



Estudo das Propriedades Eletrônica de Heteroestrutura Lateral Baseado em Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs) via cálculos *ab initio*

Willian Oliveira Santos ¹
Djardiel da Silva Gomes ²
Francisco Carlos de Medeiros Filho ³
Ketly dos Santos Nascimento ⁴
Nilton Ferreira Frazão ⁵

RESUMO

A compreensão de novos materiais nanoestruturado é muito importante para o avanço tecnológico. Espera-se que a junção de materiais provoque mudanças nas propriedades eletrônicas em comparação com as propriedades desses materiais isolados. Logo, estudar as propriedades físicas após a junção de materiais são importantes para criação de instrumentos cada vez menores e melhores. Neste trabalho, utilizando cálculos de primeiros princípios, implementados com o formalismo da DFT no código computacional CASTEP, investigamos as propriedades eletrônicas das heteroestrutura lateral (HSL) formadas pela junção de planos baseados em dicalcogenetos de metal de transição (TMDs). Como resultado foi visto que HSL apresenta característica semicondutora de gap indireto.

Palavras-chave: Heteroestrutura lateral, DFT, CASTEP, TMDs.

INTRODUÇÃO

Como a descoberta do grafeno por Geim e Novoselov em 2004, através da esfoliação do grafite, um novo campo de pesquisa em materiais bidimensionais (2D) em nanoestrutura foi desvendado devido às suas propriedades notáveis [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9]. Entre essa nova linhagem de pesquisa encontra os dicalcogenetos de metais de transição em camadas (TMDs) que é uma classe de materiais com propriedades impressionantes e tecnologicamente úteis, com a fórmula MX_2 , onde M representa metais de transição e X calcogênio, podem ser metais, semicondutores ou até supercondutor com intervalos de banda diretos ou indiretos. Diversos TMDs foram amplamente investigados experimentalmente e teoricamente por exemplo: MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 , WSe_2 e WTe_2 [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17].

Diferentes TMDs podem ser combinados para formar heteroestruturas (HSs), estas são classificadas como: do tipo vertical ou do tipo lateral. As HS verticais são de longe o tipo mais

¹ Mestrado do Curso de Física da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Willnp_96@hotmail.com;

² Doutorando pelo Curso de Física da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, djardiel95@gmail.com;

³ Mestrando do Curso de Ciências e Biotecnologia da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Carlosfilho1202@gmail.com;

⁴ Graduando do Curso de Física da Universidade Federal - UFCG, ketygirls@gmail.com;

⁵ Professor orientador: Doutor, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, niltonfrazao@gmail.com.



estudado, essas são formadas por planos de materiais bidimensionais empilhados via força de van der Waals. No entanto, o número de estudos experimentais e teóricos com heteroestruturas laterais (HSL) vem crescendo fortemente devido ao surgimento e aprimoramento das técnicas experimentais, tais como, esfoliação mecânica [18] e decomposição de vapor químico.

Atualmente, existem experimentos bem-sucedidos de heterojunções de grafeno-hBN, grafeno-TMDs, hBN-TMDs e diferentes combinações de TMD-TMD, sendo neste trabalho procuramos construir Heteroestrutura Lateral, de tal forma a juntar materiais baseadas em TMD-TMD, com a ordenação semicondutor-semicondutor, para tanto faremos uso da teoria do funcional da densidade, para calcular e analisar as propriedades eletrônicas dessa HSL.

Objetivo deste trabalho é construir uma heteroestrutura lateral baseados TMD do tipo RuX_2 ($X = Se$ e Te), com intuito de fazer uma análise das propriedades eletrônicas HSL e comparar os resultados obtidos para as monocamadas isoladas, para tanto, aplicaremos abordagem de *ab initio*, que é fundamentado na Teoria do Funcional da Densidade, implementado no pacote computacional CASTEP.

METODOLOGIA

As técnicas utilizadas para o estudo das nanoestruturas cristalográficas dos TMDs do tipo RuX_2 e da HSL são baseados em cálculos quânticos implementados em workstations e supercomputadores projetados exclusivamente para computação científica. Essa estrutura de *hardware/software* encontra-se disponível no laboratório de simulação computacional do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande, localizada na cidade de Cuité-PB.

