,n}[\rho^e(\mathbf{r})]. \quad (2.34)$$

Os dois primeiros termos do segundo membro da Eq. (2.34) são independentes do sistema em questão, isto é, são comuns a todos os sistemas independente do número de elétrons, das coordenadas e das cargas nucleares e são reunidos para formar o chamado funcional de Hohenberg-Kohn  $F_{HK}$ ,

$$F_{HK}[\rho^e(\mathbf{r})] = T_e[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e,e}[\rho^e(\mathbf{r})], \quad (2.35)$$

a Eq. (2.34) é reescrita na forma:

$$E[\rho^e(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e,n}[\rho^e(\mathbf{r})], \quad (2.36)$$

onde  $\hat{V}_{e,n}[\rho^e(\mathbf{r})]$  é um termo dependente do sistema. Quando o funcional de Hohenberg-Kohn recebe uma densidade de carga arbitrária  $\rho^e(\mathbf{r})$  para operar, ele dá como resultado o valor esperado  $\langle \Psi | T_e + V_{e,e} | \Psi \rangle$ . Esta é a soma da energia cinética com o operador repulsão elétron-elétron para a função de onda do estado fundamental  $\Psi$  vinculada à

densidade  $\rho^e(\mathbf{r})$ , de maneira que  $\Psi$ , é dentre todas as funções de onda, a que resulta no valor mais baixo para a energia. Isto é,

$$F_{HK}[\rho^e(\mathbf{r})] = T_e[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e,e}[\rho^e(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T_e + V_{e,e} | \Psi \rangle. \quad (2.37)$$

A determinação do funcional  $F_{HK}$  é fundamental para a teoria DFT. Se ele fosse conhecido com exatidão seria possível resolver a equação de Schroedinger para sistemas com poucos ou muitos átomos, uma vez que tal funcional independe do sistema. Até o presente momento a forma exata de  $F_{HK}$  não foi determinada.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn assegura que o funcional  $F_{HK}$  aplicado à densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho_0^e$ , de um sistema fornecerá a energia mínima deste, ou seja:

- **Segundo Teorema** : *O funcional da energia do estado fundamental  $E[\rho^e]$  é minimizado se, e somente se  $\rho^e$  é a densidade exata para o estado fundamental.*

Uma densidade eletrônica que satisfaça as condições de contorno do problema de muitos elétrons e que está associada a um potencial externo fornecerá um valor maior que a energia do estado fundamental  $E_0$ . A energia será igual a  $E_0$  somente se a densidade correta para o estado fundamental for inserida na Eq. (2.34).

### 2.6.1 O Método de Kohn-Sham

Se a densidade eletrônica para o estado fundamental  $\rho_0^e(\mathbf{r})$  é conhecida, o teorema de Hohenberg-Kohn afirma que é possível em princípio calcular todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental a partir de  $\rho_0^e(\mathbf{r})$  sem ter que determinar a função de onda. O teorema de Hohenberg-Kohn não diz como calcular a energia  $E_0$  a partir de  $\rho_0^e(\mathbf{r})$ , pois o funcional  $F_{HK}$  não está determinado e não mostra como encontrar  $\rho_0^e(\mathbf{r})$  sem primeiro encontrar a função de onda. Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) estabeleceram

um método para calcular  $\rho_0^e(\mathbf{r})$  e, em seguida,  $E_0$  a partir de  $\rho_0^e(\mathbf{r})$ .

Kohn e Sahn consideraram um sistema de referência fictício, conhecido como sistema não-interagente, composto por  $N_e$  elétrons que se comportam totalmente independentes e experimentam a mesma energia potencial  $V_s(\mathbf{r}_i)$ . Ela é definida de forma que a densidade eletrônica para o estado fundamental  $\rho_s^e(\mathbf{r}_i)$  do sistema de referência seja igual à densidade eletrônica para o estado fundamental  $\rho_0^e(\mathbf{r}_i)$  do sistema real.

O Hamiltoniano para um sistema de elétrons não interagentes é dado por:

$$H_s = \sum_{i=1}^{N_e} \left[ -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n H_i^{KS}, \quad (2.38)$$

onde  $H_i^{KS}$  é o Hamiltoniano de um elétron de Kohn-Sham. É possível relacionar o sistema fictício de referência de Kohn-Sham ao sistema real escrevendo o Hamiltoniano

$$H_\lambda \equiv T_e + \sum_{i=1}^{N_e} V_\lambda(\mathbf{r}_i) + \lambda V_{e,e}, \quad (2.39)$$

onde o parâmetro  $\lambda$  varia de 0 (sistema não interagente) até 1 (sistema real), e  $V_\lambda$  é o potencial externo que definirá a densidade eletrônica para o estado fundamental do sistema com Hamiltoniano  $H_\lambda$  igual a densidade para o estado fundamental do sistema real.

Kohn e Sham reescreveram a equação de Hohenberg-Kohn a partir da definição de uma quantidade  $\Delta \bar{T}_{e,s}$  que é a diferença na energia cinética média do estado fundamental entre a do sistema real e a do sistema formado por elétrons não-interagentes com densidade eletrônica igual a do sistema real, dada por:

$$\Delta \bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] \equiv \bar{T}_e[\rho_0^e(\mathbf{r})] - \bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})]. \quad (2.40)$$

Uma outra definição estabelecida é a diferença das energias potenciais dos elétrons entre os sistemas real e fictício obtida pela expressão:

$$\Delta\bar{V}_{e,e}[\rho_0^e(\mathbf{r})] \equiv \bar{V}_{e,e}[\rho_0^e(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}', \quad (2.41)$$

onde  $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$  é a distância entre os pontos  $(x, y, z)$  e  $(x', y', z')$ , e a integral é a expressão clássica para a energia de repulsão eletrostática entre dois elétrons cujas cargas foram espalhadas segundo uma densidade de carga proporcional à densidade eletrônica. Com estas definições, a energia total é expressa por:

$$\begin{aligned} E_{V_{EXT}}[\rho_0^e(\mathbf{r})] &= \int V_{EXT}(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] + \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \Delta\bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] + \Delta\bar{V}_{e,e}[\rho_0^e(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Definindo-se, portanto, o funcional de energia de troca e correlação,  $E_{XC}[\rho^e(\mathbf{r})]$ , pela expressão dada a seguir, com os funcionais desconhecidos  $\Delta\bar{T}_{e,s}$  e  $\Delta\bar{V}_{e,e}$ ,

$$E_{XC}[\rho^e(\mathbf{r})] = \Delta\bar{T}_{e,s}[\rho^e(\mathbf{r})] + \Delta\bar{V}_{e-e}[\rho^e(\mathbf{r})]. \quad (2.43)$$

Assim, pode-se escrever a energia total do estado fundamental através da equação:

$$\begin{aligned} E_0 &= E_{V_{EXT}}[\rho_0^e(\mathbf{r})] = \int V_{EXT}(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] + \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho_0^e(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Deve-se proceder com o cálculo da densidade eletrônica para o estado fundamental, antes de determinar os termos da Eq. 2.42. O sistema fictício de elétrons não-interagentes é definido de modo a ter a mesma densidade eletrônica que o estado fundamental do sistema real, ou seja,  $\rho_s^e = \rho_0^e$ . Demonstra-se que (??)

$$\rho_0^e(\mathbf{r}) = \rho_s^e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (2.45)$$

onde  $\theta_i^{KS}$  são os orbitais de Kohn-Sham a serem determinados.

Os termos da Eq.(2.42) guardam, então, as seguintes relações com a densidade eletrônica e os orbitais de Kohn-Sham:

$$\int V_{EXT}(\mathbf{r})\rho^e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\sum_{I=1}^{N_n} Z_I \int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} d\mathbf{r}. \quad (2.46)$$

$$T_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \langle \psi_{s,0} | \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 | \psi_{s,0} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2.47)$$

Assim, a Eq.(2.42) pode ser reescrita na forma:

$$\begin{aligned} E_0 = & -\sum_{I=1}^{N_n} Z_I \int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r}) \rho_0^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho_0^e(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (2.48)$$

de modo que o cálculo de  $E_0$  a partir de  $\rho_0^e$  pode ser efetuado quando conhecemos os orbitais de Kohn-Sham  $\theta_i^{KS}$  e o funcional  $E_{XC}$ . O termo de energia que inclui a repulsão nuclear,  $V_{n,n}$ , deve ser acrescentado para levar em conta esta contribuição.

O segundo teorema de Kohn-Sham afirma que é possível achar a energia do estado fundamental variando-se  $\rho^e$ , lembrando-se que ao mesmo impõe o vínculo  $\int \rho^e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e$ , de modo a minimizar o funcional  $E[\rho^e]$ . De forma equivalente, é possível variar os orbitais de Kohn-Sham  $\theta_i^{KS}$  que determinam  $\rho^e$  como indica a Eq.(2.43). Conseqüentemente, os orbitais de Kohn-Sham que minimizam a Eq.(2.46), para a energia do estado fundamental,

satisfazem a equação:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{I=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \int \frac{\rho^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(\mathbf{r}), \quad (2.49)$$

onde  $V_{XC}(\mathbf{r})$  é o potencial de troca e correlação obtido a partir da derivada funcional da energia de troca e correlação, isto é,

$$V_{XC}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho^e(\mathbf{r})]}{\delta \rho^e(\mathbf{r})} \quad (2.50)$$

de modo que se conhecemos  $E_{XC}$  sua derivada funcional pode ser calculada, e determina-se a função  $V_{XC}$ . A utilização desse método dá origem ao conjunto de equações cuja soluções são obtidas por um processo auto-consistente, que por sua vez levam a determinação de vários observáveis físicos (energia de coesão, parâmetro de rede, forças, módulo de elasticidade, etc.). No entanto, não se conhece o funcional correto  $E_{XC}[\rho^e(\mathbf{r})]$  para se proceder com o cálculo de  $\rho^e$  e de  $E_0$ . Tal limitação conduz à utilização de métodos aproximativos para a determinação de  $E_{XC}[\rho^e(\mathbf{r})]$ .

## 2.6.2 A Aproximação de Densidade Local (LDA)

Uma das alternativas mais simples para se conhecer o termo de troca e correlação é conhecida como LDA (*Local Density Approximation*) (CEPERLEY; ALDER, 1980), que é uma representação simplificada para o potencial de exchange com caráter local (ZIESCHE et al., 1998), onde se assume que, localmente, há uma pequena variação da densidade, ou seja, cada região do sistema comporta-se como um gás uniforme de elétrons podendo ser escrita a energia de troca e correlação  $E_{XC}[\rho^e(\mathbf{r})]$  como:

$$E_{XC}[\rho^e(\mathbf{r})] \cong E_{XC}^{LDA}[\rho^e(\mathbf{r})] = \int \rho^e(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho^e(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.51)$$

quando  $\rho^e$  varia muito lentamente com a posição, sendo que a integral é efetuada em todo o espaço e  $\varepsilon_{XC}(\rho^e(r))$  é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica  $\rho^e$ . Fazendo-se a derivada funcional de  $E_{XC}^{LDA}$ , encontramos:

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho^e} = \varepsilon_{XC}(\rho^e(\mathbf{r})) + \rho^e(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho^e(\mathbf{r}))}{\partial \rho^e(\mathbf{r})} \quad (2.52)$$

Kohn e Sham propuseram a aplicação das Eqs.(2.49) e (2.50) como aproximações para  $E_{XC}$  e  $V_{XC}$  que aparecem nas Eqs.(2.46) e (2.48), respectivamente. O termo  $\varepsilon_{XC}$  pode ser escrito como a soma de duas partes, um de troca e outro de correlação, ou seja,

$$\varepsilon_{XC}(\rho^e(\mathbf{r})) = \varepsilon_X(\rho^e(\mathbf{r})) + \varepsilon_C(\rho^e(\mathbf{r})) \quad (2.53)$$

onde,

$$\varepsilon_X(\rho^e(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [\rho^e(\mathbf{r})]^{1/3} \quad (2.54)$$

O termo de correlação  $\varepsilon_C$  foi calculado por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) (??) com os resultados expressos em uma função sofisticada, na qual,  $\varepsilon_C(\rho^e(\mathbf{r})) = \varepsilon_C^{VWN}(\rho^e(\mathbf{r}))$ . Temos, por fim, que o potencial de troca e correlação também é expresso como duas parcelas referentes a um potencial de troca e outro de correlação dados por:

$$V_{XC}^{LDA} = V_X^{LDA} + V_C^{LDA}, \quad (2.55)$$

onde,

$$V_X^{LDA} = - \left[ \frac{3}{\pi} \rho^e(r) \right]^{1/3} \quad (2.56)$$

e,

$$V_C^{LDA} = V_C^{VWN}, \quad (2.57)$$

e a energia de troca é expressa por:

$$E_X^{LDA} = \int \rho^e(\mathbf{r}) \varepsilon_X(\rho^e(\mathbf{r})) dr = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho^e(\mathbf{r})]^{4/3} dr \quad (2.58)$$

Um gás de elétrons uniforme possui a densidade eletrônica  $\rho^e(r) = k$ , com  $k$  sendo uma constante. De modo que o potencial de troca e correlação,  $V_{XC} = V_{XC}(\rho^e(r))$ , também será constante podendo  $V_{XC}$  ser omitido na equação de Kohn-Sham Eq.(2.49) sem afetar as autofunções. O segundo termo entre colchetes da Eq.(2.49) (o potencial externo) deve ser substituído pela atração entre um elétron e a densidade de carga positiva que equilibra a densidade de carga negativa do gás de elétrons. Como resultado, o segundo e o terceiro termo entre colchetes da Eq.(2.49) se cancelam, restando apenas o termo de energia cinética para o gás na expressão. Além disso, os orbitais de Kohn-Sham podem ser tomados como ondas planas com amplitudes adequadas para fornecer a densidade de elétrons de acordo com a Eq.(2.45).

Como um gás de elétrons uniforme é eletricamente neutro no campo iônico, a soma das repulsões eletrostáticas entre os elétrons espalhados com a soma das atrações entre a distribuição de carga positiva uniforme e a densidade eletrônica mais a repulsão entre os elementos da distribuição de carga positiva resulta em zero, deixando o segundo membro da Eq.(2.48) apenas com o termo  $E_{XC}$  e o termo de energia cinética  $T_{e,s}$  que é calculado a partir dos orbitais de Kohn-Sham conhecidos. Expressando-se  $E_{XC}$  como a soma de  $E_X$  e  $E_C$ , calculam-se  $E_X$  e os orbitais de Kohn-Sham, com o resultado mostrado na Eq.(2.58), deixando apenas  $E_C$  como incógnita. A equação de Schroedinger é calculada numericamente para encontrar a energia da densidade eletrônica  $\rho^e = k$ . Esta energia com a energia de Kohn-Sham já calculada permite a determinação de  $E_C$  para a densidade  $\rho^e$ . A repetição desse procedimento para várias densidades fornece a energia de correlação do gás de elétrons uniforme em função da densidade  $\rho^e$ .

Apesar da aproximação LDA fornecer ótimos resultados para determinadas propriedades dos sólidos (cálculo do parâmetro de rede e estrutura de bandas) ela, pode apresentar

problemas quando a densidade não for uniforme levando em alguns casos a resultados com pouca precisão de algumas propriedades físicas como energia de ligação entre os átomos, gap de energia e parâmetros de rede. Para se obter uma melhor precisão dos resultados encontrados pela aproximação LDA são introduzidas informações sobre a variação dessa densidade. Este tipo de informação é descrita por uma outra aproximação denominada GGA (*Generalized Gradient Approximation*) (PERDEW et al., 1996).

### 2.6.3 A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A aproximação LDA superestima a intensidade das ligações eletrônicas, de modo que a constante de rede, por exemplo, obtida pela minimização da energia total resulta em valores que incorporam erros da ordem de 3 vezes, menores que o valor experimental. A energia de troca e correlação LDA, expressa pela Eq. (2.49), é uma função apenas da densidade eletrônica, sendo apropriada para um sistema cuja densidade eletrônica varia suavemente com a posição baseado no modelo do gás de elétrons homogêneo.

Com o objetivo de promover correções no método LDA, foi introduzida a aproximação do gradiente generalizado, GGA (*Generalized Gradient Approximation*), onde a energia de troca e correlação é função não apenas da densidade eletrônica, mas também do gradiente das mesmas. Os funcionais de troca e correlação que incluem o gradiente da densidade eletrônica são expressos pela forma geral:

$$E_{XC}[\rho^e(\mathbf{r})] \cong E_{XC}^{GGA}[\rho^e(\mathbf{r})] = \int (\rho^e(\mathbf{r}), \nabla\rho^e(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.59)$$

A energia de troca e correlação  $E_{XC}^{GGA}$  é escrita em duas parcelas distintas, uma para o termo de troca e outra para o termo de correlação, permitindo o tratamento em separado,

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.60)$$

Funcionais de troca e correlação GGA aproximados são desenvolvidos usando considerações teóricas tais como o comportamento que se espera dos funcionais verdadeiros (mais desconhecidos)  $E_X$  e  $E_C$  em várias situações limites, juntamente com algumas considerações empíricas.

Alguns funcionais de troca GGA mais usados são:

- O funcional de Perdew e Wang de 1986 (sem parâmetros empíricos) conhecido por PW86 ou PWx86 (PERDEW, 1986);
- O funcional de Becke de 1988, conhecido por B88, Bx88m, Becke88 ou B (BECKE, 1988);
- O funcional de Perdew e Wang de 1991, PWx91 (BURKE et al., 1998; PERDEW et al., 1991, 1996);

Funcionais de correlação corrigidos pelo gradiente mais utilizados são:

- O funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) (LEE et al., 1988; MIEHLICH et al., 1989);
- O funcional de correlação de Perdew 1986 (P86 ou Pc86) (PERDEW, 1986);
- O funcional de correlação livre de parâmetros de Perdew-Wang de 1991 (PW91 ou PWc91) (BURKE et al., 1998; PERDEW et al., 1991, 1996);
- O funcional de Becke denominado Bc95 ou B96 (BECKE, 1996);

O funcional de troca e correlação amplamente aplicado é o de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), sem parâmetros empíricos (PERDEW et al., 1996). Qualquer combinação entre funcionais de troca e com outro de correlação pode ser usada segundo a natureza do sistema em questão e as características dos funcionais mais aptos a descrever a energia de troca e correlação. Por exemplo, a notação BLYP6/6-31G\* indica

um cálculo na teoria do funcional da densidade usando o funcional de troca de Becke de 1988 (BECKE, 1988) juntamente com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LEE et al., 1988; MIEHLICH et al., 1989), e uma base 6-31G\* para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham.

Em termos de seu sucesso, a teoria do funcional da densidade (DFT) não opera milagres. Suas principais limitações já foram comentadas, Primeiramente, aplica-se de modo confiável ao estado fundamental. Versões para estados excitados já foram desenvolvidas, mas ainda deixam algo a desejar. Além disso, por não ser conhecida a forma exata do funcional de troca e correlação, a teoria DFT leva por vezes a energias menores que a energia do estado fundamental correta. Os funcionais aproximados, além disso, não efetuam corretamente a correção de auto-interação, levando a curvas errôneas de energia para distâncias internucleares grandes. Contudo, o processo de aperfeiçoamento é realizado por tentativa e erro.

## 2.7 Base de Ondas Planas

Ainda não houve menção de como lidar com o número infinito de elétrons em interação movendo-se no campo estático na presença de um número infinito de íons. Essencialmente, há duas dificuldades a serem superadas: uma função de onda deve ser calculada para cada um dos infinitos elétrons que se estenderão por todo o espaço do sólido e o conjunto de bases em que a função de onda será expressa será infinito.

Os íons em um cristal regular são organizados de forma periódica regular. Portanto, o potencial externo sentido pelos elétrons também se comportará de forma periódica, no qual o período sendo o mesmo que o comprimento da célula unitária  $a$  (ou seja, o potencial externo em um elétron em  $r$  pode ser expresso como  $V(r) = V(r + a)$ ). Este é o requisito necessário para o uso do teorema de Bloch. Pelo uso deste teorema, é possível expressar a função de onda do cristal infinito em termos de funções de onda em vetores espaciais

recíprocos de uma rede de Bravais. O teorema de Bloch afirma que a função de onda de um elétron  $\Psi_{ik}(\mathbf{r})$  dentro de um potencial periódico, pode ser escrito como o produto de uma parte periódica da rede  $u_{ik}(\mathbf{r})$  e uma parte ondulatória  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ . Que pode ser escrito na relação abaixo:

$$\Psi_{ik}(\mathbf{r}) = u_{ik}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.61)$$

onde o subscrito  $i$  indica o índice de banda e  $\mathbf{k}$  está na primeira zona de Brillouin (BZ);  $u_{ik}(\mathbf{r})$  pode ser expandido em uma série de Fourier:

$$u_{ik}(\mathbf{r}) = \sum_G C_G \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.62)$$

onde  $C_G$  é o coeficiente na expansão. Os resultados acima mostram que as funções de onda do elétron podem ser expandidas em termos de uma combinação linear de plano ondas,

$$\Psi_{ik}(\mathbf{r}) = \sum_G C_{K+G} \cdot e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.63)$$

Pelo uso do teorema de Bloch, o problema do número infinito de elétrons foi agora mapeado para o problema de expressar a função de onda em termos de um número infinito de vetores espaciais recíprocos dentro da primeira zona de Brillouin da célula periódica,  $\mathbf{k}$ . As funções de onda eletrônicas em cada ponto  $\mathbf{k}$  são agora expressas em termos de um conjunto de base de onda plano discreto, que oferece um conjunto de base completo que é independente do tipo de cristal e trata todas as áreas do espaço igualmente. Isso contrasta com alguns outros conjuntos de bases que usam funções localizadas, como as gaussianas, que dependem das posições dos íons

## 3 Monocamada de TMD do OsSe<sub>2</sub> na fase 1T'

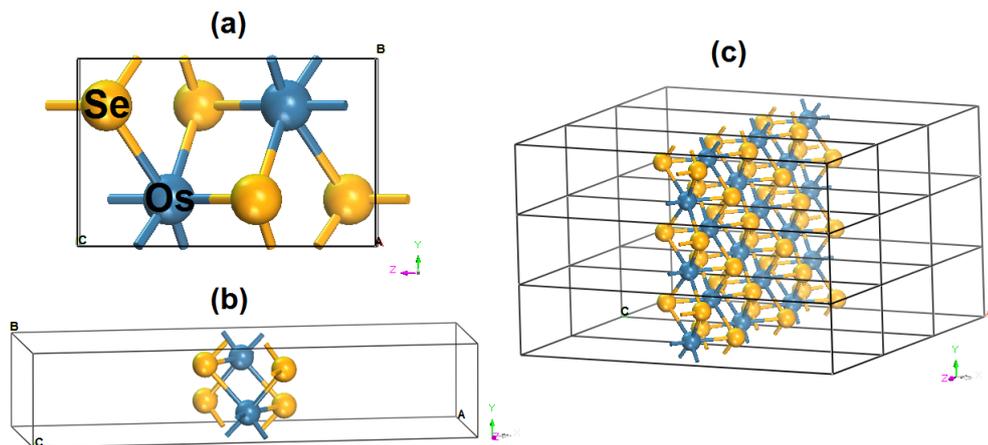
Neste capítulo apresentamos e discutimos os resultados obtidos na investigação da monocamada do OsSe<sub>2</sub> na fase 1T'. Convém destacar que os cálculos usados para estudar a estrutura de TMD (OsSe<sub>2</sub>) foram realizados via simulação computacional no formalismo DFT por uma implementação do código CASTEP (CLARK et al., 2005). Os funcionais usados, foram: Aproximação de Gradiente Generalizada (GGA) com a parametrização Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW et al., 1996) e Aproximação de Densidade Local (LDA) com parametrização Ceperley-Alder-Perdew-Zunger (CAPZ) (MAJEWSKI; VOGL, 1992), usando como pseudopotencial norma conservada do tipo Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) que é realizado para fins de comparação, sendo que ambos os pseudo potenciais reduzem significativamente o custo computacional ao diminuir a energia de corte do conjunto de base de onda planas, ao mesmo tempo em que obtém ótima precisão nos resultados de propriedades eletrônicas, de absorção óptica, vibracionais e termodinâmicas. Uma base de onda plana definida com energia de corte de 500 eV é usada a fim de se buscar alta precisão nos resultados, levando em consideração a seguinte configuração de valência eletrônica para cada elemento atômico: Se-4s<sup>2</sup>4p<sup>4</sup> e Os-5d<sup>6</sup>6s<sup>2</sup> usando uma grade de Monkhorst-Pack (BENDE et al., 2017) de 1 × 4 × 2 para calcular as integrais no espaço recíproco.