O CASTEP é um programa *state-of-the-art* baseado na mecânica quântica e projetado especificamente para ciência dos materiais do estado-sólido. CASTEP emprega a teoria do funcional da densidade e o método de ondas planas com pseudopotencial, que permite realizar cálculos de primeiros princípios da mecânica quântica que exploram as propriedades de cristais e superfícies em materiais como semicondutores, cerâmicas, metais, minerais e zeólitas. As aplicações típicas envolvem estudos de química de superfície, propriedades estruturais, estrutura de bandas, densidade de estados, e propriedades ópticas.

REFERENCIAL TEÓRICO



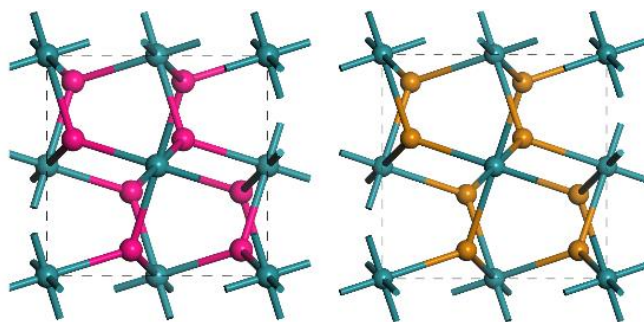
Os parâmetros iniciais da rede para RuSe₂ e RuTe₂ foram obtidos a partir dos dados de raios-X fornecidos por Soulard et al. [19]. A estrutura de pirita é composta por 12 átomos em sua celular unitaria, cujo grupo espacial é Pa3 (205) de simetria cubica. Os parâmetros experimentais da rede de cristal (ângulos) RuSe₂ são $a = b = c = 5,933 \text{ \AA}$ e para RuTe₂ são $a = b = c = 6,390 \text{ \AA}$ ($\alpha = \beta = \gamma = 90$), fornecendo um volume para celular igual a $173,74 \text{ \AA}^3$.

Todos os cálculos foram realizados dentro do formalismo da teoria funcional da densidade (DFT) [20], [21], executado no código de ondas planas CASTEP [22], utilizado a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) [23], [24] como funcional de correlação de troca. O funcional GGA usa parametrização proposta por Perdew-Burke-Ernzerhof [25], [26]. A integração através da zona de Brillouin foi realizada por meio de um k -points de amostragem usando um 3x3x1, que foi suficiente para garantir a convergência da estrutura eletrônica. Os parâmetros de convergência para todas as otimizações geométricas da unidade celular foram: variação total de energia menor que $2,0 \times 10^{-5} \text{ eV}$, força máxima menor que $0,05 \text{ eV / \AA}$, componente máximo de tensão menor que $0,1 \text{ GPa}$, e deslocamento máximo menor que $2,0 \times 10^{-2} \text{ \AA}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a estrutura eletrônica de alguns TMDs do tipo RuX₂ (X= Se, Te) e posteriormente o resultado obtido para HLS do tipo RuSe₂-RuTe₂, que apresentam um comportamento semicondutor. Vale apenas ressaltar que, semicondutores são sólidos nos quais estão à uma temperatura zero absoluto os elétrons ocupam todos os estados disponíveis na banda de valência. De tal forma que, a condutividade dos semicondutores é causada pela excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Além disso, a quantidade de energia necessária para promover um elétron da banda de valência para banda de condução é o que determina se um sólido será um condutor, semicondutor ou isolante. Na figura 1 podemos observar celular unitarias dos TMDs

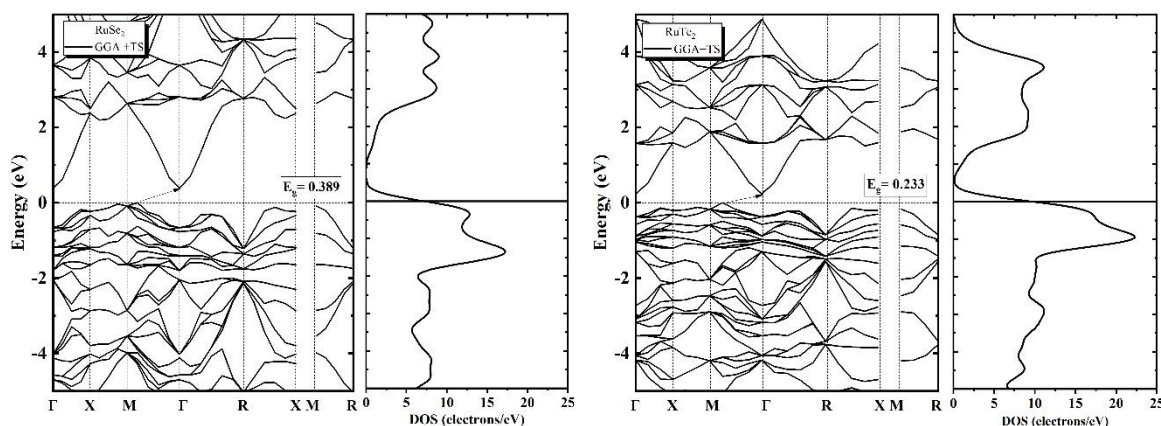
Figura 1: Representação da célula unitária das estruturas RuX₂ (X= Se e Te)



Fonte: Produção da pesquisa

Podemos ver nos gráficos mostrados na figura 2 que ambos os materiais apresentam características semelhantes aos materiais semicondutores. O máximo da banda de valência ocorre no ponto M aponte no espaço recíproco ao RuX_2 e mínimo da banda de condução, para ambos os polipos, é no ponto Γ , ainda podemos nota que para o sistema do tipo RuTe_2 existe uma quantidade menor de energia necessária para que o elétron efetue essa transição eletrônica em comparação com o sistema do tipo RuSe_2 .

Figura 2: Representação gráfica da estrutura de bandas de energia das monocamadas RuX_2 ($X= \text{Se}$ e Te). Com ênfase para os gaps diretos de energia para os semicondutores.



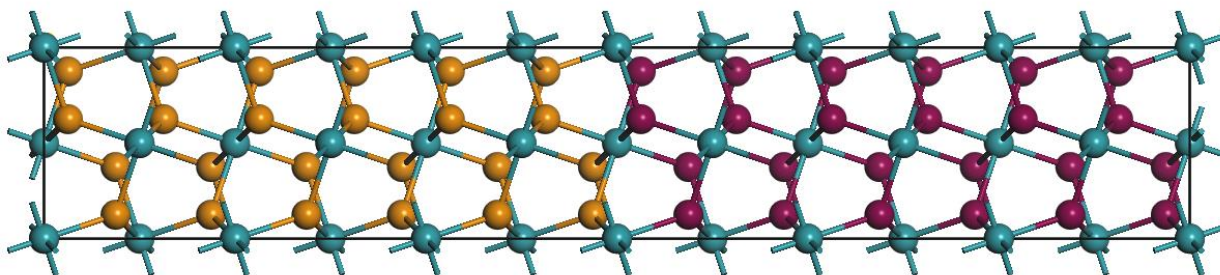
Fonte: Produção da pesquisa

Analisando a estrutura de banda TMDs do RuX_2 podemos observar que ambos materiais têm comportamento semicondutora de gap estreito e indireto, podemos observar que energia necessária para que haja transição eletrônica para RuSe_2 é 0.389 e para o sistema do tipo RuTe_2 o valor obtido foi 0.233, podemos observar que na faixa -4 a 4 eV, para RuSe_2 incluindo um conjunto de 12 (12) bandas de valência de -4 eV a 0 eV e um conjunto de 6 (12) bandas de condução, no caso do sistema RuTe_2 temos 13 (12) bandas de valência de -5 eV a 0 eV e um conjunto de 6 (12) bandas de condução.