### 3.1 Estrutura Cristalina do OsSe<sub>2</sub>

É importante pontuar que a estrutura de Disseleneto de Ósmio na fase 1T' não apresenta uma literatura abundante, sendo dessa forma, um campo de estudo propício a ser investigado. Temos um trabalho de tese que mostra-se original ao estudar as propriedades físicas da fase 1T' de forma teórica (DFT) que não apresenta uma contrapartida

experimental, o que deixa nosso trabalho no pioneirismo do estudo da arte quando se refere a monocamada de TMD do  $\text{OsSe}_2$  na fase  $1T'$  e damos uma contribuição importante no estudo de materiais 2D, que nos últimos anos, tem chamado a atenção pela sua aplicabilidade. Entendemos, que o desenho (teórico) de novos materiais abrem um leque para novas aplicações e um nível de conhecimento mais apurado das propriedades dos TMDs. Assim, para garantir a precisão de nossos resultados, calculamos as otimizações geométricas para a estrutura monoclinica de  $\text{OsSe}_2$  para ambas as aproximações GGA-PBE e LDA-CAPZ, levando a estrutura ao seu estado fundamental. A célula primitiva da monocamada de  $\text{OsSe}_2$  é mostrada em perspectiva na Fig. (3.1) A célula primitiva para

Figura 3.1: Estrutura monoclinica de  $\text{OsSe}_2$ . (a) e (b) representam as diferentes visões da célula primitiva e posição dos átomos de Ósmio (azul) e Selênio (amarelo). (c) A célula primitiva foi replicada nas direções B e C.



Fonte: Autoria Própria.

$\text{OsSe}_2$  contém 4 átomos de Selênio ( $\text{Se}$ ) e 2 átomos de Ósmio ( $\text{Os}$ ) com grupo espacial  $P21/m$ . Os parâmetros de rede foram baseados no estudo de Bruce E. Brown (BROWN, 1966), substituindo seus elementos e analisando as mudanças que resultam em uma célula estável. Na Tabela (3.1) apresentamos os parâmetros de rede e volume da célula primitiva para a fase ( $1T'$ ).

De forma a efetuar a minimização da energia e a otimização da geometria, realizamos os seguintes critérios de convergência: a tolerância total de energia foi de  $0.1667 \times 10^{-3}$  eV/átomo, tolerância máxima de força iônica de  $0.3 \times 10^{-1}$  eV Å, pressão

Funcional	a	b	c	$\alpha = \gamma$	$\beta$	V
LDA	17.620	3.601	5.654	90.0	90.098	358.808
PBE	17.604	3.626	5.718	90.0	89.837	365.082
HSE06	17.604	3.626	5.718	90.0	89.837	365.082

Tabela 3.1: Parâmetros de rede para fase monoclinica  $1T'$  de  $\text{OsSe}_2$  usando DFT LDA-CAPZ, GGA-PBE e HSE06. Os comprimentos (a, b, c) estão em Å, os volumes (V) em Å<sup>3</sup> e os ângulos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) em graus.

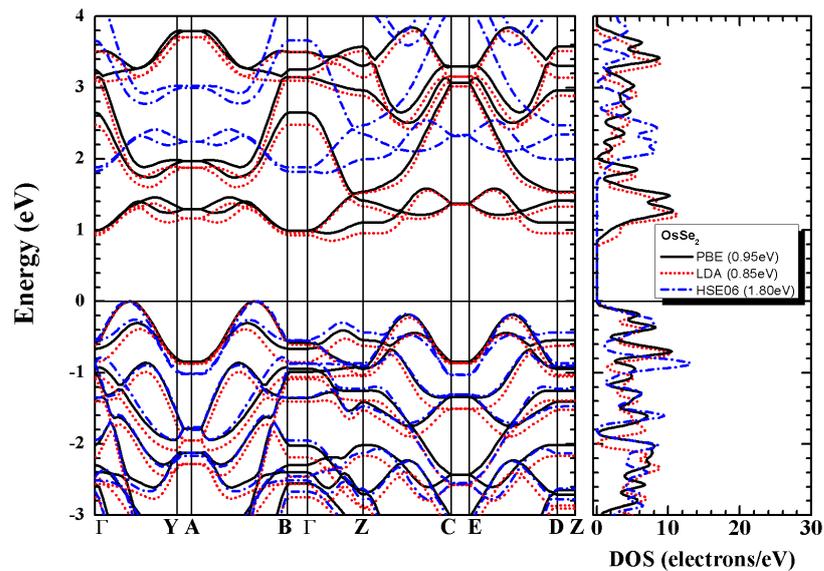
menor que  $0.5 \times 10^{-1}$  GPa e deslocamento atômico máximo não excedendo  $0,1 \times 10^2$  Å. O minimizador geométrico de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) (PFROMMER et al., 1997) tem sido usado para operar a convergência geométrica da monocamada  $\text{OsSe}_2$  a partir da otimização de célula unitária. No esquema BFGS, para cada passo de campo auto-consistente, os parâmetros eletrônicos de minimização adotados foram os seguintes: pontos baixos: tolerância de convergência atômica para a energia total por átomo de  $0.1667 \times 10^{-4}$  eV, tolerância de convergência de energia própria de  $0.1 \times 10^{-5}$  eV e uma janela de convergência de 3 ciclos. A energia de corte da base de onda plana definida para essas simulações de cálculo foi de 500 eV e a qualidade dos cálculos foi mantida fixa como ao volume da célula unitária varia no momento da otimização da geometria.

## 3.2 Estrutura Eletrônica

A estrutura de banda fornece uma representação eletrônica das auto-energias em função das componentes do vetor de onda  $\mathbf{k}$  na primeira zona de Brillouin. Curvas descrevendo as estruturas de banda eletrônica de Kohn-Sham e densidade de estados (DOS) da monocamada de  $\text{OsSe}_2$  monoclinica usando os funcionais de troca e correlação LDA-CAPZ (linha vermelha tracejada) e GGA-PBE (linha preta sólida) são mostrados na Fig. (3.2). Os caminhos na zona de Brillouin foram selecionados usando segmentos retos conectando um conjunto de pontos de alta simetria para um sistema monoclinico. Os pontos foram escolhidos de a cordo com a seguinte configuração:  $\Gamma(0,000; 0,000; 0,000)$ ,  $Y(0,000; 0,500; 0,000)$ ,  $A(0,500; 0,500; 0,000)$ ,  $B(0,500; 0,000; 0,000)$ ,  $Z(0,000; 0,000; 0,500)$ ;

C(0,000;0,500; 0,500), E(0,500; 0,500; 0,500) e D(0,500;0,000; 0,500), sendo que a energia do nível de Fermi, correspondente a 0,0 eV, foi escolhida para coincidir com a energia máxima da banda de valência.

Figura 3.2: Estrutura de banda eletrônica para OsSe<sub>2</sub> monoclinico e densidade total de estados (DOS) próximo ao nível de Fermi (escolhido para ser 0,0 eV) calculado usando GGA-PBE (linhas pretas sólidas), LDA-PWC (linhas vermelhas pontilhadas) e HSE06 (ponto azul tracejada linhas) funcionais de troca e correlação.

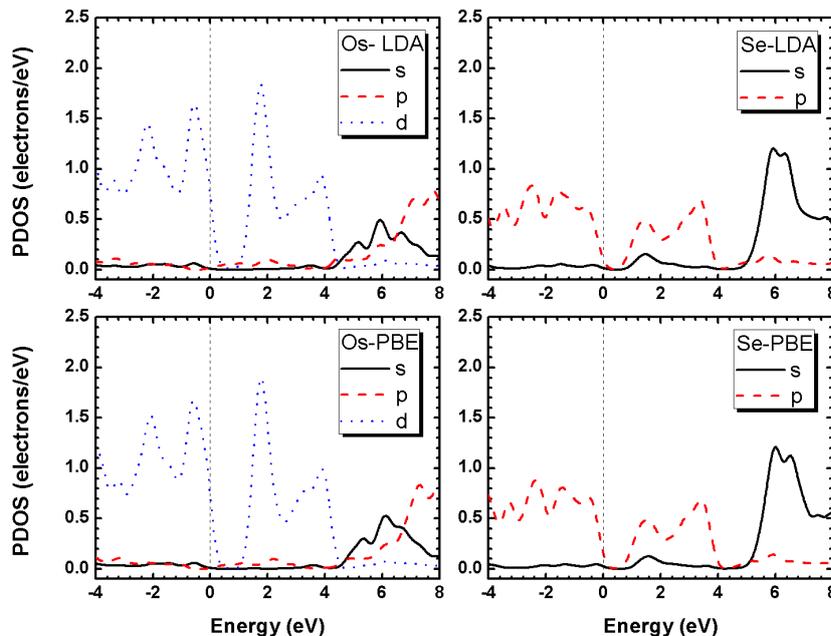


Fonte: Autoria Própria.