Posteriormente unirmos os planos de TMDs com intuito de compreender as propriedades eletrônicas dessa heteroestrutura. Após definimos combinação de interface, utilizamos o pacote computacional CASTEP para a produção das heteroestruturas, conforme mostrado na figura 3

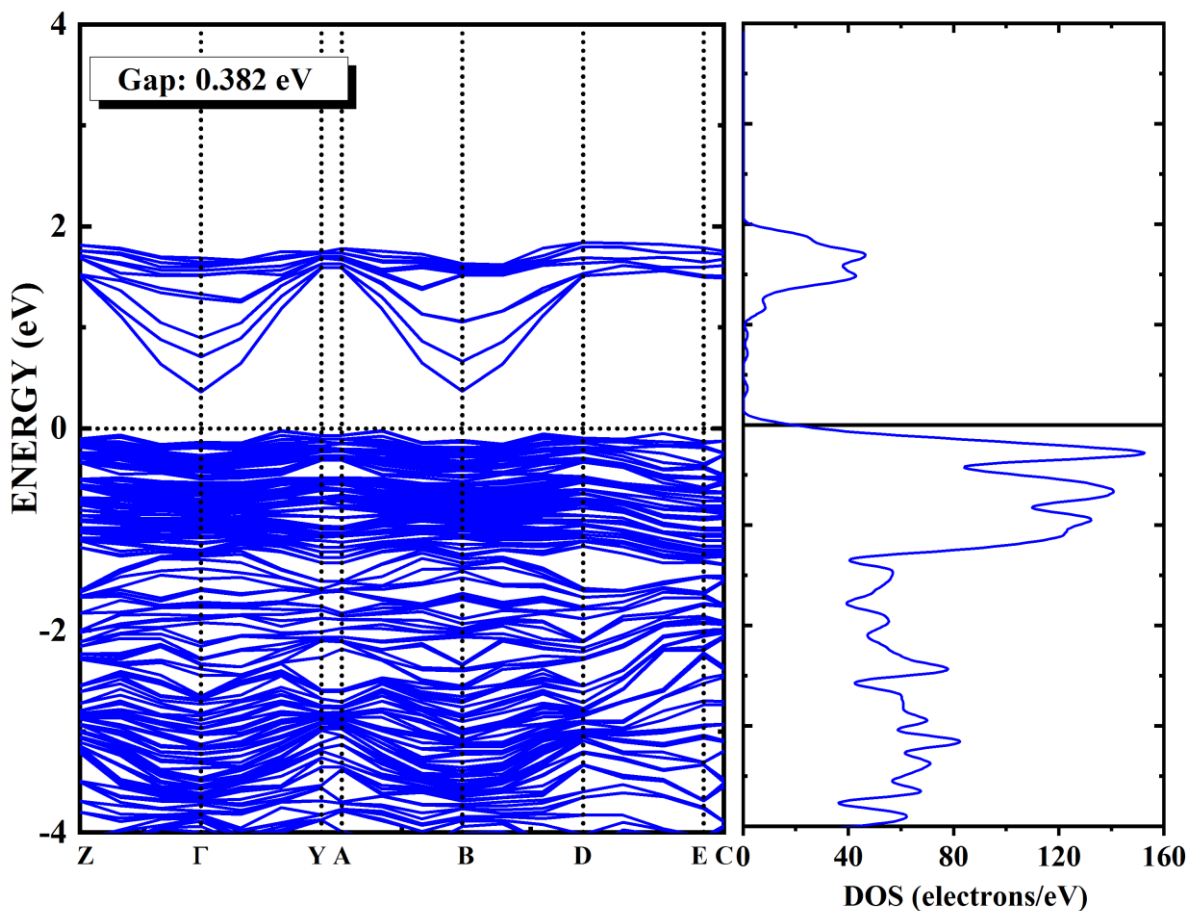
Figura 3: Representação da célula unitária das estruturas da Heteroestrutura Lateral para RuX_2 ($X= Se$ e Te)



Fonte: Produção da pesquisa

Para iniciarmos o estudo teórico da heteroestruturas laterais, escolhemos um caminho ao longo da primeira Zona de Brillouin para obtermos a estrutura de bandas e Kohn Sham, Z (0.000 0.000 0.500), G (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), D (-0.500 0.000 0.500), E (-0.500 0.500 0.500) e C (0.000 0.500 0.500), dessa forma calculamos a estrutura de banda e densidade de estados, como pode ser visto na figura 4

Figura 4: Representação gráfica da estrutura de bandas de energia das monocamadas RuX_2 ($X= Se$ e Te).
Calculados no formalismo DFT, utilizando o programa CASTEP com o funcional GGA.