Como é indicado na Fig. (3.2), o funcional de troca e correlação LDA-CAPZ e GGA-PBE para a monocamada de OsSe<sub>2</sub> apresenta um *bandgap* indireto de 0.85 eV (LDA) e 0.95 eV (GGA) já quando consideramos o funcional HSE06, abrimos mais a banda de tal forma que ela assume um valor de 1.80 eV . As bandas de condução para cálculos GGA são cerca de 0.10 eV acima das bandas correspondentes LDA. O máximo da banda de valência está entre os pontos  $\Gamma$  e Y (e também entre A e B) no espaço recíproco, mas, por outro lado, o mínimo da banda de condução ocorre entre os pontos  $\Gamma$  e Z, com mínimos secundários localizados aproximadamente no ponto  $\Gamma$ . Assim, devido às aproximações utilizadas no formalismo DFT, os *bandgaps* estimados são aproximados e podem super ou subestimar os resultados experimentais. Observando as curvas DOS na Fig. (3.2), podemos ver que os estados LDA e GGA são semelhantes na região próxima

ao nível de Fermi (0,0 eV), tendo alguns picos mais evidentes entre (0,0 - 1,0) eV e (1,0 - 2,0) eV dominados pelo orbitais Os–5d e Se–4p, ambos na região abaixo e acima do nível de Fermi. Na Fig. (3.3), representamos as densidades parciais eletrônicas de estados (PDOS) LDA e GGA em função da energia (em eV) do OsSe<sub>2</sub> monoclinico por átomo (Os e Se) e seus respectivos orbitais. Podemos observar que as aproximações LDA e GGA revelam comportamento semelhante próximo ao nível de Fermi. Vemos as contribuições para a estrutura eletrônica, de acordo com a Fig. (3.2), do átomo de Os governado pelo orbital 5d entre (-2,0 e 2,0) eV, principalmente, com seu máximo próximo a 2,0 eV. Para o átomo de Se na região de (-2,0 a 2,0) eV, há predominância de contribuições dos orbitais Se–4p. De qualquer forma, pode-se concluir também que para a monocamada de OsSe<sub>2</sub>, os efeitos dos orbitais 5d são predominantes na região próxima ao nível de Fermi, tanto os funcionais LDA quanto GGA, caracterizados por um *bandgap* entre as bandas de energia, mas ainda com importantes contribuições dos orbitais Se–p.

Figura 3.3: Densidades parciais eletrônicas de estados (PDOS) LDA e GGA do OsSe<sub>2</sub> monoclinico por átomo (Os e Se) e por tipo de orbital (linha preta sólida s, linha vermelha tracejada p e linha azul pontilhada d).



Fonte: Autoria Própria.

### 3.3 Absorção óptica

Sabemos que a radiação eletromagnética pode ser absorvida, e esse fenômeno ocorre, quando a frequência de oscilação da luz é idêntica à da transição dos átomos de um meio material. A energia absorvida da onda eletromagnética é transformada em energia interna (por exemplo, energia térmica) e, por conta disso, ocorre a atenuação da intensidade do raio de luz incidente (FOX, 2002). Na Fig. (3.4) apresentamos as curvas de absorção óptica que nos permite examinar a radiação absorvida do processo óptico em função da energia (em eV) para a célula primitiva da monocamada de OsSe<sub>2</sub>. As transições associadas à absorção de radiação dizem respeito das excitações eletrônicas, uma vez que os átomos e moléculas absorvem a energia na forma de radiação e seus elétrons são excitados para estados de energia mais altos, por isso a absorção deve estar relacionada à frequência da radiação ( $E = h\nu$ ), sendo  $h$  a constante de Planck. Assim, de uma forma geral, a diferença na propagação de uma onda eletromagnética através do vácuo e o material pode ser expressa pela equação 3.1, conforme (CLARK et al., 2005),

$$N = n + ik, \quad (3.1)$$

sendo que no vácuo  $N$  é real e a parte imaginária está relacionada ao coeficiente de absorção, como na equação a seguir Eq. (3.2):

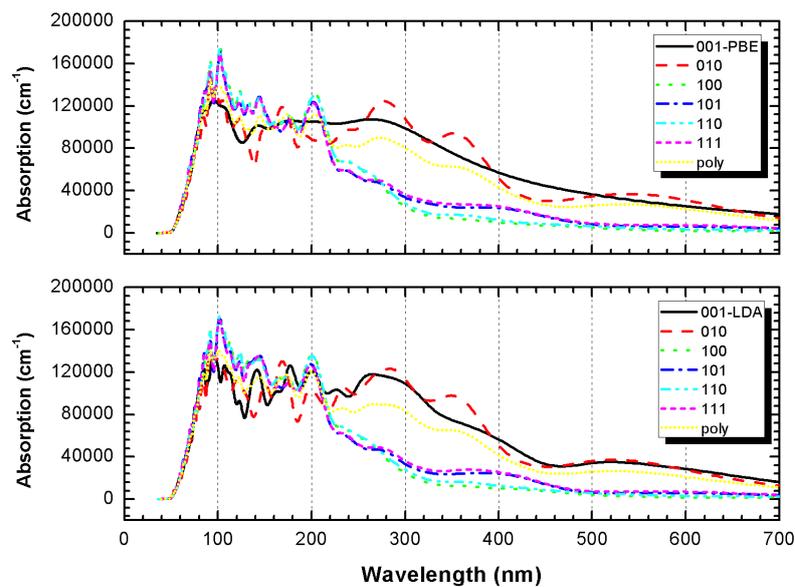
$$\eta = \frac{2k\omega}{c}, \quad (3.2)$$

já que estes coeficientes de absorção indicam a fração de energia perdida pela onda eletromagnética ao passar pelo material (CLARK et al., 2005).

Ao analisarmos os resultados, que estão expressos, na Fig. (3.4) verifica-se que as excitações eletrônicas ocorrem no ultravioleta (UV) e regiões do espectro visível, com comportamento semelhante nos espectros nas abordagens PBE e LDA. A partir da referida

figura, pode-se observar que os picos de absorção mais intensos ocorrem na região UV-C (100-280 nm) nas várias direções do cristal, especialmente nas direções [100], [101], [110] e [111]. A partir da região UV-B (280-315 nm), há uma mudança nas direções dos cristais que absorvem a maior parte da radiação, como as direções [001], [010] e poli começam a absorver um pouco mais, na faixa entre as regiões do espectro UV-B e visível. Na região do visível (400-700 nm) encontramos mais estabilidade das curvas de absorção, mas com as direções [001], [010] e poli absorvendo mais. Efetivamente, verificamos que a monocamada monoclinica de OsSe<sub>2</sub> na fase 1T' absorve muito bem a radiação UV (UV-C, UV-B e UV-A) e absorve de forma moderada na região do visível.

Figura 3.4: Absorção óptica do OsSe<sub>2</sub> monoclinico em função do comprimento de onda (em nm) quando a luz incidente é polarizada ao longo dos planos cristalinos e uma amostra policristalina (poli), usando os funcionais de troca e correlação GGA e LDA.



Fonte: Autoria Própria.

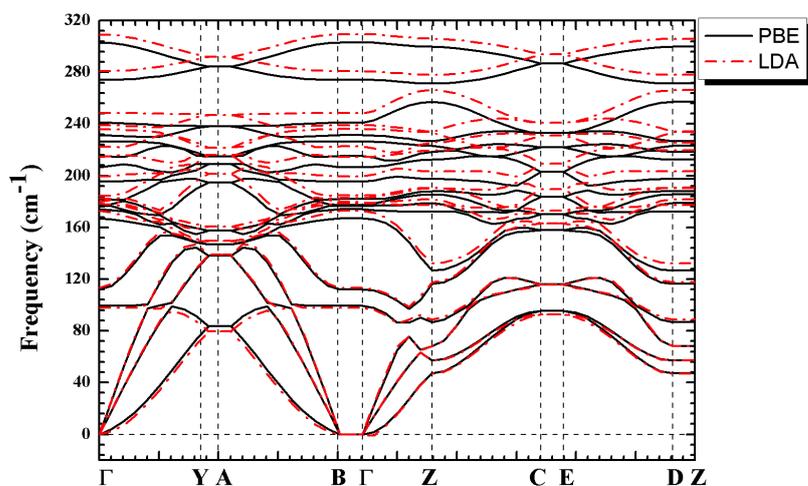
É importante reforçar que a definição da absorção óptica está ligada com o espectro de absorção de um determinado material quando a onda eletromagnética é incidida sobre ela permitindo uma melhor caracterização do material em estudo, uma vez que o fenômeno de absorção é característico para cada material.

### 3.4 Dispersão de Fônons

Muitas das propriedades dos sólidos podem ser determinadas e compreendidas se estudarmos a configuração eletrônica. Outras, no entanto, podem ser tratadas como sendo oriundas dos movimentos dos íons da rede cristalina, uma vez que é possível assumir que estes íons têm uma posição fixa, mas devido a colisões de elétrons com os íons ou mesmo ativações térmicas, estes podem realizar pequenos deslocamentos, em comparação aos valores dos parâmetros de rede do material. Ou seja, estes íons podem sofrer pequenas perturbações na sua posição de equilíbrio.

Uma das formas de estudar as vibrações cristalinas é através da obtenção da dispersão de fônons. Os fônons são conhecidos como sendo quantum de um modo normal de vibração, ou seja, as vibrações da rede podem ser quantizadas. A obtenção da dispersão de fônons permite a obtenção de outras propriedades dos materiais, tais como propriedade térmicas. As curvas de dispersão de fônons ao longo de alguns pontos de alta simetria ( $\Gamma$ -Y-A-BZ-C-E-D) na zona de Brillouin para a fase  $1T'$  monoclinica  $\text{OsSe}_2$  obtidas de nossas abordagens LDA e GGA-PBE estão resumidas na Fig. (3.5) e

Figura 3.5: Curvas de dispersão de fônons do  $\text{OsSe}_2$  monoclinico na faixa de frequência de 0 a  $320 \text{ cm}^{-1}$ , calculadas usando os funcionais de correlação de troca GGA-PBE e LDA-PWC.



Fonte: Autoria Própria.

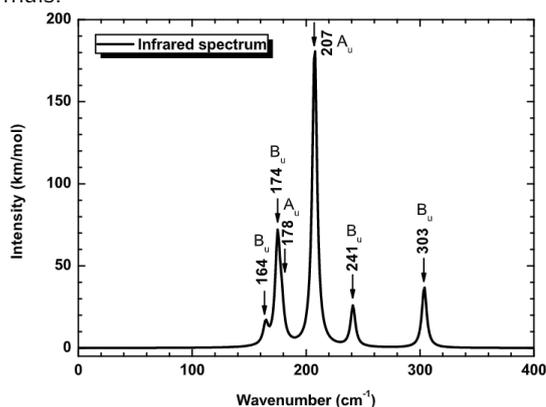
praticamente idênticas na faixa de frequência de 0 a  $320 \text{ cm}^{-1}$ . A principal ênfase é que as curvas de dispersão dos fônons indicam que as estruturas dos fônons são estáveis, pois em toda a zona de Brillouin todas as frequências dos fônons são positivas. É possível verificar um número de 18 curvas de dispersão, sendo 03 no modo do acústico ( $< 98 \text{ cm}^{-1}$ ) e 15 no modo óptico (entre 98 e  $320 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.5 Espectro infravermelho e Raman

Seguido pela otimização geométrica da célula primitiva monoclinica da monocamada  $\text{OsSe}_2$ , realizamos os cálculos da teoria de perturbação do funcional da densidade (DFPT), com base nos cálculos de resposta linear (BARONI et al., 2001a; POREZAG; PEDERSON, 1996b), a fim de obter suas propriedades vibracionais, segundo estudos anteriores (MOREIRA et al., 2011, 2012a, 2012b). Todos os cálculos foram realizados a partir de cálculos GGA-PBE dentro do esquema de potencial de norma conservada, mais rigoroso que os cálculos LDA. Os limites de convergência foram escolhidos da seguinte forma: convergência total de energia tolerância menor que  $0,1667 \times 10^{-3} \text{ eV/átomo}$ , força iônica máxima menor que  $0,3000 \times 10^{-1} \text{ eV/Å}$ , tolerância máxima de deslocamento iônico de  $0,1000 \times 10^{-2} \text{ Å}$  e componente de tensão máxima menor que  $0,5000 \times 10^{-1} \text{ GPa}$ . Considerando os cálculos de campo auto-consistentes, procedemos com os seguintes critérios de convergência: uma variação de energia total por átomo menor que  $0.1667 \times 10^{-4} \text{ eV}$ , e variação de auto-energia eletrônica menor que  $0.1000 \times 10^{-5} \text{ eV}$ . Os espectros de infravermelho (IR) e Raman da fase  $1T'$  monoclinica  $\text{OsSe}_2$  são mostrados nas Figs.(3.6) e (3.7) com as respectivas representações irredutíveis e frequências dos modos ativos. Os modos  $A_u$  e  $B_u$  são ativos IR, enquanto os modos  $A_g$  e  $B_g$  são inativos, mas  $A_g$  e  $B_g$  são ativos Raman. Olhando para Fig.(3.6), o pico de absorção de IR mais intenso ocorre em  $207,58 \text{ cm}^{-1}$ , indicado como 207, relacionado a um modo  $A_u$ , que é atribuído a um movimento de tesoura Se-Os-Se paralelo ao eixo  $y$  com um alongamento simétrico das ligações Se-Os.

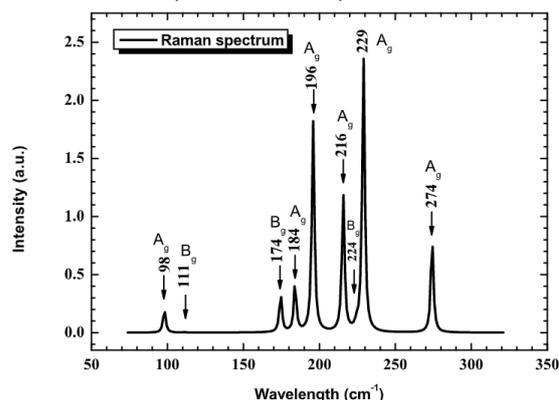
O segundo pico mais intenso aparece em  $174,99 \text{ cm}^{-1}$ , indicado como 174, relacionado ao modo  $B_u$ , correspondendo a um movimento de flexão fora do plano reflete a ligação Se-Os-Se. O terceiro aparece em  $303,67 \text{ cm}^{-1}$  (indicado como 303) atribuído a um modo  $B_u$ , atribuído ao alongamento vibracional da ligação Se-Os paralela ao eixo x.

Figura 3.6: Espectro infravermelho do  $\text{OsSe}_2$  monoclinico na faixa de 0 -  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Os números correspondem às frequências normais.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 3.7: Espectro Raman de monoclinica fase 1T'  $\text{OsSe}_2$  na faixa de 50- $350 \text{ cm}^{-1}$ . Os números correspondem às frequências normais.



Fonte: Autoria Própria.

Quando analisamos a Fig. (3.7) temos os perfis do espectro de espalhamento Raman calculado para a fase 1T' monoclinica de  $\text{OsSe}_2$  no intervalo de 50– $350 \text{ cm}^{-1}$ ; verificamos que abaixo ou acima da faixa não há picos de absorção. Os picos mais intensos são assinalados para um modo  $A_g$  em 229, 196, 216, 274 e  $184 \text{ cm}^{-1}$ , exceto para o modo  $B_g$  em  $174,48 \text{ cm}^{-1}$  (indicado como 174), que também tem uma intensidade significativa em comparação para o modo indicado na frequência de  $224,38 \text{ cm}^{-1}$ , indicado como 224.

### 3.6 Propriedades Termodinâmicas

O conhecimento das propriedades termodinâmicas (e dos seus potenciais) dos materiais são de grande importância, uma vez que estas propriedades permitem uma visualização de como os materiais, de forma geral, podem ser utilizados e se suas características são compatíveis a outras estruturas já estudadas, visto que em uma pesquisa com novas

estruturas (como é o caso de nosso estudo) ou na descoberta de novas propriedades de matérias já conhecidos, buscamos estabelecer se há possibilidade de novas aplicações em produtos mais eficientes. O estudo termodinâmico pode ser feito a partir do conhecimento das propriedades vibracionais. Dessa forma, nessa seção apresentamos alguns resultados obtidos a partir dos cálculos realizados com DFT de alguns potenciais e propriedades termodinâmicas do OsSe<sub>2</sub> considerando o uso do funcional GGA-PBE. As grandezas calculadas foram: Entropia  $\times$  Temperatura, Entalpia, Energia livre de Gibbs, Calor específico e temperatura de Debye, dos quais os três primeiros são potenciais termodinâmicos. Como foi mencionado, os resultados do cálculo dos espectros de fônons são usados para calcular a entalpia ( $H$ ), energia livre ( $F$ ), a temperatura vezes o termo de entropia Eq.(3.3), com  $U$  sendo a energia interna, bem como a capacidade térmica da rede ( $C_V$ ) em função da temperatura, que apesar da energia total CASTEP (CLARK et al., 2005) produz a energia eletrônica total em 0 K, as contribuições vibracionais para as propriedades termodinâmicas são avaliadas para calcular  $H$ ,  $S$ ,  $F$  e  $C_V$  em temperaturas finitas (BARONI et al., 2001a). Assim,

$$TS = U - F. \quad (3.3)$$

A Entalpia  $H(T)$  é calculada usando a seguinte expressão Eq.(3.4):

$$H(T) = E_{tot} + E_{zp} + \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} N(\omega) d\omega, \quad (3.4)$$

tal que  $E_{zp}$  é a energia vibracional do ponto zero,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\hbar$  é a constante de Planck normalizada e  $N(\omega)$  é a densidade de fônons dos estados.

A energia livre  $F(T)$  é dada por (Eq. 3.5):

$$F(T) = E_{tot} + E_{zp} + k_B T \int N(\omega) \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] d\omega. \quad (3.5)$$

A contribuição vibracional para a entropia  $S(T)$  pode ser obtida por Eq.(3.6):

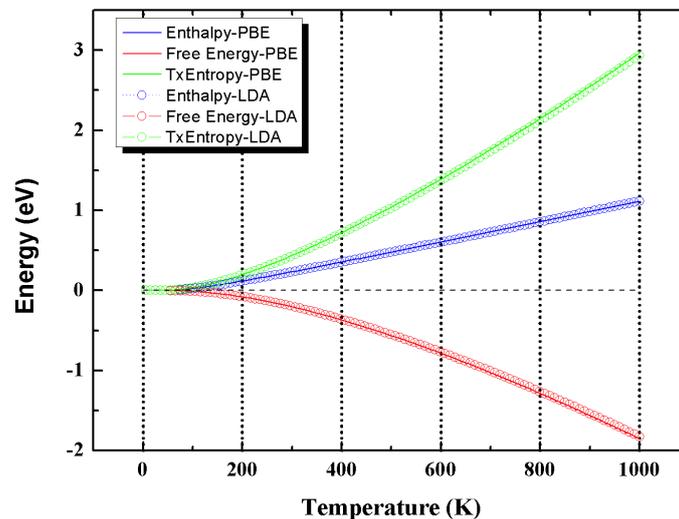
$$S(T) = k_B \left\{ \int \frac{\hbar\omega/k_B T}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} N(\omega) d\omega - \int N(\omega) \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] d\omega \right\}. \quad (3.6)$$

Finalmente, calculamos a contribuição da rede para a capacidade térmica  $C_V$ , que é dada pela seguinte equação Eq.(3.7):

$$C_V(T) = k_B \int \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2} N(\omega) d\omega. \quad (3.7)$$

Na Fig.(3.8) descrevemos os perfis da entalpia, dos potenciais termodinâmicos obtidos  $H(T)$ , energia livre  $F(T)$  e temperatura vezes a entropia  $T \times S(T)$  em função da temperatura, em K, considerando as abordagens GGA-PBE e LDA para efeito de comparação.

Figura 3.8: Os potenciais termodinâmicos para a estrutura monoclinica  $OsSe_2$ : entalpia (linhas azuis sólidos+círculos), energia livre (linhas vermelhas sólidos+círculos) e  $T \times$  entropia (linhas verdes sólidos+círculos) em unidades eV em função da temperatura (em K).



Fonte: A autoria Própria.

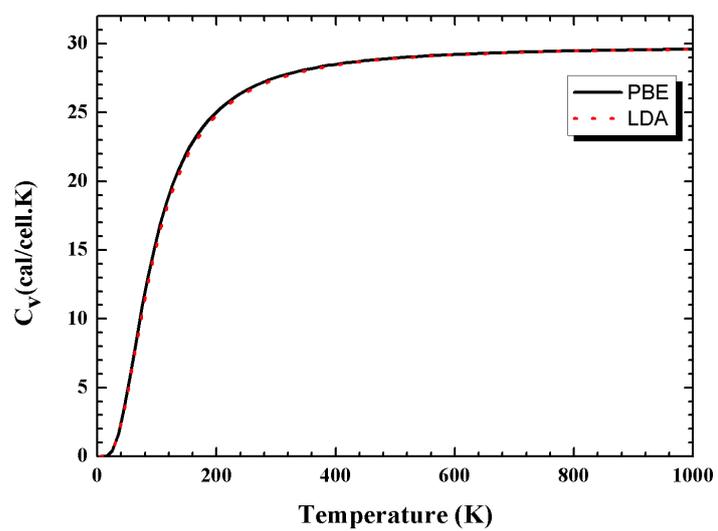
Podemos observar um comportamento semelhante independente do funcional utilizado, embora haja uma pequena diferença quando consideradas altas temperaturas. Esta pequena diferença para a energia livre indica um decaimento ligeiramente mais rápido de

acordo com o funcional PBE e para o  $T \times S(T)$  um aumento ligeiramente mais rápido considerando o funcional PBE. A entalpia ( $H$ ) em função da temperatura apresenta um comportamento linear para os dois funcionais, PBE (linha azul sólida) e LDA (linha azul tracejada), usados de maneira muito semelhante aumentando à medida que a temperatura aumenta em uma faixa de 1 eV. A energia livre ( $F$ ) diminui um pouco mais rapidamente, a partir de 500 K em diante, à medida que a temperatura aumenta para o PBE em relação ao funcional LDA. O termo  $TS$  aumenta mais exponencialmente em função da temperatura considerando os dois funcionais, embora com uma diferença sutil para altas temperaturas, mas que não compromete a interpretação. De qualquer forma, podemos observar que a estrutura monoclinica na fase  $1T'$  do  $\text{OsSe}_2$  é energeticamente estável com o aumento da temperatura. Além disso, examinando a entropia e a entalpia com cada funcional, inferimos que o processo de síntese não é espontâneo.

Na Fig.(3.9) demonstra o comportamento da calor específico a volume constante ( $C_V$ ) em função da temperatura em K, considerando os funcionais PBE (linha preta sólida) e LDA (linha vermelha pontilhada) na faixa de temperatura de 0 a 1000 K. Assim, estimamos que o  $C_V$  aumenta rapidamente à medida que a temperatura aumenta na faixa de 0 a 200 K, atingindo o limite de Dulong-Petit em torno de 600 K, tanto através do PBE funcional quanto do LDA.

Por se tratar de uma estrutura nova (monoclinica fase- $1T'$   $\text{OsSe}_2$ ), nossos resultados podem ser comparados com os dados experimentais, ou mesmo esses resultados podem ser usados para prever a estabilidade de fase para diferentes modificações estruturais.

Figura 3.9: Capacidade térmica a volume constante  $C_V$  para a estrutura monoclinica  $\text{OsSe}_2$  em função da temperatura em  $K$ .



Fonte: Autoria Própria.

## 4 Conclusões e Perspectivas

Durante o período de doutoramento tive a oportunidade de trabalhar com simulação em materiais nanoestruturados, mantendo a pesquisa alinhada em buscar a possibilidade de modelar novos materiais. Com o advento dos materiais bi-dimensionais, tivemos o aparecimento de uma quantidade de materiais que se tornaram elegíveis a uma investigação mais focada em buscar soluções tecnológicas, como é o caso de monocamadas de TMD. Cabe ressaltar que as aplicações quando são apresentadas a sociedade já passou pelo escrutínio científico, refiro-me que os seus fundamentos já foram investigados a exaustão. Sendo mais específico com a estrutura de Disseleneto de Ósmio ( $\text{OsSe}_2$ ), que é o foco do nosso estudo, já apresenta alguma literatura que trata da mesma, mas em uma fase cristalina (3D). Quando nos propomos estudar a monocamada de  $\text{OsSe}_2$  já havíamos feito uma busca na literatura especializada e verificou-se a escassez de investigação nessa linha (simulação com DFT) aplicada a monocamada de  $\text{OsSe}_2$ , um outro ponto favorável a continuar a pesquisa, perpassa pelo fato da fase que o TMD em monocamada de  $\text{OsSe}_2$  apresenta é a  $1T'$  que, por sua vez, não apresenta estudos de caracterização das propriedades físicas, que deixa o caminho livre para darmos uma boa contribuição científica com nossa tese de doutorado.

Como primeiro momento, do estudo, foi utilizar todos os artefatos tecnológicos que a simulação nos proporciona para montar a estrutura de Disseleneto de Ósmio em monocamada (2D), e na sequência buscamos estabilizar a estrutura a ponto de verificarmos, por meio de simulação, a estabilidade da mesma. Esse é um ponto importante pois sinaliza para os experimentais a viabilidade de síntese do material. Uma vez superada essa fase buscamos compreender mais como esse TMD se comporta do ponto de vista das mais variadas propriedades físicas.

A estrutura de banda é um ponto importante a ser estudado, pois temos a possibilidade de averiguar em qual regime ele se encontra. Refiro-me a ser material metálico, semicondutor ou isolante. Verificamos, e foi discutido na tese, que o Disseleneto de Ósmio na fase  $1T'$  se comporta como um semicondutor de *gap* indireto com valores que variam de 0,95eV (PBE) para valores de 1,80eV (HSE06) que são resultados condizentes com valores já presentes na literatura. Nesse ponto realizamos um calculo usando o funcional HSE06, tendo em mente que ao considerarmos a interação spin-órbita com correção relativística poderíamos ter um resultado que apresentasse um *bandgap* direto. Mas não obtivemos sucesso nessa análise, que reflete que esse material na sua forma de monocamada são pobres para emissão de luz. Na sequência buscamos estudar a estabilidade da estrutura usando a dispersão de fônons e para essa análise tivemos bons resultados na 1 Zona de Brillouin, tendo em vista que as curvas apresentam valores positivos definidos o que reflete, em primeiro momento, a estabilidade do material. É importante mencionar que o ramo acústico e óptico apresentam uma boa definição.

Quando analisamos as propriedades termodinâmicas, só verificamos que o material apresenta uma regularidade no que se refere a outras estruturas já estudadas. É importante pontuar que como apresentamos uma estrutura nova, ter o conhecimento como ela se comporta tendo como base outros estudos acaba nos direcionando se estamos no caminho certo. Ao estudarmos o material do ponto de vista termodinâmico determinamos a Entropia, Entalpia, Energia Livre de Gibbs e o Calor específico a volume constante. Obtivemos bons resultados e condizentes com o que cada uma dessas grandezas está associada.

Fizemos um trabalho que está se mostrando muito promissor não apenas para essa pesquisa em específico (Tese de Doutorado), mas temos uma via de estudo bem ampla onde teremos a possibilidade de explorarmos a diversidade dos materiais em 2D e todas as suas potencialidades. Como perspectiva ou uma extensão para este trabalho, pretendemos calcular as propriedades eletrônicas, vibracionais, térmicas e ópticas de heteroestruturas

laterias e de empilhamento baseado em TMD do tipo semiconductor especificamente com a seguinte configuração:  $\text{RuSe}_2$ ,  $\text{RuS}_2$  e  $\text{RuTe}_2$ , utilizando cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Os resultados alcançados, para heteroestruturas laterais ou de empilhamento serão comparados com os resultados já existentes (obtido neste trabalho) para o sistema isolado.

## Referências Bibliográficas

- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. [S.l.]: Cengage Learning, 2022.
- ATACA, C.; SAHIN, H.; CIRACI, S. Stable, single-layer mx<sub>2</sub> transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. 16, p. 8983–8999, 2012.
- BARONI, S.; GIRONCOLI, S.; A., D. C.; GIANNOZZI, P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Review of Modern Physics*, v. 73, n. 2, p. 515–562, 2001.
- BARONI, S.; GIRONCOLI, S. D.; CORSO, A. D.; GIANNOZZI, P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of modern Physics*, APS, v. 73, n. 2, p. 515, 2001.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iv. a new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 104, n. 3, p. 1040–1046, 1996.
- BENDE, D.; WAGNER, F. R.; SICHEVYCH, O.; GRIN, Y. Chemical bonding analysis as a guide for the preparation of new compounds: The case of virge and hfptge. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 129, n. 5, p. 1333–1338, 2017.
- BERGER, C.; SONG, Z.; LI, T.; LI, X.; OGBAZGHI, A. Y.; FENG, R.; DAI, Z.; MARCHENKOV, A. N.; CONRAD, E. H.; FIRST, P. N. et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2d electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 108, n. 52, p. 19912–19916, 2004.
- BORN, M.; WOLF, E. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. [S.l.]: Elsevier, 2013.
- BOUROUSHIAN, M. *Electrochemistry of metal chalcogenides*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.
- BROWN, B. E. The crystal structures of wte<sub>2</sub> and high-temperature mote<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 20, n. 2, p. 268–274, 1966.
- BURKE, K.; PERDEW, J.; WANG, Y. In *JF Dobson; Vignale, G.; Das, MP (Eds). Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*. [S.l.]: Plenum, New York, 1998.

- BUTLER, S. Z.; HOLLEN, S. M.; CAO, L.; CUI, Y.; GUPTA, J. A.; GUTIÉRREZ, H. R.; HEINZ, T. F.; HONG, S. S.; HUANG, J.; ISMACH, A. F. et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013.
- CASTEP, G. Materials studio 8.0. *BIOVIA: San Diego, CA, USA*, p. 261–262, 2010.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- CHENG, R.; JIANG, S.; CHEN, Y.; LIU, Y.; WEISS, N.; CHENG, H.-C.; WU, H.; HUANG, Y.; DUAN, X. Few-layer molybdenum disulfide transistors and circuits for high-speed flexible electronics. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–9, 2014.
- 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. *Nature chemistry*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 4, p. 263–275, 2013.
- CHOI, W.; CHOUDHARY, N.; HAN, G. H.; PARK, J.; AKINWANDE, D.; LEE, Y. H. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, Elsevier, v. 20, n. 3, p. 116–130, 2017.
- CLARK, S. J.; SEGALL, M. D.; PICKARD, C. J.; HASNIP, P. J.; PROBERT, M. I.; REFSON, K.; PAYNE, M. C. First principles methods using castep. *Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials*, De Gruyter Oldenbourg, v. 220, n. 5-6, p. 567–570, 2005.
- CUEVAS, J. C. Introduction to density functional theory. *Universität Karlsruhe, Germany*, 2010.
- DONG, R.; KULJANISHVILI, I. Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, American Vacuum Society, v. 35, n. 3, p. 030803, 2017.
- EFTEKHARI, A. Molybdenum diselenide (mose2) for energy storage, catalysis, and optoelectronics. *Applied Materials Today*, Elsevier, v. 8, p. 1–17, 2017.
- FERMI, E. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, v. 6, n. 602-607, p. 5, 1927.
- FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013.
- FIVAZ, R.; MOOSER, E. Mobility of charge carriers in semiconducting layer structures. *Physical Review*, APS, v. 163, n. 3, p. 743, 1967.
- FOX, M. *Optical properties of solids*. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2002.

- GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der waals heterostructures. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 499, n. 7459, p. 419–425, 2013.
- GIBNEY, E. The super materials that could trump graphene. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 522, n. 7556, 2015.
- GUSAKOVA, J.; WANG, X.; SHIAU, L. L.; KRIVOSHEEVA, A.; SHAPOSHNIKOV, V.; BORISENKO, V.; GUSAKOV, V.; TAY, B. K. Electronic properties of bulk and monolayer tmds: theoretical study within dft framework (gvj-2e method). *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 214, n. 12, p. 1700218, 2017.
- HAMPRECHT, F. A.; COHEN, A. J.; TOZER, D. J.; HANDY, N. C. Development and assessment of new exchange-correlation functionals. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 109, n. 15, p. 6264–6271, 1998.
- HAN, G. H.; DUONG, D. L.; KEUM, D. H.; YUN, S. J.; LEE, Y. H. van der waals metallic transition metal dichalcogenides. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 118, n. 13, p. 6297–6336, 2018.
- HOFMANN, P. *Solid state physics: an introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- HU, Z.; WU, Z.; HAN, C.; HE, J.; NI, Z.; CHEN, W. Two-dimensional transition metal dichalcogenides: interface and defect engineering. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 9, p. 3100–3128, 2018.
- IADONISI, G.; CANTELE, G.; CHIOFALO, M. L. *Introduction to solid state physics and crystalline nanostructures*. [S.l.]: Springer, 2014.
- JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2021.
- JARIWALA, D.; SANGWAN, V. K.; LAUHON, L. J.; MARKS, T. J.; HERSAM, M. C. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS nano*, ACS Publications, v. 8, n. 2, p. 1102–1120, 2014.
- KITTEL, C. *Solid state physics*. [S.l.]: Shell Development Company, 1955. v. 3.
- KITTEL, C.; MCEUEN, P. *Kittel's Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- KUMAR, A.; AHLUWALIA, P. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1h-mx<sub>2</sub> (m= mo, w; x= s, se, te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. *The European Physical Journal B*, Springer, v. 85, n. 6, p. 1–7, 2012.
- LAI, Z.; HE, Q.; TRAN, T. H.; REPAKA, D.; ZHOU, D.-D.; SUN, Y.; XI, S.; LI, Y.; CHATURVEDI, A.; TAN, C. et al. Metastable 1t-phase group vib transition metal dichalcogenide crystals. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 20, n. 8, p. 1113–1120, 2021.

- LANDAU, L. D. Zur theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys. Z. Sowjetunion*, v. 11, n. 545, p. 26–35, 1937.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.
- LIU, X.; GALFSKY, T.; SUN, Z.; XIA, F.; LIN, E.-c.; LEE, Y.-H.; KÉNA-COHEN, S.; MENON, V. M. Strong light–matter coupling in two-dimensional atomic crystals. *Nature Photonics*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 30–34, 2015.
- LOW, T.; CHAVES, A.; CALDWELL, J. D.; KUMAR, A.; FANG, N. X.; AVOURIS, P.; HEINZ, T. F.; GUINEA, F.; MARTIN-MORENO, L.; KOPPENS, F. Polaritons in layered two-dimensional materials. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 16, n. 2, p. 182–194, 2017.
- MAJEWSKI, J.; VOGL, P. Self-interaction-corrected density-functional formalism. i. ground-state properties of the hubbard-peierls model. *Physical Review B*, APS, v. 46, n. 19, p. 12219, 1992.
- MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2020.
- MIEHLICH, B.; SAVIN, A.; STOLL, H.; PREUSS, H. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and lee, yang and parr. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 157, n. 3, p. 200–206, 1989.
- MISHCHENKO, A.; TU, J.; CAO, Y.; GORBACHEV, R. V.; WALLBANK, J.; GREENAWAY, M.; MOROZOV, V.; MOROZOV, S.; ZHU, M.; WONG, S. et al. Twist-controlled resonant tunnelling in graphene/boron nitride/graphene heterostructures. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 10, p. 808–813, 2014.
- MOREIRA, E.; HENRIQUES, J. M.; AZEVEDO, D. L.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N.; ALBUQUERQUE, E. L. Structural, optoelectronic, infrared and raman spectra of orthorhombic srso<sub>3</sub> from dft calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, n. 4, p. 921–928, 2011.
- MOREIRA, E.; HENRIQUES, J. M.; AZEVEDO, D. L.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N.; ALBUQUERQUE, E. L. Structural and electronic properties of srba<sub>1-x</sub>sno<sub>3</sub> from first principles calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 187, p. 186–194, 2012.
- MOREIRA, E.; HENRIQUES, J. M.; AZEVEDO, D. L.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N.; FULCO, U. L.; ALBUQUERQUE, E. L. Structural and optoelectronic properties, and infrared spectrum of cubic basno<sub>3</sub> from first principles calculations. *Journal of Applied Physics*, v. 112, n. 4, p. 043703, 2012.
- NAWZ, T.; SAFDAR, A.; HUSSAIN, M.; LEE, D. S.; SIYAR, M. Graphene to advanced mos<sub>2</sub>: a review of structure, synthesis, and optoelectronic device application. *Crystals*, MDPI, v. 10, n. 10, p. 902, 2020.

NAYLOR, C. H.; PARKIN, W. M.; GAO, Z.; KANG, H.; NOYAN, M.; WEXLER, R. B.; TAN, L. Z.; KIM, Y.; KEHAYIAS, C. E.; STRELLER, F. et al. Large-area synthesis of high-quality monolayer 1t'-wte2 flakes. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 4, n. 2, p. 021008, 2017.

NEIL, W.; ASHCROFT, M.; DAVID, N. *SOLID STATE PHYSICS*. [S.I.]: CENGAGE LEARNING CUSTOM P, 2020.

NICOLOSI, V.; CHHOWALLA, M.; KANATZIDIS, M. G.; STRANO, M. S.; COLEMAN, J. N. Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 340, n. 6139, p. 1226419, 2013.

NOVOSELOV, K. S.; COLOMBO, L.; GELLERT, P.; SCHWAB, M.; KIM, K. et al. A roadmap for graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 2012.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.-e.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T.; KHOTKEVICH, V.; MOROZOV, S.; GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005.

OLIVEIRA, I. S. *Introdução à física do estado sólido*. [S.I.]: Editora Livraria da Física, 2005.

PAINTER, G.; AVERILL, F. Bonding in the first-row diatomic molecules within the local spin-density approximation. *Physical Review B*, APS, v. 26, n. 4, p. 1781, 1982.

PEIERLS, R. Remarks on transition temperatures. In: *Selected Scientific Papers Of Sir Rudolf Peierls: (With Commentary)*. [S.I.]: World Scientific, 1997. p. 137–138.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8822, 1986.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

PERDEW, J. P.; ZIESCHE, P.; ESCHRIG, H. *Electronic structure of solids' 91*. [S.I.]: Akademie Verlag, Berlin, 1991.

PFROMMER, B. G.; CÔTÉ, M.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Relaxation of crystals with the quasi-newton method. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 131, n. 1, p. 233–240, 1997.

POREZAG, D.; PEDERSON, M. R. Infrared intensities and raman-scattering activities within density-functional theory. *Physical Review B*, APS, v. 54, n. 11, p. 7830, 1996.

- POREZAG, D.; PEDERSON, M. R. Infrared intensities and raman-scattering activities within density-functional theory. *Physical Review B*, v. 54, n. 11, p. 7830–7836, 1996.
- PUTUNGAN, D. B.; LIN, S.-H.; KUO, J.-L. A first-principles examination of conducting monolayer  $1t\text{-}mx_2$  ( $m = \text{mo, w}$ ;  $x = \text{s, se, te}$ ): promising catalysts for hydrogen evolution reaction and its enhancement by strain. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 33, p. 21702–21708, 2015.
- QIAN, X.; LIU, J.; FU, L.; LI, J. Quantum spin hall effect in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 346, n. 6215, p. 1344–1347, 2014.
- READ, A.; NEEDS, R. Calculation of optical matrix elements with nonlocal pseudopotentials. *Physical Review B*, APS, v. 44, n. 23, p. 13071, 1991.
- SEGALL, M.; LINDAN, P. J.; PROBERT, M. a.; PICKARD, C. J.; HASNIP, P. J.; CLARK, S.; PAYNE, M. First-principles simulation: ideas, illustrations and the castep code. *Journal of physics: condensed matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2717, 2002.
- SNOKE, D. W. *Solid state physics: Essential concepts*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2020.
- TAN, C.; CAO, X.; WU, X.-J.; HE, Q.; YANG, J.; ZHANG, X.; CHEN, J.; ZHAO, W.; HAN, S.; NAM, G.-H. et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 117, n. 9, p. 6225–6331, 2017.
- THANH, T. D.; CHUONG, N. D.; HIEN, H. V.; KSHETRI, T.; KIM, N. H.; LEE, J. H. et al. Recent advances in two-dimensional transition metal dichalcogenides-graphene heterostructured materials for electrochemical applications. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 96, p. 51–85, 2018.
- TORRES, L.; ARMAS, L. G.; SEABRA, A. C. Optimization of micromechanical cleavage technique of natural graphite by chemical treatment. *Graphene*, Scientific Research Publishing, v. 2014, 2014.
- TSVELIK, A. M. *Quantum field theory in condensed matter physics*. [S.l.]: Cambridge university press, 2007.
- VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, APS, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990.
- VELICKÝ, M.; TOTH, P. S. From two-dimensional materials to their heterostructures: An electrochemist's perspective. *Applied Materials Today*, Elsevier, v. 8, p. 68–103, 2017.
- VIANNA, J. D. M. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional*. [S.l.]: Livraria da Física, 2004.
- WANG, H.; FENG, H.; LI, J. Graphene and graphene-like layered transition metal dichalcogenides in energy conversion and storage. *Small*, Wiley Online Library, v. 10, n. 11, p. 2165–2181, 2014.

- WANG, H.; YUAN, H.; HONG, S. S.; LI, Y.; CUI, Y. Physical and chemical tuning of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews*, Royal society of chemistry, v. 44, n. 9, p. 2664–2680, 2015.
- WANG, Q. H.; KALANTAR-ZADEH, K.; KIS, A.; COLEMAN, J. N.; STRANO, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 11, p. 699–712, 2012.
- WANG, Z.; MI, B. Environmental applications of 2d molybdenum disulfide (mos<sub>2</sub>) nanosheets. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 51, n. 15, p. 8229–8244, 2017.
- WILSON, J.; SALVO, F. D.; MAHAJAN, S. Charge-density waves in metallic, layered, transition-metal dichalcogenides. *Physical review letters*, APS, v. 32, n. 16, p. 882, 1974.
- YIN, X.; TANG, C. S.; ZHENG, Y.; GAO, J.; WU, J.; ZHANG, H.; CHHOWALLA, M.; CHEN, W.; WEE, A. T. Recent developments in 2d transition metal dichalcogenides: phase transition and applications of the (quasi-) metallic phases. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, 2021.
- YU, P. Y.; CARDONA, M. Effect of quantum confinement on electrons and phonons in semiconductors. In: *Fundamentals of Semiconductors*. [S.l.]: Springer, 2010. p. 469–551.
- ZHANG, H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials. *ACS nano*, ACS Publications, v. 9, n. 10, p. 9451–9469, 2015.
- ZHANG, H. *Introduction: 2D materials chemistry*. [S.l.]: ACS Publications, 2018. 6089–6090 p.
- ZHANG, H.; CHENG, H.-M.; YE, P. 2d nanomaterials: beyond graphene and transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 16, p. 6009–6012, 2018.
- ZHANG, Y.; TAN, Y.-W.; STORMER, H. L.; KIM, P. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 201–204, 2005.
- ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.
- ZIESCHE, P.; KURTH, S.; PERDEW, J. P. Density functionals from lda to gga. *Computational materials science*, Elsevier, v. 11, n. 2, p. 122–127, 1998.

# Appendices

## A Trabalho da Tese

Nesse seção apresento o artigo principal da Tese que foi publicado na revista "MATERIALS COMMUNICATION TODAY" ISSN 2352-4928. Sob o título: *Prediction of electronic and optical properties of monoclinic 1T'-phase OsSe2 monolayer using DFT principles.*



# Prediction of electronic and optical properties of monoclinic 1T'-phase OsSe<sub>2</sub> monolayer using DFT principles

F.M.O. Moucherek<sup>a,d</sup>, W.O. Santos<sup>b</sup>, A.L.F. Novais<sup>c</sup>, E. Moreira<sup>a,\*</sup>, D.L. Azevedo<sup>d,e</sup>

<sup>a</sup> Grupo de Modelagem Computacional, Departamento de Física, Universidade Estadual do Maranhão (UEMA), 65055-310, São Luís, MA, Brazil

<sup>b</sup> Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe (UFS), Aracaju, 49100-000, Sergipe, Brazil

<sup>c</sup> Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA), Marabá, Pará, Brazil

<sup>d</sup> Instituto de Física, Universidade de Brasília (UnB), 70919-970, Brasília, DF, Brazil

<sup>e</sup> Centro Internacional de Física da Matéria Condensada, Universidade de Brasília (UnB), 70919-970, Brasília, DF, Brazil

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Osmium selenide (OsSe<sub>2</sub>)  
Monolayer  
TMD  
DFT calculations  
Optoelectronic properties

## ABSTRACT

Following the discovery and characterization of transition metal dichalcogenides (TMDs) monolayers, which has created interest in last few years, it would seem natural to explore new possibilities of monolayers. Thus, using the density functional theory (DFT), we investigated the structural, electronic, vibrational and thermodynamic properties, and optical absorption of osmium selenide monolayer (monoclinic 1T'-phase OsSe<sub>2</sub> monolayer). We perform the calculations using the approaches based on the generalized gradient (GGA) and the local density (LDA) approximations for the optimized structure with the minimum energy, as well as we use the hybrid exchange–correlation functional HSE06 recommended in the literature for bandgap energy estimation. An indirect bandgap  $E_g = 0.85$  eV,  $E_g = 0.95$  eV and  $E_g = 1.80$  eV was obtained within the LDA-CAPZ, GGA-PBE and HSE06 level of calculation, respectively. The vibrational normal modes, infrared and Raman spectra were obtained and assigned in the frequency range of 0–400  $cm^{-1}$  together with the phonon dispersion relation. In addition, the optical absorption was shown to be sensitive to the plane of polarization of the incident light mainly in the range of UV radiation. The thermodynamic potentials and specific heat at constant volume were calculated and analyzed. These results indicated that the monoclinic 1T'-phase OsSe<sub>2</sub> structure could be potentially synthesized and bringing new potential technological applications.

## 1. Introduction

On the studies of new materials, one looks for unusual properties that are useful for a range of new applications. In the past, we had the graphene [1], which was important to unveil new properties of 2D materials, as well as to introduce a new area of research, but it was noticed that despite having good electrical and mechanical properties, it does not work well in electronics. With the historical unrolling, a new class of bidimensional material comes into scene, the transition metal dichalcogenides (TMD) [2–4]. One has noticed that we are treating a thin structure of orders of atomic thickness, with peculiar properties and great nano-technological potential. The chemical structures of a TMD have the following relation MX<sub>2</sub>, where M stands for the transition metals elements and X for the chalcogens ones. Since the first structure surveys till now, the TMDs show properties that span from insulators, semi-metals, metals [5] and semi-conductors [6]. Lately, the semi-conductors of TMDs shows prominent properties with applications in optoelectronics, which can be used as diodes [7], transistor [8], and photodetectors [9].

An important characteristic related to the TMDs, is that all have a van der Waals force between the layers of chalcogenides which favors the production of monolayer structures. As a single layer, the bandgap energy is usually direct, and this attribute is preponderant in considering more robust electronics applications. Monolayers of TMD have several possible polymorph structures, with each structure providing different optical/electronic properties, and in general, the TMDs may occupy these following phases, semiconducting 2H (hexagonal), metallic 1T (trigonal) and semi-metallic 1T' (monoclinic) phases [10]. In order to enlarge new possibilities and increase new predictions of applications, several scientific teams have been proposing novel TMD structures, and in the case of our study, it was considered the 1T' phase of OsSe<sub>2</sub> monolayer. We must to mention that in this type of phase (1T') [11], where a comprised distorted is implemented in the transition metal, results in long and short bonds [12]. In the literature there is a lack of references in this phase (1T') for monolayer of TMD, what makes it a prominent field of research. Recently, the study

\* Corresponding author.

E-mail address: [edvan.moreira@fisica.uema.br](mailto:edvan.moreira@fisica.uema.br) (E. Moreira).

carried out by Kazemi et al. [12] revealed that the polytype phase (1T') can be explored in several applications. In this aspect, by means of a methodology well accepted in the literature (DFT) [13–17], we will be able to contribute reporting important characteristics of OsSe<sub>2</sub> in the 1T' phase [18–22], since some physical properties have not been published yet, as optoelectronic, vibrational, and thermodynamic properties.

Motivated by the possibility of a new phase for OsSe<sub>2</sub> monolayer, monoclinic 1T'-phase OsSe<sub>2</sub>, in this study, we investigated the structural and electronic properties, optical absorption, infrared and Raman spectra, phonon dispersion spectrum, thermodynamic potentials and constant volume heat capacity using DFT and DFPT calculations. We found that (i) the electronic band structure reveals that monoclinic 1T'-phase OsSe<sub>2</sub> is an indirect bandgap semiconductor, considering the LDA, PBE and HSE06 approaches, (ii) the optical absorption curves are anisotropic in relation to the polarization planes with higher absorption in the ultraviolet region, (iii) the infrared, Raman and phonon dispersion spectra have no negative frequencies in the whole Brillouin zone showing the stability of our system, and (iv) these system is stable energetically as the temperature increases.

This paper is organized as follows: Methodology is given in Section 2, the results and discussion of structural, electronic and thermodynamic properties, optical absorption, infrared, Raman and phonon dispersion spectra of monoclinic OsSe<sub>2</sub> monolayer are presented in Section 3. Finally, our results are concluded in Section 4.

## 2. Methodology

We carried out quantum mechanical first-principles planes wave calculations within the density functional theory (DFT) formalism [23,24] as employed in the CASTEP code [25] to minimize the unit-cell total energy. The exchange–correlation potential is estimated by a local density approximation (LDA) with the Cerpeley–Alder–Perdew–Zunger (CAPZ) parameters [26,27] and Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) generalized gradient approximation (GGA) approach [28] using norm-conserving pseudopotential of the Vanderbilt type [29] is also performed for the purpose of comparison, inasmuch as both pseudopotentials significantly reduce the computational cost by decreasing the cutting energy of the plane wave basis set, while still obtaining optimal accuracy in the results of electronic, optical absorption, vibrational and thermodynamic properties. Additionally, we calculated the bandgap energy using exchange–correlation Heyd–Scuseria–Ernzerhof hybrid functional [30] with optimized screening parameters (HSE06) [31] recommended for bandgap calculations in the CASTEP code [25]. The implementation of screened exchange in CASTEP follows closely the recipe suggested by Seidl et al. [32].

A plane wave basis set with energy cutoff of 500 eV is used for high accuracy of the results, taking into account the following electronic valence configuration for each atomic element: Se-4s<sup>2</sup>4p<sup>4</sup> and Os-5d<sup>6</sup>6s<sup>2</sup> using a Monkhorst–Pack grid [33] of 1 × 4 × 2 to calculate the integrals in the reciprocal space. Thus, to ensure the accuracy of our results, we calculated the geometry optimizations for the monoclinic OsSe<sub>2</sub> structure for the LDA-CAPZ, GGA-PBE and HSE06 approximations, taking the structure to its fundamental state. For the sake of brevity, LDA means LDA-CAPZ and PBE means GGA-PBE, and only bandgap and DOS analysis was performed with a hybrid exchange–correlation functional HSE06.

Based on the nanostructure of WTe<sub>2</sub> in phase 1T', where the lattice parameters were based on the study of Bruce E. Brown [34], we replaced each Tungsten atoms by Osmium and Tellurium atoms by Selenium. After a complete geometry optimization we obtained the primitive cell of OsSe<sub>2</sub> monolayer as shown in perspective in Fig. 1. The primitive cell for OsSe<sub>2</sub> is monoclinic and contains 2 Osmium (Os) atoms and 4 Selenium (Se) atoms with space group *P*2<sub>1</sub>/*m*. The bond lengths of monoclinic 1T'-phase OsSe<sub>2</sub> are presented in Table 1, whose lengths after the complete optimization are: *O*<sub>s</sub><sup>(1)</sup> – *S*<sub>e</sub><sup>(1)</sup>, 2.347 Å, for

**Table 1**

Bond lengths for the monoclinic 1T'-phase OsSe<sub>2</sub> (distances in Å).

Chemical elements	Bond lengths (Å)
Os <sup>(1)</sup> – Se <sup>(1)</sup>	2.347
Os <sup>(1)</sup> – Se <sup>(2)</sup>	2.494
Os <sup>(2)</sup> – Se <sup>(3)</sup>	2.506
Os <sup>(2)</sup> – Se <sup>(4)</sup>	2.555

the *O*<sub>s</sub><sup>(1)</sup> – *S*<sub>e</sub><sup>(2)</sup>, 2.494 Å, for the *O*<sub>s</sub><sup>(2)</sup> – *S*<sub>e</sub><sup>(3)</sup>, 2.506 Å, and for the *O*<sub>s</sub><sup>(2)</sup> – *S*<sub>e</sub><sup>(4)</sup>, 2.555 Å, respectively. These distances are close to what is found in the literature, despite some differences taking into account the different heteronuclear bonds that can increase or decrease the bond lengths [35–39].

In order to effectuate the energy minimization and geometry optimization, we performed the following convergence criteria: the total energy tolerance was 0.1667×10<sup>-3</sup> eV/atom, maximum ionic strength tolerance of 0.3×10<sup>-1</sup> eV/Å, pressure smaller than 0.5×10<sup>-1</sup> GPa and the maximum atomic displacement not exceeding 0.1×10<sup>-2</sup> Å. The Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) geometry minimizer [40] has been used to operate geometry convergence of OsSe<sub>2</sub> monolayer from the unit-cell optimization. In the BFGS scheme, for each self-consistent field step the electronic minimization parameters adopted were as follows: atomic convergence tolerance for the total energy per atom of 0.1667×10<sup>-4</sup> eV, eigen-energy convergence tolerance of 0.1×10<sup>-5</sup> eV and a convergence window of 3 cycles. The cutoff energy of the plane wave basis set for these calculation simulations were 500 eV and the calculations quality was settled as the unit-cell volume varies at the moment geometry optimization.

After complete geometry optimization, in which the minimum energy states were obtained, we proceeded to the calculation of structural properties (lattice parameters and angles), Kohn–Sham electronic band structures and densities of states, DOS and PDOS, for both the LDA-CAPZ and GGA-PBE approaches, using the HSE06 hybrid functional to estimate the bandgap energy comparing it to the LDA and PBE functionals. In addition, the optical absorptions as a function of energy were calculated for plane polarized radiation in various directions and for a polycrystalline sample (poly), followed by computations for: Infrared and Raman spectra, and their respective normal modes of vibration, the phonon dispersion curves (in cm<sup>-1</sup>), the thermodynamic potentials and constant volume heat as a function of temperature (in K), following the same scheme described in some previous works [41–48].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Geometry optimization

In Table 2 one can see the lattice parameters and primitive cell volumes for the monoclinic 1T'-phase OsSe<sub>2</sub> monolayer obtained from our LDA-CAPZ, GGA-PBE and HSE06 hybrid approaches, for the sake of comparison. Fractionary atomic coordinates for monoclinic 1T'-phase OsSe<sub>2</sub> monolayer are shown in Table 3. Although the parameters are similar between the PBE and HSE06 functionals, the GGA-PBE exchange–correlation functionals tend to underestimate the strength of interatomic forces leading to larger lattice parameters compared to the results in the LDA approximation, except for parameter *a*, which is probably due to the van der Waals interactions between layers. The calculated value for the lattice parameters using LDA functional is smaller than PBE value by 0.6% (*b* parameter), 1.1% (*c* parameter) and the cell volume by 1.7%, however it is larger than PBE value by 0.09% for the *a* parameter. Thus, the results are consistent with the literature for other compounds with well known effects for these types of functionals [41–48], but that in general, for the GGA-PBE approximation, the lattice parameters are even closer to the experimental results, when compared to the results obtained with the LDA-CAPZ approximation.

## B Capítulos de Livros

Nessa seção apresento alguns trabalhos que foram realizados no decorrer do doutorado. Apesar deles não fazerem parte diretamente do trabalho de tese representam um conhecimento adquirido na área de TMDs e DFT considerando o estudo de monocamadas.

- DICALCOGENÍDEOS BIDIMENSIONAIS DO TIPO  $XY_2$  ( $X=Mo,W$ ;  $Y=S,Se$ ): PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL. ISBN:978-65-86707-75-5. DOI: 10.29327/552186
- PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DO DISSELENETO DE TUNGSTÊNIO ( $WSe_2$ ) VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE. ISBN:978-65-86707-41-0. DOI: 10.29327/529042
- PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DAS FOLHAS DE  $XS_2$  ( $X=Mo$  e  $W$ ) SOB PRESSÃO HIDROSTÁTICA VIA CÁLCULOS DFT. ISBN:978-65-86707-41-0. DOI: 10.29327/529042

# CAPÍTULO 5

## **DICALCOGENIDEOS BIDIMENSIONAIS DO TIPO XY<sub>2</sub> (X=Mo,W; Y=S,Se): PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

TWO-DIMENSIONAL DICALCOGENIDES OF TYPE XY<sub>2</sub> (X=Mo,W;  
Y=S,Se): OPTOELECTRONIC PROPERTIES FROM COMPUTATIONAL  
SIMULATION

**Liana de Oliveira Araújo**

**André Luís Rodrigues Mathias**

**Nilton Ferreira Frazão**

**Fernando Marques de Oliveira Moucherek**

**David Lima Azevedo**

**Edvan Moreira**

# CAPÍTULO 11

## **PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DO DISSELENETO DE TUNGSTÊNIO (WSe<sub>2</sub>) VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF DISELENIDE OF TUNGSTEN  
(WSe<sub>2</sub>) FROM DENSITY FUNCTIONAL THEORY

**Edvan Moreira**

**Fernando Marques de Oliveira Moucherek**

**David Lima Azevedo**

# CAPÍTULO 25

## **PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DAS FOLHAS DE XS<sub>2</sub> (X=Mo e W) SOB PRESSÃO HIDROSTÁTICA VIA CÁLCULOS DFT**

ELECTRONIC PROPERTIES OF THE SHEETS OF XS<sub>2</sub> (X=Mo and W)  
UNDER HYDROSTATIC PRESSURE FROM DFT CALCULATIONS

**Andreik Pereira de Oliveira**

**Edvan Moreira**

**Fernando Marques de Oliveira Moucherek**

**David Lima Azevedo**