Fonte: Produção da pesquisa

Analisando os resultados obtidos na estrutura de bandas das Fig. 4 notamos que nossa heterojunção lateral apresentam características semicondutora de gap indireto, pois o máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução não estão alinhados. Podemos observar também que a energia necessária para que aconteça transição eletrônica é 0.382, desta forma conseguimos concluir que nosso sistema investigado é um semicondutor de gap estreito.

Comparando os resultados obtidos nas monocamadas isoladas e HLS, percebermos que 98 % do gap monocamada RuSe₂ é semelhante na heterojunção em compensação no caso do RuTe₂ 61%, ou seja na monocamada isolada do RuSe₂ obtemos um valor quase igual na junção lateral, e para RuTe₂ tivemos um valor bem maior em comparação com sua monocamada. Assim temos que na estrutura eletrônica da heterojunção tem maior contribuição da monocamada isolada do RuSe₂.



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Percebemos que ao analisamos os resultados obtidos, através da teoria do funcional da densidade com o uso do funcional GGA-PBE, para as propriedades eletrônicas das monocamadas isoladas de dicalcogenetos de metais de transição e para as heteroestrutura lateral (HSL) formadas pela heterojunção dos planos bidimensionais de materiais baseados TMDs com características semicondutoras RuX_2 ($X = Se$ ou Te).

Pelas propriedades eletrônicas da estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) para as monocamadas vemos que os materiais apresentam características de semicondutores de gap estreito onde para as estruturas $RuSe_2$ e $RuTe_2$ encontramos os gaps indiretos de 0.389 eV e 0.233 eV. No tocante as HSL formadas pela junção desses materiais, vemos que estas assumem as características semicondutora, já era um resultado esperado, uma vez que, os materiais utilizados para a formação de sua estrutura foram semicondutores, onde o gap encontrado para HSL foi 0.382 caracterizando o sistema cristalografico como um semicondutor de gap estreito.

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui meus agradecimentos ao Laboratório de Simulação Computacional e Modelagem de Nanomateriais (LABMOL), localizado no Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG- CES), campus Cuité, pelo espaço cedido que possibilitou o processamento dos cálculos que culminou nos resultados deste trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação em Física Aplicada (PPG Física) UFCG e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) pela concessão da bolsa.

REFERÊNCIAS

- [1]KS Novoselov , AK Geim , SV Morozov , D. Jiang , Y. Zhang , SV Dubonos , IV Gregorieva , AA Firsov **Efeito de campo elétrico em filmes de carbono atômico fino**, Science , 306 (2004) , p. 666
- [2]KS Novoselov , D. Jiang , F. Schedin , TJ Booth , VV Khotkevich , SV Morozov , AK Geim **Cristais atômicos bidimensionais**, Proc. Natl. Acad. Sci. EUA , 102 (2005) , p. 10451



- [3]KS Novoselov , AK Geim , SV Morozov , D. Jiang , IV Khotkevich , IV Gregorieva , SV Dubonos , AA Firsov **Gás bidimensional de férmions de dirac sem massa no grafeno**, Nature , 438 (2005) , p. 197
- [4]KS Novoselov , Z. Jiang , Y. Zhang , SV Morozov , HL Stormer , U. Zeitler , JC Maan , GS Boebinger , P. Kim , AK Geim **Efeito quântico da temperatura ambiente em grafeno**, Science , 315 (2007) , p. 1379
- [5]K Kim , JY Choi , T. Kim , SH Cho , HJ Chung **Um papel do grafeno em dispositivos semicondutores à base de silício**, Nature , 479 (2011) , p. 338
- [6]CG Lee , XD Wei , JW Kysar , J. Hone **Medição das propriedades elásticas e resistência intrínseca do grafeno de monocamada**, Science , 321 (2008) , p. 385
- [7]AA Balandin , S. Ghosh , W. Bao , I. Calizo , D. Teweldebrhan , F. Miao , CN Lau **Condutividade térmica superior do grafeno de camada única**, Nano Lett. , 8 (2008) , p. 902
- [8]KS Novoselov , VI Falko , L. Colombo , PR Gellert , MG Schwab , P. Kim **Um roteiro para grafeno**, Nature , 490 (2012) , p. 192
- [9]V. Georgakilas , M. Otyepka , AB Bourlinos , V. Chandra , N. Kim , KC Kemp , P. Hobza , R. Zboril , KS Kim **Funcionalização do grafeno: abordagens, derivados e aplicações covalentes e não covalentes**, Chem. Rev. , 112 (2012) , p. 6156
- [10]SZ Butler , SM Hollen , L. Cao , Y. Cui , JA Gupta , HR Gutierrez , TF Heinz , SS Hong , J. Huang , AF Ismach , *et al.* **Progresso, desafios e oportunidades em materiais bidimensionais além do grafeno**, ACS Nano , 7 (2013) , p. 2898
- [11]H. Shi , H. Pan , Y.-W. Zhang , BI Yakobson **Estruturas de banda de quasipartículas e propriedades ópticas de monocamada tensionada MoS₂ e WS₂**, Phys. Rev. B , 87 (2013) , p. 155304
- [12]C. Lee , J. Hong , M.-H. Whangbo , JH Shim **Aprimorando as propriedades termoelétricas dos dichalcogenetos de metais de transição em camadas 2H-MQ₂ (M = Mo, W; Q = S, Se, Te) por mistura de camadas: investigação funcional da densidade**, Chem. Mater. , 25 (2013) , p. 3745
- [13]A. Kuc , N. Zibouche , T. Heine **Influência do confinamento quântico na estrutura eletrônica do sulfeto de metal de transição TS₂**, Phys. Rev. B , 83 (2011) , p. 245213
- [14]W. Li , CFJ Walther , A. Kuc , T. Heine **Densidade teoria funcional e além para triagem de band-gap: desempenho para óxidos de metais de transição e dichalcogenides** J. Chem. Teoria Comput. , 9 (2013) , p. 2950
- [15]W. Huang , H. Da , G. Liang **Propriedades eletrônicas, de transporte e ópticas de PdSe₂ a granel e de camada única**, J. Appl. Phys. , 113 (2013) , p. 104304
- [16]ES Kadantsev , P. Hawrylak **Estrutura eletrônica de uma única monocamada MoS₂**, Solid State Commun. , 152 (2012) , p. 909
- [17]D. Wickramaratne , F. Zahid , RK Lake **Propriedades eletrônicas e termoelétricas de dichalcogenetos de metais de transição de poucas camadas**, J. Chem. Phys. , 140 (2014) , p. 124710
- [18]Ruitao Lv, Joshua A. Robinson, Raymond E. Schaak, Du Sun, Yifan Sun, Thomas E. Mallouk, and Mauricio Terrones. **Transition Metal Dichalcogenides and Beyond: Synthesis, Properties, and Applications of Single- and Few-Layer Nanosheets**. Acc. Chem. Res., 48(1):56–64, jan 2015.
- [19] LUTZ, H .; MUELLER, B .; SCHMIDT, T .; STINGL, T. **Refinamento da estrutura do tipo piritadissulfeto de rutênio, rus₂, e diseleneto de**



- rutênio, ruse2.**Seção Acta CrystallographicaC: Comunicações da estrutura cristalina, União Internacional de Cristalografia, v. 46, n. 11, p.2003–2005, 1990.
- [20] P. Hohenberg, W. Kohn Phys. Rev., 136 (1964), p. B864
 - [21] W. Kohn, L.J. Sham Phys. Rev., 140 (1965), p. A1133
 - [22] M.D. Segall, P.L.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne J. Phys. Cond. Matt, 14 (2002), p. 2717
 - [23] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, R. Car Phys. Rev. B, 53 (1996), p. 1180
 - [24] M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke, M. Scheffler Phys. Rev. B, 57 (1998), p. 2134
 - [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof Phys. Rev. Lett., 77 (1996), p. 3865
 - [26] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais