

Programa de Pós-Graduação em Ciências Física de Materiais

Dissertação

Estudo teórico experimental de nanocamadas de Antimônio

NATHANY FERREIRA JAMMAL



Ouro Preto 2023

NATHANY FERREIRA JAMMAL

ESTUDO TEÓRICO EXPERIMENTAL DE NANOCAMADAS DE Antimônio

Trabalho apresentado ao Programa de Pósgraduação em Ciências - Física de Materiais (FIMAT) da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Mario Sergio Carvalho Mazzoni

Co-orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Moreira Barboza

> Ouro Preto, MG 6 de junho de 2023

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO



Bibliotecário(a) Responsável: Luciana De Oliveira - SIAPE: 1.937.800

SEI/UFOP - 0534169 - Folha de Aprovação Dissertação



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO REITORIA INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS E BIOLOGICAS PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM CIENCIAS/FISICA DE MATERIAIS



FOLHA DE APROVAÇÃO

Nathany Ferreira Jammal

Estudo teórico experimental de nanocamadas de Antimônio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências

Aprovada em 07 de março de 2023.

Membros da banca

Dr. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni - Orientador (Universidade Federal de Minas Gerais) Dr. Alan Barros de Oliveira - (Universidade Federal de Ouro Preto) Dra. Elisângela Silva Pinto - (Instituto Federal de Minas Gerais - Ouro Preto)

Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 31/05/2023.

seil assinatura eletrônica	Documento assinado eletronicamente por Mariana Cristina Moreira Souza, ASSISTENTE EM ADMINISTRACAO , em 31/05/2023, às 10:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u> .
seil	Documento assinado eletronicamente por Hermano Endlich Schneider Velten, COORDENADOR(A) DE CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO
assinatura	EM CIÊNCIAS - FÍSICA DE MATERIAIS, em 31/05/2023, às 13:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º,
eletrônica	do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u> .



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <u>http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?</u> acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0534169** e o código CRC **817DAFFB**.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.007141/2023-45

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35402-163 Telefone: - www.ufop.br SEI nº 0534169

Agradecimentos

Ao professor Mario Mazzoni por toda paciência, dedicação e pela excelente orientação. Sempre auxiliando com muito carinho em todas as minhas dúvidas ao longo do tempo. Agradeço por ter aceito o convite para me orientar na Física Teórica Computacional sempre me encorajando a ir a diante perante os desafios. Em todos os momentos, você sempre foi uma inspiração diante de seu conhecimento e serenidade com o trabalho.

À professora Ana Paula Barboza, sempre motivando e executando trabalhos excelentes e organizados. Aprendi muito durante esse tempo e você também é uma das minhas fontes de inspiração para crescimento acadêmico e pessoal. Obrigada.

Aos meus pais e familiares pelo carinho e incentivo.

Aos laboratórios e colaboradores Fernando Gabriel do NanoLab-UFOP, Bernardo Neves e Ana Carolina Brito do LabNano-UFMG por todas as contribuições na realização dos experimentos.

À todos os amigos do Laboratório de Microscopia-UFOP que me acolheram com muitos desafios, café e risadas, especialmente Atália, Vinícius, Wflander.

A todos os professores que contribuíram para minha formação em especial ao professor Matheus Matos pelos ensinamentos de Mecânica Quântica e Estrutura Eletrônica, além de colaboração na parte teórica do trabalho sempre com disponibilidade e para me explicar os modelos e dúvidas sobre os cálculos.

À Universidade Federal de Ouro Preto, CAPES, PROPPI, FAPEMIG, UFMG, aos grupos Rede 2D e INCT e também ao CNPq, pela oportunidade e apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Study hard what interests you the most in the most undisciplined, irreverent and original manner possible — RICHARD P. FEYNMAN

Resumo

A promessa de encontrar uma nova e excitante física nos materiais bidimensionais (2D), a qual poderá levar a importantes aplicações em nanotecnologia, foi, e continua sendo, o motor para a investigação nesse campo em grande aceleração em nível mundial. Entretanto, quando falamos em materiais 2D semicondutores, enfrentamos restrições em suas aplicações, já que muitos possuem gaps de energia menores que 2,0 eV, o que limita muito suas aplicações, especialmente em dispositivos optoeletrônicos. Novos semicondutores 2D, como arseneno e antimoneno, que apresentam gaps maiores e alta estabilidade, foram previstos com base em cálculos por primeiros princípios. Curiosamente, embora As e Sb sejam normalmente semimetais, eles se tornam semicondutores com gaps indiretos de 2,49 e 2,28 eV respectivamente, quando esfoliados em uma camada atômica. Sob pequena tensão biaxial, estes materiais podem ser transformados de semicondutores de gap indireto para semicondutores de gap direto. Mudanças tão consideráveis na estrutura eletrônica poderiam abrir caminho para transistores com alta razão on/off baseados em materiais bidimensionais. A caracterização desses materiais é primordial para sua aplicabilidade: é extremamente importante compreender os efeitos, em escala atômica, produzidos por mecanismos externos em sua estrutura a fim de controlar suas propriedades. Neste trabalho, objetivamos estudar, teórica e experimentalmente, camadas de antimônio, na escala nanométrica, utilizando técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda e cálculos por primeiros princípios. Nos cálculos, procuramos por um efeito ou fenômeno que possa ser identificado nos experimentos de microscoppia subsequentes. Encontramos, de fato, que, diferententemente de outros materiais 2D, monocamadas de antimoneno podem se romper em um efeito relacionado à interação com outras moléculas via transferência de carga, e essa transferência de carga pode ser controlada por pressão. Nos experimentos, encontramos algumas situações que podem ser interpretadas no contexto dessas previsões teóricas.

Palavras-chave: Antimônio, teoria do funcional da densidade, técnicas de SPM

Abstract

The promise of finding an exciting new physics in two-dimensional materials, which could lead to important applications in nanotechnology has been the motivation for research in this field, which is growing worldwide. However, when we refer to 2D semiconductor materials, we find restrictions in their applications, because, in many cases, they have energy gaps smaller than 2.0 eV, which restricts their applications, especially in optoelectronic devices with photoresponse in the blue and UV range. New 2D semiconductors, like arsenene and antimonene, with large gaps and high stability, were predicted by theoretical calculations. Interestingly, although As and Sb are normally semimetals, they can be turn in indirect semiconductors with gaps of 2.49 and 2.28 eV when exfoliated into atomic layers. Under small biaxial stress, these materials can be transformed from indirect gap semiconductors to direct gap semiconductors. Such strong changes in electronic structure could be the way for transistors with high on/off ratio based on two-dimensional materials. The characterization of these materials is essential for their applicability: it is extremely important to understand the effects, on an atomic scale, produced by external mechanisms in their structure to control their properties. In this work we want to study, theoretical and experimentally, antimony layers at the nanometric scale using Scanning Probe Microscopy techniques and ab initio calculations (DFT). In the calculations, we look for an effect or phenomenon that can be identified in subsequent microscopy experiments. We found, in fact, that, unlike other 2D materials, monolayers of antimonene can break down in an effect related to interaction with other molecules via charge transfer, and this charge transfer can be controlled by pressure. In the experiments, we found some situations that can be interpreted in the context of these theoretical predictions.

Keywords: Antimony, density functional theory, spm techniques

Conteúdo

Ag	grade	cimento	DS	5
Re	esumo)		7
Al	bstrac	et		8
Li	sta de	e Figura	IS	11
IN	TRO	DUÇÃ	C	14
1	Mat	eriais B	Bidimensionais	15
	1.1	Novos	Materiais 2D	16
	1.2	Nanoc	amandas de Antimônio	17
2	Teor	Teoria do Funcional da Densidade		
	2.1	O prob	blema de muitos corpos	20
	2.2	O Mét	odo Hartree-Fock	22
	2.3	Forma	lismo de Kohn-Sham	23
		2.3.1	Teorema de Hohenberg-Kohn	23
		2.3.2	As equações de Kohn-Sham	24
	2.4	Aprox	imações no funcional da energia: LDA e GGA	26
	2.5	Pseude	ospotenciais	26
	2.6	Funçõ	es de base	27
	2.7	Dinâm	nica Molecular	28
3	Técnicas Experimentais			30
	3.1 Esfoliação Mecânica		ação Mecânica	30
	3.2	.2 Espectroscopia Raman		31
	3.3	Micro	scopia de Varredura por Sonda (Scanning Probe Microscopy)	33
		3.3.1	Microscopia de força atômica (Atomic Force Microscopy)	34
		3.3.2	Espectroscopia de Força (Atomic Force Spectroscopy)	37
		3.3.3	Microscopia de Força Elétrica (Electric Force Microscopy)	39

4	Res	ultados		41
	4.1	Result	ados teóricos	41
		4.1.1	Função de distribuição radial g(r)	41
		4.1.2	O caso da água	42
		4.1.3	Interação Grafeno + H_2O	44
		4.1.4	O Caso do Antimoneno	47
			4.1.4.1 Efeito da Pressão	49
	4.2	Result	ados Experimentais	51
		4.2.1	Preparação das amostras	51
		4.2.2	Limpeza do substrato	51
		4.2.3	Esfoliação Mecânica	51
		4.2.4	Caracterização óptica	52
		4.2.5	Caracterização morfológica	53
			4.2.5.1 Caracterização por Espectroscopia Raman	54
		4.2.6	Caracterização Elétrica	55
		4.2.7	Manipulação eletromecânica das amostras	56
			4.2.7.1 Efeito da pressão	57
			4.2.7.2 Efeito da pressão + Campo elétrico	58
			4.2.7.3 Injeção de carga	58
		4.2.8	Testes de Aquecimento	60
C	ONSI	DERAÇ	ÇÕES FINAIS e Perspectivas	62
Re	eferên	icias Bil	bliográficas	63

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática da distribuição das dimensões geométricas para os	
	nanomateriais [1]	15
1.2	Alguns materiais 2D atualmente conhecidos: (a) grafeno, (b) nitreto de boro	
	hexagonal (hBN), (c) disseleneto de molibdênio (MoSe ₂) e (d) fosforeno [2]	17
1.3	Diferentes fases estruturais de alótropos de antimônio: (a) α (b) β (c) γ e (d) δ [3]	18
1.4	Estrutura eletrônica de tri, bi e monocamadas de Sb calculadas por DFT com os	
	respectivos gaps (Δ) calculados no trabalho [4]	18
1.5	(a) Esquema utilizado para a síntese das amostras. (b) Diagrama do processo	
	de epitaxia. (c-f) Imagens óticas de polígonos de antimoneno típicos do pro-	
	cesso. Barra de escala é de 5 μ m. (g-h) Imagens de AFM mostrando flocos de	
	diferentes espessuras. Barra de escala é de 1μ m em (g) e 50 nm em (h) [5]	19
2.1	Ciclo auto consistente das equações de Kohn-Sham	25
3.1	Grafite esfoliado mecanicamente em fita adesiva, (b) Imagem do ótico do gra-	
	feno sobre um substrato de Si/SiO ₂ [6, 7]	31
3.2	Tipos de interação de luz com a matéria [7–9]	32
3.3	Esquema dos componentes básicos a todos os Microscópios de Varredura por	
	Sonda Mecânica. (A) Sonda mecânica; (B) scanner piezoelétrico; (C) meca-	
	nismo de monitoração da interação sonda-amostra; (D) sistema de posiciona-	
	mento preliminar da sonda sobre a amostra; (E) computador de controle; (F)	
	superfície para inserção da amostra; (G) fotodetector; (H) laser [7]	33
3.4	Representação de um sistema típico de um AFM. (a) Reflexão do laser na ala-	
	vanca da sonda e (b) incidência do laser no centro do fotodetector [8]	34
3.5	Curva esquemática da força de interação sonda-amostra em função da separação	
	entre elas e sua relação com os modos de operação do AFM [7]	35
3.6	(a) Representação da deflexão da alavanca ΔZ (proporcional à força aplicada	
	F) em função da distância sonda amostra, z. Azul: aproximando; Vermelho:	
	afastando da amostra. (b) Camada de contaminação existente na superfície da	
	amostra que provoca a diferença $(z_2 - z_1)$ em (a) $[6, 7]$	37

LISTA DE FIGURAS

3.7	Curva de força típica de uma medida PeakForce exemplificando informações	
	que podem ser coletadas com a topografia [8]	38
3.8	Funcionamento da técnica de EFM. Adaptado de V. L. Mironov [6]	39
4.1	Líquido (a) Estrutura d distribuição de vizinhos (b) Exemplo de função de dis-	
	tribuição radial, σ é o diâmetro de van der Waals. Adaptado de [10]	42
4.2	Representação da geometria das moléculas de H_2O do último passo da dinâmica	
	realizada	43
4.3	Funções de distribuição radial da H ₂ O entre (a) Oxigênios (b) Hidrogênios (c)	
	Oxigênio e Hidrogênio	43
4.4	Função da Distribuição Radial do sistema Grafeno $+$ H ₂ O (a) Sistema com	
	parâmetro de rede de 12,45 Å e (b) com parâmetro de rede de 13,69 Å	44
4.5	Configuração dos átomos de H_2O em relação ao grafeno. As setas azuis indicam	
	os átomos de hidrogênio mais próximos da rede do grafeno	45
4.6	Geometria do sistema Grafeno $-H_2O(a) P = 0$. (b) $P = 5 GPa(c) P = 10 GPa$.	46
4.7	Geometria do sistema Sb $-H_2O$ sob diferentes pressões. (a) P = 0 (b) P = 3 GPa	
	(c) $P = 5 GPa.$	47
4.8	Funções de distribuição radial para o sistema antimoneno-água. As linhas ver-	
	melha e preta representam as funções $g_{SbO}(r)$ e $g_{SbH}(r)$, respectivamente	48
4.9	Geometria do ultimo passo da dinâmica de Sb- H_2O realizado	49
4.10	(a) Deposição de Sb na fita adesiva. (b) Processo de esfoliação	51
4.11	Imagens de Microscopia Óptica onde as setas indicam regiões com flocos. (a)	
	Flocos de β -Sb esfoliados com a fita <i>Scotch Tape</i> e (b) Esfoliado com a Fita	
	<i>Blue Tape</i> . A barra de escala é de 100 μ m em cada imagem	52
4.12	Imagem de Microscopia de Força Atômica (AFM) mostrando a topografia de	
	flocos de β -Sb esfoliados	53
4.13	(a-b) Imagem de topografia feita por Microscopia de Força Atômica (AFM)	
	mostrando flocos de β -Sb esfoliados mecanicamente. A barra de escala em	
	ambas as imagens é 500 nm. A escala em z também é a mesma nas duas imagens.	54
4.14	Análise por espectroscopia Raman. (a)Imagem de topografia de um floco de	
	Sb. (b) Espectro Raman obtido do da região indicada pela seta em (a)	55
4.15	Medidas de EFM. (a) Imagem AFM de flocos de Sb em SiOx. (b) Imagem de	
	EFM do mesmo floco com $V_{EFM} = 0$ V, (c) EFM com $V_{EFM} = -8$ V, (d) EFM	
	com V_{EFM} = 8 V, z = 50 nm. A barra de escala em z é a mesma em todas as	
	imagens de EFM	56
4.16	Medidas de polarização de flocos de Sb mecanicamente esfoliados. (a) 4 nm de	
	espessura. (b) 9 nm de espessura. (c) 15 nm de espessura. $Lift = 50$ nm	57

12

4.17	Floco de Sb. (a) Antes (b) Depois de aplicar 150 nN na área demarcada do	
	floco. A barra de escala é $3 \mu m$ em cada imagem. A escala em z é a mesma	
	para ambas	57
4.18	Furos no floco de antimônio feitos com forças variadas. Os furos são indicados	
	pelos círculos (a) Imagem Superior: Aplicação de 241 nN sem campo elétrico.	
	Inferior: Aplicação da mesma força com campo elétrico. (b) Aplicação de	
	diversas forças com campo elétrico e tensão de -6V. A identificação das forças	
	está na imagem.	58
4.19	Injeção de carga. (a) Esquema da montagem experimental onde a ponta con-	
	dutora do SPM é usada para aplicar uma força controlada durante a injeção de	
	carga. Adaptado de [11]. (b) Medida da quantidade de carga injetada em função	
	da força compressiva para <i>Few layers</i> de Sb. $V_i n j = -6 V \dots \dots \dots \dots \dots$	59
4.20	(a) Imagem topográfica de uma fita de Sb em SiOx. (b) Imagem de EFM da	
	mesma fita após a injeção de carga. A injeção foi feita na região demarcada	
	pelo círculo pontilhado em (a)	60
4.21	Teste de aquecimento de um floco de Sb. (a)AFM em $T_{ambiente} = 23 \text{ °C}$ (b) T =	
	50 °C (c) T = 70 °C (d) T = 100 °C. A barra de escala é 1 μ m em cada imagem	
	bem como a escala em z é a mesma para todas.	61

INTRODUÇÃO

A descoberta de novas formas para estruturas de carbono sólido na década de 90, como o fulereno e os nanotubos, fortaleceram a busca por novos materiais bidimensionais (2D). Em 2004, estabeleceu-se um marco, com Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, com a comprovação experimental de que era possível obter uma única camada de átomos de carbono, estável, e que foi isolada e caracterizada [12, 13]. Trata-se do grafeno, uma monocamada de átomos de carbono organizados em uma rede tipo favos de mel (honeycomb, com ligações químicas definidas por uma hibridização do tipo sp² no plano e com um elétron por átomo no orbital perpendicular ao plano [3, 12-16]. Em 2010, os pesquisadores foram agraciados com o prêmio Nobel pela obtenção e caracterização do grafeno por meio de um método mecânico com a utilização de uma fita adesiva [12, 17]. A partir daí, obter e controlar as propriedades eletrônicas de materiais 2D firmou-se como uma linha de pesquisa com amplo potencial para o estudo de propriedades físicas fundamentais assim como para a aplicações em nanodispositivos [1-3, 12, 17]. De fato, nanomateriais 2D representam um rico "laboratório"para investigação e modulação de estados eletrônicos, assim como podem ser utilizados para fabricação de dispositivos ópticos e/ou eletrônicos ultrarrápidos [3]. Um desses materiais 2D, o antimoneno, terá destaque nesta dissertação. Trata-se de um semicondutor no qual os átomos de antimônio encontram-se, na denominada fase β , organizados em uma estrutura semelhante aos átomos de carbono no grafeno, porém em uma configuração corrugada. Ele apresenta alta estabilidade em condições ambientes, e tem sido extensivamente estudado em diferentes contextos [3, 16].

Neste trabalho abordaremos um estudo teórico-experimental, com base em cálculos por primeiros princípios e na caracterização por SPM, que mostram propriedades interessantes a respeito de nanoestruturas de antimônio bidimensionais. O Capítulo 1 apresenta uma revisão sobre materiais 2D e, em especial, sobre o antimoneno. No Capítulo 2 é apresentado uma revisão sobre a Teoria do Funcional da Densidade. Já no Capítulo 3, serão apresentadas as técnicas experimentais empregadas. No capítulo 4, apresentaremos os resultados tanto teóricos quanto experimentais obtidos nesta pesquisa. Por fim, temos as considerações finais e as perspectivas do trabalho.

Capítulo 1 Materiais Bidimensionais

Os materiais podem ser classificados de acordo com suas dimensões. Chamamos de materiais tridimensionais (3D – *bulk*) aqueles que apresentam todas as suas dimensões macroscópicas. Os nanomateriais bidimensionais (2D), por sua vez, possuem uma de suas dimensões na escala nanométrica - exemplos são o grafeno, camadas de nitreto de boro hexagonal e os dicalcogenetos de metais de transição. Os nanomateriais unidimensionais (1D) apresentam duas dimensões na escala nanométrica, como os nanofios metálicos e os nanotubos de carbono. Já os compostos zero-dimensionais (0D) são aqueles que possuem todas as dimensões na escala nanométrica. Quanto maior for o número de dimensões na nanoescala maior é a razão superfície por volume, o que possibilita novas aplicações [1, 14, 18]. A figura 1 apresenta, esquematicamente, a ideia das dimensões espaciais.



Figura 1.1 Representação esquemática da distribuição das dimensões geométricas para os nanomateriais [1]

Em termos tecnológicos, uma primeira motivação para o desenvolvimento de objetos e artefatos na escala nanométrica está associada à possibilidade de que um número cada vez maior deles venha a ser reunido em dispositivos de dimensões muito pequenas, aumentando assim a compactação e sua capacidade para o processamento de informações. Por exemplo, o tamanho dos transistores e componentes eletrônicos, se tornam cada vez menores a cada nova geração tecnológica, permitindo melhor desempenho de novos dispositivos eletrônicos. Além disso, uma redução na escala física levará também a uma economia de energia, já que a potência desperdiçada por um dispositivo é proporcional ao seu tamanho.

Ademais, uma grande motivação para o desenvolvimento de dispositivos nanométricos reside no fato de que novas propriedades físicas e químicas podem ser observadas nessa nova escala. Por exemplo, um material metálico, ou seja, naturalmente condutor de eletricidade, pode se tornar isolante quando em dimensões nanométricas [3]. Por sua vez, a cor de uma partícula de um dado material pode também depender de seu tamanho. Um material magnético pode deixar de se comportar como um ímã ao ser dimensionado de outra maneira. Um material relativamente inerte do ponto de vista químico, como o ouro, pode se tornar bastante reativo quando transformado em nanopartículas [19].

Enquanto a nanociência busca entender a razão para tal mudança de comportamento dos materiais, a nanotecnologia busca se aproveitar destas novas propriedades que, surgem na escala nanométrica para desenvolver produtos e dispositivos para vários diferentes tipos de aplicações tecnológicas. Na verdade, a alteração das propriedades de um material ao atingir a escala nanométrica se deve à combinação de dois fatores: enquanto, por um lado, é em objetos com essas dimensões que os efeitos quânticos se manifestam de maneira mais evidente, por outro, observa-se que quanto menor for o tamanho da amostra, mais importantes se tornam os efeitos de superfície, pelo aumento da proporção entre sua área e seu volume [20].

1.1 Novos Materiais 2D

Materiais bidimensionais (2D) têm atraído a atenção principalmente no que diz respeito à construção de dispositivos eletrônicos e fotônica. Para estudos teóricos, os cálculos por primeiros princípios, utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT), são uma poderosa ferramenta para entender a respeito da estrutura eletrônica desses nanomateriais.

Essa metodologia permite prever propriedades intrínsecas, auxiliar no entendimento dos resultados experimentais, bem como explorar novas estruturas 2D semelhantes ao grafeno, capazes de oferecer oportunidades de novos desenvolvimentos em ciência dos nanomateriais [7, 21]. Do ponto de vista experimental, algumas técnicas usadas para sua obtenção são eletrodeposição [22], crescimento por CVD [5] ou, ainda, esfoliação mecânica ou química [21, 23].

A figura 1.2 apresenta a estrutura de alguns materiais 2D que foram previstos teoricamente e estudados após a pesquisa sobre o grafeno.



Figura 1.2 Alguns materiais 2D atualmente conhecidos: (a) grafeno, (b) nitreto de boro hexagonal (hBN), (c) disseleneto de molibdênio (MoSe₂) e (d) fosforeno [2]

Citamos ainda aqueles pertencentes à família IV-A, como o siliceno e o germaneno, e outros da família V-A, como o fosforeno e o antimoneno. Esses últimos têm sido também estudados em conexão com propriedades ligadas à condutividade térmica e eficiência termoelétrica [24, 25].

Outro ponto importante diz respeito à manipulação de nanomateriais 2D visando a obtenção de novos materiais ou a modulação de suas propriedades. Dessa forma, experimentos que combinam funcionalizações com grupos químicos e efeitos de pressão foram reportados para o grafeno e o nitreto de boro hexagonal [11, 26], em ambos casos gerando nanomateriais com propriedades distintas dos compostos originais. Além disso, a construção de heteroestruturas pelo empilhamento de camadas de materiais distintos leva a sistemas multicamadas, que são bastante promissores na engenharia de novos dispositivos [12–16, 27, 28].

1.2 Nanocamandas de Antimônio

O antimônio, também chamado de estíbio, é um semimetal que se encontra em estado sólido à temperatura ambiente, de número atômico 51, pertencente à família do nitrogênio, grupo 15 (VA). Esse material pode apresentar 4 formas alotrópicas, nem todas estáveis. Cálculos por DFT foram realizados para formas alotrópicas incluindo as fases $\alpha, \beta, \gamma \in \delta$ [3, 29], como mostrado na figura 1.3. Resultados teóricos e experimentais mostram que monocamadas e algumas camadas de antimoneno organizam-se preferencialmente na fase β [3, 30]. Essa fase é mais estável e semelhante a um grafeno corrugado, enquanto a fase α é aquela característica do *black phosphorous* [3].

O antimoneno (monocamada de antimônio) é um semicondutor que, quando submetido a deformação, apresenta características de um material isolante topológico [3, 30]. Estudos relacionados a semicondutores 2D, especificamente no que diz respeito ao antimoneno, são recentes, e Zamora e colaboradores [3] mostram que o aumento do interesse por esse material



Figura 1.3 Diferentes fases estruturais de alótropos de antimônio: (a) α (b) β (c) γ e (d) δ [3]

surgiu após uma publicação de Zhang e colaboradores [4]. Nesse trabalho, os autores caracterizaram pela primeira fez camadas de antimônio na fase hexagonal β por meio de cálculos DFT. Os resultados estão apresentados na figura 1.4, que mostra que o antimoneno em monocamada apresenta um *gap* indireto de 2,28 eV.



Figura 1.4 Estrutura eletrônica de tri, bi e monocamadas de Sb calculadas por DFT com os respectivos gaps (Δ) calculados no trabalho [4]

A figura 1.4 ilustra um outro fato importante que foi detectado nos cálculos: o *gap* de 2,28 eV é exclusivo da monocamada, sendo nulo para bi e tri camadas. Ainda, os autores mostraram que a estrutura eletrônica é sensível a aplicação de deformações, reportando uma transição de gap indireto para direto no antimoneno sob efeito de distensão em sua estrutura. A combinação de gap direto com um valor acima de 2,0 eV abre possibilidades de aplicações em optoeletrônicas para a monocamada de antimoneno. [3].

Além disso, estudos experimentais mostram que o antimônio é altamente estável em condições ambientes ou quando imerso em água [3, 27, 30]. Os resultados foram capa de um periódico de alto fator de impacto em 2016 [30]. Quanto aos meios de obtenção, Zeng e colaboradores mostraram que é possível obter cristais de antimoneno ao utilizar técnicas de crescimento epitaxial [31] coo mostrado na figura 1.5. A técnica de esfoliação em fase líquida utilizando diferentes solventes também tem sido usada na obtenção de filmes constituídos por nanofolhas de antimoneno [32].



Figura 1.5 (a) Esquema utilizado para a síntese das amostras. (b) Diagrama do processo de epitaxia. (c-f) Imagens óticas de polígonos de antimoneno típicos do processo. Barra de escala é de 5μ m. (g-h) Imagens de AFM mostrando flocos de diferentes espessuras. Barra de escala é de 1μ m em (g) e 50 nm em (h) [5]

É esse material, o antimoneno, que constitui um dos temas centrais de nossa investigação nesta dissertação. Nela, opretende-se estudar as propriedades do antimoneno sob seus aspectos eletrônicos e mecânicos. Em sua caracterização teórica, estudamos o sistema antimoneno-água por meio da determinação das funções de distribuição radial, bem como avaliamos transferência de carga e efeitos de pressão uniaxial na integridade do material. O nosso objetivo foi descobrir um comportamento ou um fenômeno que pudesse ser experimentalmente detectado via experimentos de microscopia de varredura com sonda (*Scanning Probe Microscopy*, SPM). De fato, sugerimos a possibilidade de romper (rasgar) o antimoneno em um efeito baseado em transferência de carga que pode ser controlado por pressão. Experimentalmente, foram realizados testes de propriedades mecânicas sob compressão feita pela ponta de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM), além de manipulações elétricas e estudos envolvendo o aquecimento in *in-situ* das amostras. Encontramos alguns resultados que podem ser interpretados nas previsões teóricas.

Capítulo 2 Teoria do Funcional da Densidade

O estudo da matéria na nanoescala é feito dentro do contexto da Mecânica Quântica, pela solução da equação de Schröndinger. Nela, o operador Hamiltoniano, que representa o observável físico energia, carrega as informações sobre o sistema, enquanto a função de onda é uma entidade matemática com a qual se obtém os demais observáveis. O átomo de Hidrogênio, por exemplo, é resolvido por solução analítica, já que o hamiltoniano engloba apenas um único elétron. Os sólidos e moléculas estudados na Física ou na Química possuem muitos elétrons interagentes e, por consequência, o hamiltoniano que descreve as propriedades desses sistemas depende de um número muito grande de coordenadas. Em um sistema com vários elétrons, o problema de resolução, mesmo computacional, se torna extremamente complexo. Historicamente, a construção da teoria teve início com o modelo do Funcional da Densidade proposto em 1927 por Thomas [33], e, no ano seguinte, por Fermi [13]. Em 1930, Dirac acrescentou algumas extensões [34], posteriormente elaboradas por von Weizsacker [35]. A Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory, DFT) foi elaborada por Hohenerg e Kohn [36] em 1964, e, em seguida, tornou-se prática por meio da abordagem introduzida por Kohn e Sham [37] O formalimso DFT [38], fundamentalmente, mostra como obter os estados eletrônicos em um sistema interagente por primeiros princípios, aspecto importante da física dos materiais. Porém, por limitações computacionais e pela elaboração de algumas aproximações importantes para a teoria, somente na década de 90 foi mais utilizada com importantes contribuições na física da matéria condensada.

Nesta seção é apresentado uma breve revisão sobre a construção da DFT.

2.1 O problema de muitos corpos

A resolução de um sistema de muitos corpos é um problema extremamente complexo de se resolver devido às interações eletrônicas. Utilizando a equação de Schrödinger para N elétrons interagindo em um sistema, teremos uma equação diferencial para 3N variáveis, desconsiderando os graus de liberdade de spin. Mesmo no estado fundamental, resolver esse conjunto de equações é bastante trabalhoso. Em 1928, Douglas Hartree associou o princípio variacional ao método das partículas independentes para o estudo do problema. O modelo de Hartree leva em conta a interação Coulombiana média, ou seja, cada elétron ocupa um orbital Ψ_i , e os demais, do ponto de referência de qualquer um desses elétrons, podem ser tratados como uma nuvem eletrônica. Considerando um sistema com muitos elétrons, a densidade eletrônica pode ser descrita por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i} |\Psi_{i}(\mathbf{r})|^{2}$$
(2.1)

O somatório do $|\Psi_i|^2$ percorre todos estados ocupados, e fornece a densidade de carga, que dá informação sobre a distribuição de elétrons no espaço. A equação de Poisson, por sua vez, descreve o potencial elétrico em termos da densidade de carga. Para uma distribuição de densidade (ρ_v):

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho_v}{\varepsilon} \tag{2.2}$$

Considerando a densidade de carga descrita na equação 2.1, o potencial $V_i(\mathbf{r})$ sentido por um elétron devido a todos os outros elétrons será dado por:

$$V_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\sum_{i\neq j} |\Psi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv$$
(2.3)

Com o potencial de interação entre um elétron e o campo médio descrito, o hamiltoniano de um elétron em meio a uma densidade eletrônica assume a seguinte forma de acordo com a teoria de Hartree:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla_i^2 + V_I + V_i(\mathbf{r})\right]\Psi = E\Psi,$$
(2.4)

na qual ∇_i é operador da energia cinética dos elétrons, V_I é o potencial da interação elétronnúcleo e $V_i(\mathbf{r})$ é o potencial da interação elétron-elétron. Apesar do potencial sentido por um elétron ser determinado na equação de Schrodinger, há uma dependência das funções de onda associadas aos outros elétrons que ainda devem ser determinadas. Por isso, trata-se de um problema autoconsistente, o que será discutido com mais detalhes nas próximas seções.

O método de Hartree é uma primeira tentativa de abordar o problema por primeiros princípios. No entanto, a forma do Hamiltoniano de Hartree é oriunda de uma escolha para a função de onda total como um produto simples de orbitais. Isso deixa de lado o postulado da antissimetrização, e, com ele, perde-se o potencial de troca, importante ingrediente nas interações eletrônicas. Também não há qualquer contribuição de correlação, pois apenas se leva em conta a interação coulombiana clássica.

2.2 O Método Hartree-Fock

Vamos considerar novamente a equação de Schrödinger para um hamiltoniano que descreve um sistema de vários elétrons:

$$H\Psi = E\Psi$$

$$H(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}, \dots, \mathbf{r_N})\Psi_{\lambda}(x_1, x_2, \dots, x_N) = E_{\lambda}\Psi_{\lambda}(x_1, x_2, \dots, x_N)$$
(2.5)

O operador desse sistema descreve a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, e as interações elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo - essas contribuições são, respectivamente, mostradas na equação abaixo.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i}\nabla_{i}^{2}-\frac{\hbar^2}{2M_{I}}\sum_{I}\nabla_{I}^{2}-\sum_{i,I}\frac{Z_{1}e^{2}}{|\mathbf{r_{i}}-\mathbf{R_{I}}|}+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^{2}}{|\mathbf{r_{i}}-\mathbf{r_{j}}|}+\frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_{I}Z_{J}e^{2}}{|\mathbf{R_{I}}-\mathbf{R_{J}}|}\right]$$
(2.6)

O método Hartree-Fock utiliza a aproximação orbital, com a função de onda global escrita a partir de funções de um elétron individual. Somente o orbital espacial não é suficiente para a descrição das interações, assim, deve-se incluir estados para representar os spins $up \ e \ down$. Ou seja, para cada orbital espacial, existem duas possibilidades ao considerar os spins $\alpha \ e \ \beta$, e o estado fica representado pelo produto da função orbital pela função do spin, $\chi(\mathbf{x}) = \chi(\mathbf{r}, \omega)[39]$.

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$
(2.7)

É importante salientar que para um sistema de dois férmions indistinguíveis faz-se necessário levar em conta o Principio de Pauli: férmions indistinguíveis devem ser descritos por uma função de onda total antissimétrica [40], ou seja, se dois elétrons ($x_1 e x_2$) possuírem a mesma função orbital, devem necessariamente ter spins diferentes.

$$\Psi(\mathbf{x_1}, \mathbf{x_2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x_1})\chi_2(\mathbf{x_2}) - \chi_1(\mathbf{x_2})\chi_2(\mathbf{x_1})]$$
(2.8)

Generalizando para o caso de *N* elétrons, a representação se dá por meio de um determinante de Slater:

$$\Psi_{(x_{1},x_{2},...,x_{N})} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_{1}(\mathbf{x}_{1}) & \chi_{2}(\mathbf{x}_{1}) & \dots & \chi_{N}(\mathbf{x}_{1}) \\ \chi_{1}(\mathbf{x}_{2}) & \chi_{2}(\mathbf{x}_{2}) & \dots & \chi_{N}(\mathbf{x}_{2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{1}(\mathbf{x}_{N}) & \chi_{2}(\mathbf{x}_{N}) & \dots & \chi_{N}(\mathbf{x}_{N}) \end{bmatrix}$$
(2.9)

No método Hartree-Fock, aplica-se o princípio variacional usando os spin-orbitais como variáveis, o que leva à uma equação de autovalores para o operador de Fock:

$$\mathbf{f}\,\boldsymbol{\chi}_1(\mathbf{x_1}) = E\,\boldsymbol{\chi}_1(\mathbf{x_1}) \tag{2.10}$$

No operador de Fock, equação 2.11, estão contidos o termo referente à energia cinética dos elétrons (∇_e^2), o potencial colombiano médio (interação de um elétron com a nuvem eletrônica - V_{ee}), além do potencial de troca, que é resultado da escolha antissimética para a função de onda (V_{troca}).

$$\mathbf{f} = \nabla_e^2 + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{troca} \tag{2.11}$$

É importante mencionar que a abordagem acima a partir do Hamiltoniado dado por 2.6 faz uso da aproximação de Born-Opperheimer [39, 41]. Essa aproximação baseia-se no fato de que a massa dos núcleos atômicos é muito maior que a massa dos elétrons e, em função disso, os núcleos são considerados fixos. Desse modo, estuda-se um sistema no qual os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. O termo da energia cinética dos núcleos tende a zero e o termo da interação núcleo-núcleo passa a ser uma constante.

Dado o Hamiltoniano do sistema, a solução decorrente da abordagem acima é obtida via esquema auto consistente [41]. Faz-se uma aproximação inicial para os orbitais Ψ_i , determinandose $\rho(\mathbf{r})$. Com a densidade é possível encontrar o potencial V_i , que é utilizado então para encontrar novas funções de onda. A partir desse ponto, a convergência entre a aproximação inicial e o resultado obtido é o que garante a determinação de propriedades do sistema. Posteriormente, houve várias contribuições intituladas métodos pós Hartree-Fock e, em 1964, a resolução desse problema foi consolidada por Kohn e Sham com os teoremas de Hohenberg-Kohn, estabelecendo a DFT [39, 41].

2.3 Formalismo de Kohn-Sham

O formalismo de Kohn e Sham [37] baseia-se em utilizar a densidade eletrônica como variável principal para obtenção das propriedades do sistema. É usado um sistema onde os elétrons são não interagentes, mas a posição dos núcleos e a densidade eletrônica devem ser as mesmas do sistema real. O formalismo baseia-se em dois importantes teoremas abaixo descritos.

2.3.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn [36] permitem a formulação sistemática de um problema de N elétrons interagindo em um potencial externo V em termos da densidade $\rho(\mathbf{r})$. Eles são enunciados abaixo:

Teorema 1: para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo é determinado unicamente, a menos de uma constante aditiva, pela densidade eletrônica do estado fundamental.

Teorema 2: um funcional para a energia em termos da densidade pode ser definido, válido para qualquer potencial externo. A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e a densidade $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza o funcional é a densidade do estado fundamental [7].

2.3.2 As equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn estabelecem como podemos utilizar a densidade como uma variável para encontrar o estado fundamental de um problema de N-elétrons [7], porém não há informações sobre o método computacional para resolução do problema. A implementação do modelo computacional é baseada nas equações de Kohn-Sham. No formalismo de Kohn-Sham, é utilizado um sistema auxiliar não interagente que busque um potencial *V* com as mesmas características do sistema real, como número de elétrons e densidade [42]. A energia total do sistema é representada como um funcional da densidade eletrônica e é dada por:

$$E[\rho((\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta T[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$$
(2.12)

onde T é a energia cinética dos elétrons não interagentes, V_{ne} é o potencial externo sentido pelos elétrons, V_{ee} é o potencial de Hartree (interação repulsiva média elétron-elétron), ΔT é a correção da energia cinética devido a interação dos elétrons no sistema real, e ΔV_{ee} é a correção na interação entre os elétrons, o que inclui contribuições de troca e correlação. Em termos de orbitais, temos:

$$E[\mathbf{\rho}(\mathbf{r})] = \sum_{i}^{N} \left(\langle \boldsymbol{\chi}_{i} | -\frac{1}{2} \nabla^{2} | \boldsymbol{\chi}_{i} \rangle - \langle \boldsymbol{\chi}_{i} | \sum_{j}^{n} \frac{Z_{j}}{|\mathbf{r_{i}} - \mathbf{r_{j}}|} | \boldsymbol{\chi}_{i} \rangle \right) +$$

$$\sum_{i}^{N} \langle \boldsymbol{\chi}_{i} | \frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{\rho}(\mathbf{r}')}{|r_{i} - r'|} dr' | \boldsymbol{\chi}_{i} \rangle + E_{xc}[\mathbf{\rho}(r)]$$
(2.13)

Na equação acima, temos a descrição de todos os termos da energia, com o termo de troca e correlação, E_{xc} , incluindo todas as correções dos efeitos quânticos das interações elétronelétron. Além disso, a densidade do sistema fictício não interagente deve ser a mesma do sistema real.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\chi_x(\mathbf{r})|^2$$
(2.14)

O operador de Kohn-Sham descrito de acordo com a equação 2.15 é utilizado para que sejam definidos orbitais que minimizem a energia de acordo com os teoremas de Hohenberg-Kohn. Isso leva às chamadas equações de Kohn-Sham:

$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon \,\chi_i \tag{2.15}$$

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_j^n \frac{Z_j}{|r_i - r_j|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{xc}$$
(2.16)

O potencial de troca e correlação é dado pela equação 2.17, e é necessário representá-lo por meio de aproximações que serão apresentadas em seguida:

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)}$$
(2.17)

Nas equações de KS, o potencial efetivo que um elétron sente é dado por:

$$\upsilon_i^{KS} = -\sum_j^n \frac{Z_j}{|r_i - r_j|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{xc}$$
(2.18)

Percebe-se que o problema novamente deve ser resolvido dentro do esquema auto consistente. Isto é, por meio de de uma densidade eletrônica inicial ($\rho'(r)$), calcula-se o hamiltoniano de KS, que é diagonalizado, o que permite a determinação dos autovalores ε_i e autofunções $\chi_i(\mathbf{r})$. Uma nova densidade eletrônica é obtida e comparada com a inicial, sendo a diferença entre a entrada e saída que determina a convergência do processo. O ciclo auto consistente é mostrado na Figura 2.1.



Figura 2.1 Ciclo auto consistente das equações de Kohn-Sham

2.4 Aproximações no funcional da energia: LDA e GGA

O potencial de troca e correlação é um funcional da densidade $\rho(\mathbf{r})$. Esse termo expressa as correções na energia cinética dos elétrons e também nas interações repulsivas advindas dos efeitos de correlação e troca. Para esse termo não há solução analítica, e sua solução pode ser obtida por meio de aproximações específicas.

A aproximação LDA (*Local Density Approximation*), consiste no cálculo da E_{xc} a partir da energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo que, tenha a mesma densidade em uma dada posição r. A parametrização do funcional é feita com cálculos de Monte Carlo quântico. Em relação a precisão, seus resultados são uma melhoria em relação ao método de Hartree-Fock, fornecendo boas geometrias, comprimentos de ligação, densidades de elétrons e frequências vibracionais. Por outro lado, para moléculas, a energia de dissociação da ligação, por exemplo, pode conter erros a partir de 20% [42]. O termo de E_{xc} dentro da aproximação LDA é calculado por:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \qquad (2.19)$$

A aproximação do gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) pode ser entendida como uma extensão do LDA, pois considera aspectos não locais descritos por meio do gradiente de $\rho(\mathbf{r})$ em um determinado ponto. O GGA é capaz de descrever melhor, por exemplo, os parâmetros de rede e as propriedades magnéticas dos metais, e pode ser definido por [42]:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d^3r \qquad (2.20)$$

Tanto o LDA quanto o GGA objetivam obter resultados que indiquem de maneira realista as propriedades dos materiais, assim cada método é uma diferente estratégia para resolução do potencial de troca e correlação.

2.5 Pseudospotenciais

Os pseudospotenciais podem ser obtidos por métodos *ab-initio*, e suas construções são utilizadas para cálculos de DFT de forma a reduzir o custo computacional. Philips e Kleinman mostraram que é possível construir uma função de onda através dos estados de *semi-core* combinando os estados do caroço e de valência [43, 44].

Os elétrons de valência são aqueles que participam ativamente das ligações químicas, já os elétrons *semi-core* possuem energia próxima ao estado de valência porém não participam de ligações, e os elétrons do *core* (ou caroço) são quimicamente inertes e estão fortemente conectados ao núcleo.

Essas classificações são importantes para reduzir o custo computacional dos cálculos, pois permitem desconsiderar os elétrons localizados no caroço. Assim, o potencial real do sistema é substituído pelos pseudospotencias. O pseudopotencial de Troullier & Martins (1991) é comumente empregado, apresentando um conjunto de critérios que levam à importante propriedade de transferabilidade do pseudopotencial [44, 45]. Isso significa que o pseudopotencial pode ser usado em diversos ambientes químicos.

2.6 Funções de base

As funções de bases servem para expandir os orbitais de KS. Ao fazer isso, o problema dado pela equação 2.18 passa a ser um problema algébrico baseado na diagonalização da matriz que representa o Hamiltoniano na base escolhida. As funções de base podem ser funções atômicas, ondas planas ou funções localizadas [44]. No caso da base de ondas planas quanto maior o número de ondas planas, o que é definido pela mais alta energia associada a um certo \vec{k} , mais preciso será o cálculo. Os orbitais atômicos podem ser de vários tipos como: orbitais do tipo gaussiano, orbitais de Slater ou orbitais atômicos numéricos. O uso de orbitais numéricos localizados permite desconsiderar os elementos de matriz dos átomos muito distantes não interagentes [46, 47], e aqui entra o método utilizado nesta dissertação, implementado no programa SIESTA.

O SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) é um *software* que permite realizar cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular [48–50]. O SIESTA faz uso de uma base formada por pseudo orbitais atômicos de alcance limitado, o que reduz o tamanho das matrizes e permite o tratamento de sistemas relativamente grandes (quando comparados àqueles tratados por meio de expansões em ondas planas, por exemplo). No SIESTA, as bases são classificadas da seguinte maneira. A base Single-Zeta (SZ) utiliza uma única função radial por momento angular na camada ocupada. O conjunto de base Double-Zeta (DZ) consiste em duas funções de base por orbital atômico e é duas vezes maior que o conjunto de base mínima. Há ainda as versões polarizadas, denominadas Single-Zeta mais polarização (SZP) e Double–Zeta mais polarização (DZP)[46]. Para todos os cálculos realizados nesse trabalho foram utilizados a base DZP. O alcance das funções de base é definido por um parâmetro de energia que representa o deslocamento da energia de um estado atômico quando o átomo é confinado. Assim, diferentes átomos e camadas eletrônicas têm raios de corte distintos, porém o efeito físico da imposição de limite fica semelhante em todos casos, o que garante a obtenção de uma base balanceada.

2.7 Dinâmica Molecular

Na dinâmica molecular (DM), podemos obter as propriedades macroscópicas a partir da aplicação da mecânica estatística [51], e isso é feito determinando as trajetórias do sistema de partículas em um dado ensemble.

A metodologia que empregamos combina Mecânica Clássica, via equações de movimento de Newton, com o formalismo DFT, que fornece as forças que atuam em cada átomo. Na definição do sistema, reservatórios de pressão e/ou temperatura podem ser empregados para tratar ensembles diferentes do ensemble micro-canônico tradicional [52]. Vários métodos de DM de temperatura constante foram propostos, e Nosé [52] examinou e comparou esses métodos, estabelecendo um formalismo unificado para sua derivação.

O método DM de pressão constante foi introduzido pela primeira vez por Andersen [53] e posteriormente estendido por Parrinello e Rahman [54–56], permitindo mudanças compatíveis para aplicações em estruturas do estado sólido. Heyes [57] empregou um abordagem semelhante à de Anderson, mas utilizando variáveis reais em vez de variáveis em escala [52]. Hoover e colaboradores [58] propuseram um método baseado na técnica DM de não-equilíbrio à pressão constante [52]. Haile e Gupta discutiram como acrescentar a restrição de energia cinética constante às equações de movimento [52].

Andersen propôs um método híbrido entre a DM e o método de Monte Carlo. Em sua abordagem, as partículas mudam suas velocidades por colisões estocásticas, logo a trajetória no espaço de fase é descontínua, assim, o conjunto canônico é representado pela distribuição das velocidades das partículas que colidiram [52].

O método do sistema estendido de Nosé [59] introduz um grau adicional de liberdade, denominado *s*, que atua como um reservatório para o sistema físico de N partículas, com coordenadas \mathbf{q}_i ; massa \mathbf{m}_i ; e energia potencial ϕ (**q**'). Nessa formulação, as variáveis virtuais (coordenada \mathbf{q}_i ; momento \mathbf{p}_i ; e tempo t) estão relacionados às variáveis reais (**q**'_{*i*}; momento **p**'_{*i*}; e tempo t') [52]:

$$\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i \tag{2.21}$$

$$\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i / s \tag{2.22}$$

$$t' = \int^t \frac{dt}{s} \tag{2.23}$$

A velocidade real (dq'i/dt'i) também é expressa na formulação de variável virtual [52]:

$$\frac{d\mathbf{q'}_i}{dt'} = s\frac{d\mathbf{q'}_i}{dt} = s\frac{d\mathbf{q}_i}{dt}$$
(2.24)

Assim, uma interpretação simples dessas transformações é obtida escalonando o tempo por dt' = dt / s, semelhante ao dimensionamento das coordenadas no método DM de pressão constante [52, 53, 56]. O Hamiltoniano de Nosé em termos das variáveis virtuais é postulada como [52]:

$$H = \sum_{i} \frac{\mathbf{p}_{i}^{2}}{2m_{i}s^{2}} + \phi(\mathbf{q}) + \frac{p_{s}^{2}}{2Q} + gkT \ln s$$
(2.25)

Com um potencial apropriado para a variável s, gkT ln s, a função partição que descreve o sistema é exatamente aquela do ensemble canônico, projetada no sistema físico a partir do sistema estendido das partículas e da variável s [52]. O parâmetro p_s é o momento conjugado de s; Q se refere à massa associada à dinâmica fictícia; g é um número inteiro, igual ao número de graus de liberdade no sistema físico [52, 59]; k é a constante de Boltzmann; T a temperatura definida externamente [52].

CAPÍTULO 3 Técnicas Experimentais

O surgimento de técnicas capazes de observar e analisar superfícies em escalas extremamente pequenas, ocorreu em 1981, com a invenção do Microscópio de Varredura por Tunelamento (STM - *Scanning Tuneling Microscopy* pelos cientistas suíços G. Binnig e H. Rohrer. Essa técnica que recebeu o prêmio Nobel em 1986, utiliza uma corrente de tunelamento entre uma ponta condutora e uma amostra, também condutora, com uma distância da ordem de 10 Å, permitindo análises de altíssima resolução [6–9, 60, 61].

Após o desenvolvimento do STM, G. Binnig, C. Quate e C. Gerber utilizaram a mesma ideia de medida da interação sonda amostra, mas, agora, aplicada em superfícies não condutoras [62]. Criaram, assim, a técnica de Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM). Posteriormente, surgiram técnicas para medidas de força magnética (*Magnetic Force Microscopy* - MFM), força elétrica (EFM - *Electric Force Microscopy* - *EFM*), dentre muitas outras que constituem a família SPM (*Scanning Probe Microscopy*). Atualmente, trata-se de umas das técnicas mais importantes em áreas de pesquisas como ciência dos materiais e de superfícies, principalmente para o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia [6, 60, 61].

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica que utiliza uma fonte de luz, monocromática e colimada, a fim de fornecer informação química e estrutural dos materiais [7–9]. Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia, e por esse motivo, foi chamado de efeito Raman. O descobrimento desse efeito lhe rendeu o prêmio Nobel em 1930 [63]. Neste capítulo, estão descritas as técnicas experimentais utilizadas para obtenção e caracterização das amostras de antimônio na escala nanométrica.

3.1 Esfoliação Mecânica

Conforme mencionado anteriormente, o grafeno foi obtido, inicialmente, pelo método de esfoliação mecânica. Esta técnica, em sua forma mais básica, consiste em utilizar uma fita adesiva para esfoliar (retirar camadas) do material e, em seguida, cola-se essa fita num substrato de interesse. No processo de esfoliação, ocorre a "quebra" das ligações de van der Waals existentes entre as camadas [6, 60]. Alguns resíduos de cola podem permanecer no material esfoliado, bem como no substrato. Em alguns casos, faz-se necessário a utilização de acetona para retirada ou aquecimento da amostra em atmosfera inerte [12].

Segundo pesquisas realizadas [7–9] para o processo de esfoliação mecânica, a fita deve ser puxada cautelosamente algumas vezes, de forma que seja visível a esfoliação. Em seguida, a amostra presa na fita é transferida para o substrato de interesse, onde é pressionada a fim de eliminar qualquer vestígio de ar entre o substrato e a amostra. Por último, a fita deve ser retirada lentamente para evitar possíveis danos e excesso de cola. Após a esfoliação, os flocos podem ser observados no microscópio óptico como mostrado na figura abaixo. Neste trabalho, todas as amostras de antimônio foram obtidas utilizando o método de esfoliação mecânica com posterior transferência para substratos e Si/SiO₂ como ilustra a figura 3.1.



Figura 3.1 Grafite esfoliado mecanicamente em fita adesiva, (b) Imagem do ótico do grafeno sobre um substrato de Si/SiO₂[6, 7]

Não há consenso em relação ao tempo de esfoliação e transferência para o substrato. As pesquisas indicadas (e outras mais) servem apenas como base para traçar uma metodologia mais eficaz sobre como esfoliar o material, visto que nem todos os materiais 2D possuem a mesma facilidade de esfoliação que o grafite, ou seja, nem todos são lubrificantes sólidos.

A esfoliação mecânica permite a obtenção de flocos com áreas de alguns micrômetros quadrados além de que é vantajoso para análises em poucos alguns flocos como o caso deste trabalho, pois precisamos de alguns flocos para análise. Em outra via, uma desvantagem é a obtenção aleatória de flocos, além da dificuldade de reprodutibilidade, o que impede seu uso para produção em larga escala [7].

3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que consiste em iluminar a amostra com um feixe de luz monocromática e medir o seu espalhamento inelástico. As interações podem ocorrer quando o fóton incidente e o emitido pelo material têm a mesma energia (espalhamento Rayleigh), ou quando um fóton incidente, ao interagir com a matéria, cria ou absorve um fônon [7–9]. Nesse último caso, o fóton emitido pode ter energia menor ou maior que o fóton incidente, e esse é o

espalhamento Raman [7–9].

Para um material em um estado vibracional inicial (i), seja $\psi_0 = |i,0\rangle$, em seu estado fundamental (0). Um fóton incidente (ω_0) é absorvido, criando um par elétron-buraco; o elétron interage com a rede, de modo que o sistema se apresenta no estado quântico virtual, $\psi_0 = |i,a\rangle$. Desse estado quântico, o elétron decai, se recombinando com o buraco, fazendo com que seja emitido um fóton (ω) [7, 8].

Se a energia do fóton espalhado for igual à energia do fóton incidente, ocorre o espalhamento elástico ou Rayleigh. Se, por outro lado, a energia do fóton for diferente do incidente, significa que na interação foi emitido ou aniquilado um fônon [7–9]. Assim, o material foi excitado a um estado vibracional descrito por $\psi_0 = |i + 1, 0\rangle$ ou $\psi_0 = |i - 1, 0\rangle$ para emissão ou aniquilação do fônon, respectivamente. [7].

Desse modo, o processo chamado *Stokes* ocorre quando um fônon é criado, sendo atribuído o sinal negativo ao fônon criado. Já o processo anti-*Stokes*, se aplica ao processo onde um fônon é destruído [7].

Todo o processo satisfaz a conservação de energia e momento, e, para cada material, há diversos modos normais de vibração com fônons de frequências distintas. Seja qual for o caso, a diferença entre $\omega_0 \in \omega$ corresponde a energia vibracional de níveis distintos [7]

A figura 3.2 ilustra os picos *Stokes* e anti-*Stokes* devido à absorção ou criação de um fônon e a dependência com a energia dos fótons [9].



Figura 3.2 Tipos de interação de luz com a matéria [7–9].

O aparato experimental para o Raman consiste em uma fonte luminosa (laser), um filtro Rayleigh para retirar a contribuição do espalhamento elástico, um conjunto de óptica para alinhar e focalizar o feixe na amostra, uma rede de difração (separa os comprimentos de onda individuais do feixe espalhado) e um detector que mede a intensidade dos fótons [8, 64].

Os picos obtidos a partir dessa técnica que nos fornece informações como por exemplo, a respeito da vibração da rede atômica fora do plano (direção z), que por sua vez e única para cada material de modo que podemos verificar o tipo de material compõe os flocos que estão sendo analisados nas amostras. No caso do antimônio, os picos em torno de 150 nm correspondente a vibraç ao dos átomos fora do plano [30, 65].

3.3 Microscopia de Varredura por Sonda (*Scanning Probe Microscopy*)

Essa família de técnicas é baseada em um mesmo principio de funcionamento, que utiliza uma alavanca, com uma ponta extremamente fina na extremidade, e que interage com a amostra. A especificidade da interação sonda-amostra determina o modo de operação do microscópio. O monitoramento dessa interação permite a investigação de propriedades morfológicas, topográficas, magnéticas, elétricas, dureza, além de fornecer imagens tridimensionais de amostras com altíssimas resoluções [6–9, 60–62, 66, 67]. Ainda é possível a manipulação e/ou modificação de amostras física ou quimicamente [7, 61] utilizando a ponta.

A figura 3.3 apresenta o esquema dos principais elementos, comuns a todo microscópio de varredura por sonda. Basicamente, o funcionamento pode ser resumido da seguinte maneira: uma a amostra (F) é movimentada por um *scanner* piezoelétrico (B)e varrida pela sonda (A). Um laser (H) incide na parte superior da alavanca que contém a sonda, e um fotodetector (G) é responsável por identificar a mudança de posição desse laser, posicionado, inicialmente, no centro do fotodetector. A informação é transferida para um sistema de realimentação capaz de controlar a posição vertical da sonda. O processo é controlado por um computador (E), que é capaz de promover a movimentação do *scanner*, além de receber os dados para elaboração da imagem de superfície. O sistema (C) monitora a interação sonda-amostra. Existe, também, o mecanismo de aproximação manual (D), onde é realizado um ajuste preliminar para que a sonda seja posicionada em determinada região, previamente definida, da amostra. Por fim, o ajuste mais preciso é realizado pelo microscopista no programa de controle do computador [7, 66, 67].



Figura 3.3 Esquema dos componentes básicos a todos os Microscópios de Varredura por Sonda Mecânica. (A) Sonda mecânica; (B) *scanner* piezoelétrico; (C) mecanismo de monitoração da interação sonda-amostra; (D) sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra; (E) computador de controle; (F) superfície para inserção da amostra; (G) fotodetector; (H) laser [7]

3.3.1 Microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*)

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica capaz de analisar a superfície de amostras condutoras, semicondutoras ou isolantes em escala nanométrica. Para isso são utilizadas sondas com uma ponta de cerca de 100 Å de diâmetro [62, 66], e o seu princípio de funcionamento é a medida da força de interação entre a sonda e a amostra [6–9, 60–62, 66].

No microscópio, uma alavanca com tamanho que varia entre 100 e 200 μ m é responsável por varrer a superfície da amostra. Quando a sonda se aproxima da amostra, a força de interação do sistema sonda-amostra, provoca uma deflexão na alavanca. Essa deflexão é medida pela variação da posição do laser no fotodetector. A figura 3.4a ilustra esse sistema.



Figura 3.4 Representação de um sistema típico de um AFM. (a) Reflexão do laser na alavanca da sonda e (b) incidência do laser no centro do fotodetector [8]

Antes de qualquer interação do sistema sonda-amostra, o laser que incide na alavanca é ajustado para que seja refletido no centro do fotodetector, como indica a figura 3.4b. O fotodetector possui quatro quadrantes. Durante a interação sonda-amostra, a alavanca é defletida verticalmente, ocorrendo o deslocamento do laser para um dos quadrantes. Em geral, determina-se o valor de um sinal que deve ser constante ao longo do processo [7, 8]. O *scanner* piezoelétrico se movimenta de modo a manter esse sinal previamente definido (*setpoint*) constante durante a varredura. Assim, o computador ajusta a posição vertical da amostra por meio do *scanner*. A variação de altura do *scanner* equivale, exatamente, à variação topográfica na amostra.

A força de interação entre a sonda e a amostra pode ser atrativa ou repulsiva dependendo da distância relativa entre elas. A parte atrativa deve-se, sobretudo, a forças de van der Waals. Dois átomos, localizados a uma distância (r) um do outro, possuem a energia potencial que pode ser aproximada pela função do potencial de Lennard-Jones, como mostra a equação 3.1. Logo, é possível modelar a força de interação entre a ponta da sonda e a amostra [6–9].

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 + \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} \right\}$$
(3.1)

O parâmetro r_0 refere-se à distância de equilíbrio entre os átomos. O primeiro termo da soma descreve a atração de longa distância causada por uma interação dipolo-dipolo, e o segundo termo leva em consideração a repulsão de curto alcance devido ao princípio de exclusão de Pauli. Apesar da complexidade envolvida, pode-se dizer que, basicamente, dependendo da distância, a sonda pode ser atraída ou repelida pela amostra [6–9, 66].

O caráter da interação (atrativo ou repulsivo) determina o modo de operação do AFM, e a seleção do modo operante depende das características da superfície a serem analisadas, bem como das propriedades que se deseja obter. Definem-se três modos de operação para o AFM, conforme a distância de separação sonda- amostra: modo Não Contato (NC), no qual a interação é atrativa; modo Contato (C), regime no qual a interação é repulsiva; e modo Contato Intermitente (CI), cuja interação é ora atrativa ora repulsiva [7]. O gráfico mostrado na figura 3.5 identifica os três regimes de operação, conforme a distância sonda amostra, de acordo com o potencial de Lennard-Jones [6–9, 66]:



Figura 3.5 Curva esquemática da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas e sua relação com os modos de operação do AFM [7]

A seguir serão descritos detalhadamente os três modos de operação da técnica de Microscopia de Força Atômica.

(a) Modo Não Contato (NC)

Neste modo de operação, a sonda está a uma distância da amostra da ordem de 1 a 10 nm. Uma das vantagens que se apresenta nesse modo é a conservação da sonda e da amostra, uma vez que não havendo contato físico entre elas, a chance de danos é menor. Em contrapartida, a resolução da imagem fica limitada ao valor correspondente da distância sonda-amostra. Além disso, a alavanca deve ter uma constante elástica maior, se comparada à utilizada no modo contato [6–9, 66]. A força de interação é baixa ($\sim 10^{-12}$ N) [6–8, 66], e, no decorrer da varredura, uma alavanca oscila perto de sua frequência de ressonância ω_0 (100 a 400 kHz), e a amplitude da oscilação varia de 1 a 10 nm sobre a camada de contaminação. Nesse modo o sistema monitora ω_0 ou a amplitude de oscilação da alavanca [7].

(b) Modo Contato Intermitente (CI)

Contato intermitente ou *Tapping* é um outro modo de operação do AFM. Nesse caso, a sonda oscila e a interação varia entre atrativa e repulsiva. A sonda toca periodicamente a amostra, ou seja depois de cada toque, a sonda levanta até uma certa altura, muda sua posição em x e toca novamente a amostra de modo que esse processo se repete ao longo de toda a varredura. Geralmente utiliza-se as mesmas sondas do modo Não Contato. A resolução das imagens é de aproximadamente 1nm [7].

Nesse modo uma amplitude de oscilação é pré definida pelo sistema de realimentação, a qual é mantida como referência. Essa amplitude de oscilação da sonda é de aproximadamente 20 nm, mantida constante ao longo da varredura. Durante a varredura da amostra, o sistema de realimentação é informado em cada ponto sobre a amplitude de oscilação da sonda, para movimentar o *scanner* com a finalidade de reconstituir a amplitude de referência. A variação desse sinal ocorre com a morfologia da superfície, gerando, assim, a imagem topográfica [6–8, 66].

(c) Modo Contato (C)

Neste modo de operação, a força atuante é repulsiva e a sonda está em contato físico com a amostra. A caraterização de amostras macias é menos vantajosa nesse modo de operação. Além disso, a alavanca deve ter uma constante elástica baixa (0,01 N/m – 1 N/m). Uma das vantagens é a alta resolução de imagens; em contrapartida, como desvantagem, a ponta pode ser danificada devido ao atrito causado pelo contato, sendo comum a observação de distorções na imagem [7].

Observando a figura 3.5, no lado direito da curva, os átomos da ponta e da amostra estão separados por uma grande distância. No modo contato, a distância diminui até que os elétrons estejam tão próximos que as nuvens eletrônicas começam a se repelir eletrostaticamente [66]. A contínua aproximação dos átomos da sonda até a amostra faz a força tender a infinito quando a distância atinge a faixa de Å, ou seja, aproximadamente o comprimento de uma ligação química [66].

Algumas forças atuam nesse regime de operação, como a de van der Waals, e uma força capilar exercida pela fina camada de água presente no ambiente, além da força exercida pela própria alavanca [6, 62, 66, 67]. Os átomos entram em contato quando a força total se torna repulsiva. A força capilar, que aparece por causa da água no ambiente, e a força de adesão exercem ao redor da ponta uma forte atração (cerca de 10^{-8} N), responsável por manter a ponta em contato com a superfície [66].

A sonda desliza sobre a superfície da amostra e a alavanca sofre deflexões que dependem da morfologia. A força exercida pela sonda sobre a amostra é definida pelo microscopista e, então, passa a ser o ponto central no fotodetector. Esse sinal será tomado como referencia e variações em sua posição significam uma variação na força ponta amostra. Quando a sonda está passando

por uma região mais alta que a referencia, há um aumento da força de interação, de modo que a intensidade do laser é maior na parte superior do fotodetector. Para regiões mais baixas que a referência, ocorre o inverso [6–8, 66]. Em qualquer um dos casos o sistema de realimentação é responsável por manter constante a força ponta-amostra no valor de referência por meio da movimentação do *scanner* [7].

3.3.2 Espectroscopia de Força (*Atomic Force Spectroscopy*)

Utilizando o AFM, é possível estudar, detalhadamente, características da força de interação local. A espectroscopia de força é uma técnica de SPM que se difere das demais por oferecer informações sobre um ponto específico da amostra, sem fazer uma varredura: são adquiridas informações em intervalos de tempo preestabelecidos [7].

O resultado é uma curva que mede a deformação da alavanca ΔZ (e, consequentemente, a força de interação, F) em função da distância sonda-amostra. Uma curva $\Delta Z = f(z)$ típica é mostrada na figura 3.6. Com ela, podemos obter informações sobre a adesão, elasticidade, caráter hidrofílico ou hidrofóbico da amostra, entre outras características.



Figura 3.6 (a) Representação da deflexão da alavanca ΔZ (proporcional à força aplicada F) em função da distância sonda amostra, z. Azul: aproximando; Vermelho: afastando da amostra. (b) Camada de contaminação existente na superfície da amostra que provoca a diferença ($z_2 - z_1$) em (a) [6, 7]

A alavanca é deslocada pelo posicionador piezoelétrico afastando-se (retração do piezo) ou aproximando-se (extensão do piezo) da amostra, de forma que a deflexão é medida pelo fotodetector. A força total entre a sonda e amostra será a força elástica aplicada pela sonda, F_s , somada à força de adesão, F_a [7]:

$$F = \vec{F}_s + \vec{F}_a \tag{3.2}$$

A força aplicada pela sonda sobre a amostra pode ser obtida por meio da equação [7]:

$$F_s = k.s.\Delta Z \tag{3.3}$$

onde k é a constante de mola da alavanca, s é uma fator de conversão do conjunto alavanca mais fotodetector (medida em nm/V) e ΔZ é a deflexão da alavanca medida em Volts.

Geralmente, a sensibilidade (ou fator de conversão) é determinada pela inclinação da reta na figura 3.6, e serve para que possamos extrair dados sobre as propriedades mecânicas dos materiais. A conversão entre leitura do fotodetector, como corrente elétrica ou diferença de potencial, e a deflexão/deslocamento (ΔZ) da alavanca é feita usando a região D \rightarrow C da curva na Figura 3.6 A força de adesão é dada pela equação abaixo 3.6a [7, 8].

$$F_a = k.\Delta x \tag{3.4}$$

Com base na Espectroscopia de Força, foi implementado um método de análise chamado *Peak Force*. A técnica consiste na varredura da amostra pelo modo *tapping* com o adicional de uma curva de força para toda vez que a sonda toca a amostra. A imagem é construída fazendo curvas de força ponto a ponto da amostra durante a varredura.

A partir das curvas de força, essa técnica produz imagens fornecendo informações a respeito de adesão, deformação e dissipação de energia. Com essas curvas de forças, é possível fazer um mapa de força na amostra que fornece dados sobre a adesão e elasticidade da superfície [7]. Uma curva típica é mostrada na figura 3.7. Neste trabalho, foi utilizada a espectroscopia de força e microscopia *Peak Force* para realizar furos e cortes nos flocos de Sb.



Figura 3.7 Curva de força típica de uma medida PeakForce exemplificando informações que podem ser coletadas com a topografia [8]

3.3.3 Microscopia de Força Elétrica (Electric Force Microscopy)

A EFM é conhecida como uma técnica de duas passagens. A primeira passagem é feita no modo CI, na qual a sonda oscila com a frequência natural (ω_0) sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente, o que resulta na imagem topográfica. Na segunda passagem, a sonda oscila longe da superfície (z > 20 nm), e uma diferença de potencial é aplicada entre a sonda e a amostra para medir a interação elétrica entre elas, o que provoca a variação da frequência ou fase da oscilação da alavanca.

A técnica de EFM pode ser subdividida em três regimes baseados na separação sondaamostra: longo alcance, intermediário e curto alcance. Especificamente, nesse modo, a alavanca, sonda e o substrato devem ser condutores ou revestidos por um material condutor. A figura 3.8 mostra esquematicamente o princípio de operação da EFM [7].



Figura 3.8 Funcionamento da técnica de EFM. Adaptado de V. L. Mironov [6]

A equação fundamental para a variação de frequência de oscilação de uma alavanca, sob a ação de uma força variável, é dada por [7]:

$$\Delta \omega = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{dF}{dz} \tag{3.5}$$

onde ω_0 é frequência natural de oscilação da alavanca, k o valor da constante elástica e dF/dz é o gradiente de força elétrica na direção de oscilação da alavanca. [6–9]. Supondo que uma superfície de uma amostra medida esteja em um potencial qualquer $\phi(x,y)$, com a diferença de potencial ponta-amostra e a capacitância (C) do sistema, tem-se a energia armazenada [7]:

$$E = \frac{C(z)V^2}{2} \tag{3.6}$$

O gradiente dessa energia nos fornece a força elétrica:

$$F = -\vec{\nabla}E \tag{3.7}$$

Se existirem cargas permanentes em uma amostra, reescrevemos a equação acima considerando [7]:

3.3. MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (SCANNING PROBE MICROSCOP4)

$$F = \frac{qq_s}{4\pi\varepsilon_0 z^2} - \frac{1}{2}\frac{dC}{dz}V^2$$
(3.8)

onde a carga na sonda condutora $q_s = -q + = CV$ é induzida por q, supondo uma aproximação plano-esfera [7]. Assim, derivando a equação 3.8 e substituindo em 3.5, temos:

$$\Delta \omega = -\frac{\omega_0}{2k} \left[\frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\frac{\partial C}{\partial z}}{z^2} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \right]$$
(3.9)

A equação acima mostra que existe uma relação direta entre o sinal medido ($\Delta \omega$) e a carga existente na superfície da amostra (q) a partir das medidas de EFM [7]. Neste projeto utilizamos todas essas técnicas na caracterização morfológica e elétrica de amostras mecanicamente esfoliadas de antimônio. Os resultados serão descritos no próximo capítulo bem como os cálculos por primeiros princípios realizados.

CAPÍTULO 4 Resultados

4.1 Resultados teóricos

Neste capítulo, iremos apresentar um conjunto de cálculos de primeiros princípios que sugerem uma fenomenologia interessante associada à estabilidade de camadas de antimoneno. Essa fenomenologia tem a ver com a interação de moléculas de água com o antimoneno em situações que envolvem aplicação de pressão. Assim, para estabelecermos referências adequadas à nossa análise, apresentaremos primeiramente alguns cálculos envolvendo água líquida, com os quais exemplificaremos o uso das funções de distribuição; em seguida, mostraremos o comportamento do grafeno em situações semelhantes àquelas que envolverão o antimoneno. Finalmente, estudaremos o caso de camadas de antimoneno, mostrando como a combinação da interação com água, que envolve, como discutiremos, transferência de carga, com aplicação de pressão pode levar ao rompimento da estrutura 2D, em contraste com o que ocorre em outros nanomateriais, como o grafeno.

4.1.1 Função de distribuição radial g(r)

Um sólido é caracterizado estruturalmente pelos vetores de rede e pela base - enquanto os vetores definem a rede de Bravais, a base representa o conjunto de átomos que ocupam cada ponto da rede. Assim, no equilíbrio, ficam especificados os comprimentos das ligações químicas.

Na fase líquida, no entanto, há um movimento de difusão das moléculas que exige um outro tipo de caracterização estrutural, que passa a ser feita pelas funções de distribuição radial. De forma sucinta, essas funções descrevem a densidade em torno de uma dada partícula [10].

Mais especificamente, se a função de distribuição radial é chamada de g(r), e a densidade de partículas é ρ , então ρ g(r) representa a densidade média de partículas em r. Quando g(r) = 1, a densidade encontrada é a média do sistema. A figura 4.1 mostra uma representação da densidade de partículas bem como um exemplo da g(r).



Figura 4.1 Líquido (a) Estrutura d distribuição de vizinhos (b) Exemplo de função de distribuição radial, σ é o diâmetro de van der Waals. Adaptado de [10]

Assim, o número de partículas a uma distância r de um certo átomo é dado por:

$$n(r) = 4\pi\rho \int_0^r x^2 g(x) dx \tag{4.1}$$

A estrutura de picos que aparece na distribuição radial de um líquido dá informações sobre a organização do sistema. Cada pico é característico de uma camada de solvatação em torno de uma partícula, e a integral da função em torno daquele pico fornece o número de partículas naquela camada. A seguir, exemplificaremos esses conceitos tratando o caso da água a 300 K.

4.1.2 O caso da água

Como exemplo para ilustrar os conceitos descritos na seção anterior e para testar nossa metodologia de primeiros princípios, determinamos as funções de distribuição radial $g_{oo}(r)$, $g_{hh}(r)$ e $g_{oh}(r)$, para a água líquida a 300 K. Para isso, realizamos simulações de dinâmica molecular em um sistema composto por 54 moléculas de água em uma célula unitária de simetria hexagonal de dimensões 12,72 x 12,72 x 11,6 Å. O número de moléculas nesse volume representa a densidade da água em condições ambientes. Utilizamos o termostato de Nosé para gerar trajetórias no ensemble canônico, e um passo de 1 fs na integração das equações de movimento. O tempo total de simulação foi de 14,7 ps. A figura 4.2 apresenta a última configuração gerada na dinâmica.



Figura 4.2 Representação da geometria das moléculas de H₂O do último passo da dinâmica realizada.

As funções de distribuição radial $g_{oo}(\mathbf{r})$, $g_{hh}(\mathbf{r}) \in g_{oh}(\mathbf{r})$ que determinamos em nossa simulação são mostradas na figura 4.3(a)-(c), respectivamente. Para calculá-las, realizamos médias sobre as últimas 10000 configurações, perfazendo um total de 10,0 ps.



Figura 4.3 Funções de distribuição radial da H₂O entre (a) Oxigênios (b) Hidrogênios (c) Oxigênio e Hidrogênio

Os resultados apresentados estão em ótimo acordo com resultados experimentais [68, 69] e outros cálculos presentes na literatura [70, 71].

Que informações podem ser obtidas dessas funções? Um exemplo é dado pelas chamadas camadas de solvatação. A função $g_{oo}(r)$ apresenta máximos e mínimos, e a região em torno de cada um dos picos define as camadas de solvatação. A integral da função em torno de cada pico fornece o número de moléculas que fazem parte da respectiva camada de solvatação. Assim, a integral definida pela equação 4.1 até o primeiro mínimo da função $g_{oo}(r)$ é igual a 4,1, e esse número caracteriza a primeira camada de solvatação em torno de uma molécula qualquer do sistema.

4.1.3 Interação Grafeno + H₂O

Como exemplo do estudo da interação de água com nanoestruturas bidimensionais, usamos o caso do grafeno. A partir do grafeno relaxado em uma célula unitária 5x5 contendo 50 átomos e caracterizada por um parâmetro de rede de 12,46 Å, incluímos 81 moléculas de água. Condições de contorno periódicas foram impostas também na direção vertical (eixo z) a partir de um vetor de translação (0,0,c), com c = 11,0 Å.

As 81 moléculas de água nesse volume (descontando um volume de exclusão próximo ao grafeno) são consistentes com a densidade de água a 300 K. A dinâmica molecular a 300 K foi feita dentro do esquema de Nosé, com parâmetros semelhantes aos usados na simulação de água líquida apresentado na seção anterior, exceto pela massa de Nosé, que foi escolhida como 130.*d*0 Ry.fs². A dinâmica foi feita por 3500 passos (3,5 ps). Desses, os 1000 passos iniciais foram desconsiderados, e as médias usadas na determinação das funções de distribuição radial foram calculadas nos 2,5 ps restantes.

A figura 4.4(a) apresenta as distribuições radiais para C–H e C–O em linhas preta e vermelha, respectivamente. É interessante observar que a distância mínima C–O, isto é, o valor de *r* para o qual a curva g_{CO} deixa de ser nula, vale 2,95 Å e a distância mínima C–H vale 1,94 Å.



Figura 4.4 Função da Distribuição Radial do sistema Grafeno + H₂O (a) Sistema com parâmetro de rede de 12,45 Å e (b) com parâmetro de rede de 13,69 Å.

As moléculas de água que contribuem para g_{co} e g_{ch} nesses valores mínimos de r estão fazendo ligações de hidrogênio com a rede de elétrons π do grafeno. Uma configuração típica é mostrada na figura 4.5, obtida no *snapshot* corresponde a 1,27 ps.

Essa ligação de hidrogênio com a estrutura 2D é fundamental para definir algumas propriedades. De fato, a existência dessa interação faz a molécula ficar mais próxima do grafeno do que ficaria se existisse apenas uma interação do tipo van der Waals (tipicamente uma distância de 3,3 Å), e isso contribui para que haja transferência de carga do grafeno para a água.



Figura 4.5 Configuração dos átomos de H_2O em relação ao grafeno. As setas azuis indicam os átomos de hidrogênio mais próximos da rede do grafeno.

Uma dopagem tipo p do grafeno em presença da água é esperada e, de fato, uma análise da população de Mulliken para o *snapshot* da figura 4.5 indica uma transferência de 0,22 elétrons do grafeno para a água, o que significa uma dopagem de 1,64 cm⁻².

Analisamos também esse problema isto é, com uma parâmetro de rede 10% maior que o valor de equilíbrio ("a" variou de 12,45 Å para 13,69 Å). Refizemos a dinâmica molecular por 4006 passos (4,0 ps), eliminamos os primeiros 1000 passos e, calculamos as médias que resultaram nas curvas de distribuição radiais mostradas na figura 4.4(b). Os resultados foram essencialmente os mesmos, sem variações significativas para as distâncias mínimas C–O e C–H, e sem variações apreciáveis na transferência de carga.

A formação de ligações de hidrogênios com a rede de elétrons pi do grafeno é, na verdade, um fenômeno conhecido e importante na descrição desse tipo de sistema. S. Susuki e colaboradores [72], em um artigo de 1992 no periódico Science intitulado "*Benzene forms hydrogen bonds with water*" demonstraram o fenômeno com experimentos de espectroscopia e cálculos de química quântica para a interação do benzeno com moléculas isoladas de H₂O. Resultados experimentais e teóricos análogos para a interação da água líquida com benzeno e outras moléculas aromáticas também foram reportados [73], assim como para a interação de água líquida com grafeno [74].



Figura 4.6 Geometria do sistema Grafeno $-H_2O(a) P = 0$. (b) P = 5 GPa (c) P = 10 GPa.

O que ocorre no sistema acima sob efeito de força aplicada na direção vertical? Como a transferência de carga depende da distância grafeno + H₂O e, como a pressão tende a diminuir essa distância, espera-se um efeito maior na transferência de carga. Mas fica a questão se o grafeno resiste ou se rompe quando pressões da ordem, por exemplo, de 10 GPa são aplicadas sobre ele. Para verificar esses efeitos, a partir da última configuração gerada na dinâmica, realizamos uma relaxação estrutural completa, incluindo, portanto, relaxação nos vetores de rede, com o sistema submetido a diferentes valores de pressão uniaxial (ao longo da direção vertical).

As geometrias convergidas para valores de pressão de 5 GPa e 10 GPa são mostradas nas figuras 4.6 (b) e (c), respectivamente.

A análise de população de Mulliken indica transferências de 0,73 e 0,79 elétrons para a água por célula unitária, respectivamente, em ambos casos englobando 50 átomos de carbono. Isso equivale dopagens tipo p de 5,44 e 5,85 x 10^{-13} cm⁻², respectivamente também do grafeno para a água.

Quanto à pergunta sobre rompimento ou não do grafeno, não observamos o rompimento nas relaxações, isto é, o grafeno mantém a integridade de sua rede de ligações sp² mesmo quando submetido à pressão uniaxial, pelo menos até os 10 GPa considerados aqui.

4.1.4 O Caso do Antimoneno

Passamos agora à investigação da interação de camadas de antimoneno com água. A ideia é procurar, com base na aplicação da metodologia descrita e testada nas seções anteriores, por um fenômeno físico associado ao antimoneno que possa ser relacionado às medidas de microscopia que serão apresentadas no próximo capítulo. Assim, nosso estudo baseia-se, como antes, em simulações de dinâmica molecular combinadas com cálculos de relaxação estrutural e mapeamento de estados eletrônicos e transferência de carga.

Nessa simulação de MD, construímos uma célula unitária a partir de uma camada de Sb previamente otimizada e formada por 18 átomos de Sb. A rede *honeycomb* resultante foi caracterizada com vetores $a_1 = a(\sqrt{(3)}/2, -0.5, 0)$ e $a_2 = a$ (0,1,0), com a = 12,72 Å. Sobre ela, acrescentamos, de forma aleatória, 54 moléculas de H₂O. No total a célula é composta por 180 átomos. Condições periódicas de contorno foram impostas também na direção *z*, definindo um terceiro vetor $a_3 = (0,0,c)$, com c = 19,0 Å. A simulação foi conduzida a 300 K e por um tempo total de 7500 passos (7,5 ps). Como antes, foi usado um passo de 1 fs na integração das equações de movimento.4.7.



Figura 4.7 Geometria do sistema Sb $-H_2O$ sob diferentes pressões. (a) P = 0 (b) P = 3 GPa (c) P = 5 GPa.

Em uma primeira análise, estudamos, a partir das configurações geradas na dinâmica, as funções de distribuição radial entre os pares Sb–O e Sb–H. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 4.8. Os primeiros 2500 passos foram desconsiderados para as médias, que foram então feitas sobre 5000 iterações, perfazendo 5.0 ps. Para a determinação das funções, lembramos que a camada de Sb é corrugada, como se fosse formada por dois planos de Sb (chamaremos esses planos de plano superior e plano inferior). Como também aplicamos condições periódicas de contorno na direção vertical (perpendicular à camada), avaliamos as distâncias Sb–O e Sb–H usando átomos de Sb do plano superior e todas as moléculas de água localizadas acima desse plano e átomos de Sb do plano inferior e todas as moléculas de água localizadas abaixo desse plano.



Figura 4.8 Funções de distribuição radial para o sistema antimoneno-água. As linhas vermelha e preta representam as funções $g_{SbO}(\mathbf{r}) \in g_{SbH}(\mathbf{r})$, respectivamente.

Na figura, fica claro que a menor distância Sb-O que leva a um g_{SbO} não nulo é 2,80 Å, ao passo que para a interação Sb-H essa distância cai para 2,16 Å, o que indica que a molécula de água mais próxima da camada de Sb tem pelo menos um H direcionado para a camada. O *snapshot* mostrado na Figura 4.9, no último passo executado (7,8 ps), mostra exatamente uma configuração desse tipo. No entanto, por volta da distância característica de van der Waals (3,35 Å), nota-se uma subida abrupta de ambas curvas e um cruzamento claro entre elas, com g_{Sb-O} tornando-se maior que g_{Sb-H} . Essas características indicam que poucas moléculas aproximamse muito da camada, formando pontes de hidrogênio, e que, próximo a 3,3 Å, as moléculas de água tendem a ficar paralelas à camada ou com ligações O-H direcionadas para cima.



Figura 4.9 Geometria do ultimo passo da dinâmica de Sb-H₂O realizado.

A transferência de carga é menor que no caso do grafeno, isto é, há uma dopagem tipo p menor: após a relaxação de geometria feita a partir da última configuração obtida na dinâmica (a mesma configuração mostrada na figura anterior, figura 4.9), determinamos, via análise de população de Mulliken, uma transferência de 0,24 elétrons por célula unitária (composta por 18 átomos de Sb), o que equivale a uma dopagem de 1,84 x 10^{-13} cm⁻².

4.1.4.1 Efeito da Pressão

No caso do grafeno/água, observamos uma aumento da dopagem com pressão, sem que houvesse, contudo, rompimento do grafeno. Para o antimoneno, um comportamento bem distinto foi observado. Para caracterizá-lo, realizamos relaxações estruturais a partir da última configuração da dinâmica, submetendo o sistema a pressões uniaxiais, com força aplicada na direção *z*. Fizemos cálculos com 3 5, e 10 GPa.

Para P = 3 GPa, o antimoneno manteve sua integridade; como esperado, houve um aumento, ainda que pequeno, da transferência de carga, que passou para 2, $13x10^{-13}$ elétrons. As geometrias relaxadas a partir do último passo da dinâmica a P=0, mostrada como referência, e em P=3*GPa* são mostradas nas figuras 4.7(a) e (b), respectivamente. Contudo, aumentando a pressão, notamos um comportamento bem distinto do caso do grafeno: houve rompimento de ligações no antimoneno já para P = 5 GPa, como mostrado na figura 4.7c.

Esse rompimento coincide com um aumento acentuado da transferência de carga, que chega a ficar mais de três vezes maior, refletindo o fato de que algumas moléculas de água aproximamse muito do sistema (distâncias tão pequenas quanto 2.6 Å são observadas durante a relaxação). Assim, chegamos neste ponto a um fenômeno novo que pode ser detectado experimentalmente, particularmente em medidas envolvendo microscopia de força atômica e/ou força elétrica. De maneira geral, ele pode ser apresentado da seguinte forma: diferentemente de outros sistemas 2D, como o grafeno, o antimoneno pode se rasgar (romper) em experimentos em que, de alguma forma, ele fique dopado - isso pode acontecer por intermédio de moléculas adsorvidas, e com a transferência de carga controlada pela pressão exercida sobre a amostra.

De forma interessante, esse resultado pode se relacionar com outro fenômeno previsto teoricamente em um trabalho recente [41], no qual os autores mostraram que a funcionalização de bicamadas de Sb pode levar a rompimento de ligações planares e a novas ligações intercamadas, gerando nanofitas de Sb com bordas ordenadas e quimicamente saturadas. Nesse caso, a dopagem acontece via a interação covalente entre átomos de Sb e átomos de oxigênio de grupos químicos -OH usados na funcionalização da bicamada.

Na próxima seção, apresentaremos análises experimentais do efeito da pressão, utilizando a Microscopia de Varredura por Sonda, em nanocamadas de Sb mecanicamente esfoliadas, e procuraremos relacionar os resultados com as previsões aqui discutidas.

4.2 **Resultados Experimentais**

4.2.1 Preparação das amostras

O β -Sb é adquirido em forma de esferas. Para facilitar o processo de esfoliação, essas esferas foram trituradas se transformando em um pó fino para esfoliação. As amostras de β -Sb, da Sigma Aldrich (452343), foram preparadas pelo método de esfoliação mecânica do *bulk* em substrato de silício dopado, coberto por uma camada de 300 nm de óxido de silício crescido termicamente.

4.2.2 Limpeza do substrato

Inicialmente o substrato foi clivado e passou por um processo de limpeza lavado em acetona, álcool isopropílico e em água deionizada, necessariamente nessa ordem. O silício então é imerso e colocado sob a agitação em um ultrassom para cada solução por um tempo de 5 minutos. Ao final desse processo, os substratos são secos com gás nitrogênio e armazenados em local seco e limpo.

4.2.3 Esfoliação Mecânica

Após os processos apresentados, o Sb é depositado em uma fita presa à uma superfície como mostrado na parte (a) da Figura 4.10. Esse é o material é esfoliado com o auxílio de outro pedaço de fita (figura 4.10b).



Figura 4.10 (a) Deposição de Sb na fita adesiva. (b) Processo de esfoliação.

Após esfoliado, o material é transferido para o substrato. Esse procedimento de esfoliação por fita adesiva segue o método proposto por Novoselov para esfoliação do grafeno em 2004

[12, 43, 75]. O tempo de esfoliação e transferência para o substrato é um fator importante a ser considerado para o processo, pois o Sb possui uma forte interação entre as camadas, o que sugere uma dificuldade de esfoliação. Esse tempo ainda não possui uma determinação na literatura, porém, imagens fornecidas pelo microscópio ótico permitem analisar a qualidade das amostras produzidas.

4.2.4 Caracterização óptica

Os testes iniciais mostraram, no microscópio ótico, que as amostras apresentavam flocos principalmente nas bordas, mais escuros, indicando que ainda estavam mais altos e pouco esfoliados. Amostras preparadas utilizando a fita *Blue Tape* levaram a progressos em relação a diminuição da quantidade de cola transferida para o substrato, e foi possível obter flocos mais baixos.

A esfoliação foi feita em cerca de 2 minutos cada vez, e para a transferência gastou-se aproximadamente 10 minutos na remoção da fita de cima do substrato. A figura 4.11 mostra imagens no aumento de 40x de duas amostras que passaram, cada uma, por um processo de 5 esfoliações mecânicas com diferentes fitas antes da transferência para o substrato.



Figura 4.11 Imagens de Microscopia Óptica onde as setas indicam regiões com flocos. (a) Flocos de β -Sb esfoliados com a fita *Scotch Tape* e (b) Esfoliado com a Fita *Blue Tape*. A barra de escala é de 100 μ m em cada imagem.

Como se pode notar na imagem acima, a utilização da fita *Scotch Tape* resultou em flocos mais espessos e maior concentração de cola (indicado pela coloração esverdeada na figura 4.11a). Em função disso, continuamos a fabricação de novas amostras com a fita *Blue Tape*, por ela fornecer flocos mais baixos e limpos (livre de cola). As imagens de microscopia óptica indicaram bons resultados na busca do antimoneno. Esse resultado motivou a continuação do uso dessa fita nas esfoliações mecânicas das amostras seguintes.

4.2.5 Caracterização morfológica

O primeiro passo para caracterização das amostras foi o treinamento de operação do equipamento de Microscopia de Varredura por Sonda. Neste trabalho, foi utilizado um microscópio XE7 SPM da *Park Instruments*, localizado no NanoLab, coordenado pelo professor Fernando G. Araújo, no Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFOP. Outros experimentos foram feitos utilizando um microscópio *Nanoscope MultiMode SPM*, da *Bruker* (localizado no Laboratório de Nanoscopia, coordenado pelo professor Bernardo Neves, no Departamento de Física da UFMG).

Sondas de silício dopadas, com constante de mola nominal k ~ 5 N/m, raio R ~ 15 nm e frequência de ressonância $\omega_0 \sim 250$ kHz, foram empregadas para caracterização morfológica das amostras. Para medidas elétricas (EFM), utilizamos sondas de silício dopadas (PPP- EFM) com constante k ~ 5 N/m, raio R ~ 15 nm e frequência de ressonância $\omega_0 \sim 70$ kHz.

A figura 4.12mostra uma imagem de topografia com flocos de alturas diferentes. Quanto mais altos os flocos mais azulados aparecem na imagem.





Embora o substrato esteja relativamente livre de cola, os flocos ainda estavam lateralmente pequenos e altos (acima de 10 nm). Novas esfoliações foram feitas na busca de flocos mais baixos. A figura 4.13 mostra imagens de AFM de outras amostras.



Figura 4.13 (a-b) Imagem de topografia feita por Microscopia de Força Atômica (AFM) mostrando flocos de β -Sb esfoliados mecanicamente. A barra de escala em ambas as imagens é 500 nm. A escala em z também é a mesma nas duas imagens.

Nessas amostras conseguimos os flocos mais baixos, mas ainda lateralmente pequenos. Na literatura é relatado que o antimoneno de poucas camadas é difícil de ser encontrado com grandes áreas superficiais através de esfoliação mecânica [3, 76]. Outros processos de esfoliação, como por fase líquida, também indicam tal característica [65, 77]. Outro fator interessante foi o formato arredondado de alguns flocos, como podemos observar na figura 4.13 b, também relatado na literatura [32].

4.2.5.1 Caracterização por Espectroscopia Raman

A caracterização por Espectroscopia Raman foi realizada pela Dra. Ana Carolina Brito, pósdoc no Departamento de Física da UFMG, em um sistema de imageamento confocal Raman modelo WITec Alpha 300RA (*Oxford Instruments*), localizado no Laboratório de Caracterização e Processamento da Nanomateriais da UFMG (LCPNano – UFMG). As medidas foram executadas em uma linha de laser centrada em $\lambda = 532$ nm e lente objetiva de 100X de aumento (abertura numérica, N/A = 0.9). Utilizando uma grade de difração de 600 linhas/mm, os espectros foram obtidos com um tempo de aquisição de 30 s e tomando uma média de 10 espectros por medida, para uma potência aplicada de 5 mW.

A figura 4.14 mostra o floco em questão e a medida efetuada. Na Figura 4.14a, temos a imagem de AFM de uma região contendo alguns flocos de Sb. Em (b), temos um espectro feito na região indicada pela seta em (a). O pico mostrado (A_{1g}) representa a vibração dos átomos de Sb fora do plano como mostrado em (b). Essa medida de espectroscopia Raman foi importante para confirmar a espécie dos flocos obtidos.

Cálculos preveem que os picos de frequências da monocamada de β -antimoneno estão em 150 e 195 cm⁻¹ [5]. Os picos característicos do espectro Raman do antimoneno tendem a



Figura 4.14 Análise por espectroscopia Raman. (a)Imagem de topografia de um floco de Sb. (b) Espectro Raman obtido do da região indicada pela seta em (a).

deslocar em função da espessura [5, 32]; quanto menor a espessura, maior o deslocamento. De acordo com a tendência *blueshift* do espectro do antimoneno encontrada na literatura [5, 32, 77], essas mudanças são provavelmente atribuídas a variações da constante de rede quando o número de camadas diminui, ou devido a interações entre camadas [5]. Diante disso, confirmarmos que composição desses flocos é realmente antimônio e não cola proviniente da fita adesiva.

4.2.6 Caracterização Elétrica

Uma vez que o processo de esfoliação se mostrou eficaz para obtenção de flocos de antimônio mais baixos, realizamos a caracterização elétrica. A figura 4.15 mostra resultados obtidos para medidas de EFM de um floco.

Foram realizadas medidas de EFM em outros flocos da mesma amostra bem como em flocos contidos em outras amostras. Independente da espessura do floco, a polarização manteve o comportamento descritos pela equação 3.9 para a EFM mostrada abaixo, onde $\Delta \phi$, varia com o quadrado da tensão.



Figura 4.15 Medidas de EFM. (a) Imagem AFM de flocos de Sb em SiOx. (b) Imagem de EFM do mesmo floco com $V_{EFM} = 0$ V, (c) EFM com $V_{EFM} = -8$ V, (d) EFM com $V_{EFM} = 8$ V, z = 50 nm. A barra de escala em z é a mesma em todas as imagens de EFM.

$$\Delta \omega = -\frac{\omega_0}{2k} \left[\frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\frac{\partial C}{\partial z}}{z^2} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \right]$$

Os gráficos da polarização de flocos do antimoneno de diferentes espessuras são mostrados na figura 4.16.

4.2.7 Manipulação eletromecânica das amostras

Outra série de experimentos que foi iniciada envolve a manipulação das amostras através da aplicação de força e tensão utilizando a ponta do SPM. As medidas foram realizadas em umidade ambiente ou em atmosfera de nitrogênio utilizando-se uma câmara de controle de umidade. Os experimentos foram realizados utilizando um SPM da *Park* e outro da *Bruker* (*Nanoscope V - Bruker Instruments*).



Figura 4.16 Medidas de polarização de flocos de Sb mecanicamente esfoliados. (a) 4 nm de espessura. (b) 9 nm de espessura. (c) 15 nm de espessura. Lift = 50 nm.

Sondas de silício dopadas com constante de mola nominal k ~ 5 N/m, raio R ~ 15 nm e frequência de ressonância $\omega_0 \sim 70$ kHz foram empregadas para caracterização elétrica das amostras. Estimativas mais precisas de k e R foram feitas com base no método de Sader e via imagens de padrões de calibração [21].

4.2.7.1 Efeito da pressão

Inicialmente, foram realizados experimentos no modo *Peak Force* a fim de pressionar o material e averiguar as interações. Primeiramente, fizemos uma imagem de AFM para obter a topografia do floco. Em seguida, aplicamos uma força de 150 nN em uma pequena região do floco na parte superior. A figura seguinte 4.17 ilustra esse teste.



Figura 4.17 Floco de Sb. (a) Antes (b) Depois de aplicar 150 nN na área demarcada do floco. A barra de escala é $3 \mu m$ em cada imagem. A escala em z é a mesma para ambas.

De acordo com que pode se observar nas imagens, em função da força aplicada pela ponta é possível promover uma "esfoliação local e controlada"na região. A princípio, o floco tinha altura de aproximadamente 15 nm e, após ser pressionado em uma região, ocorreu um processo de esfoliação através da ponta da sonda que subtraiu camadas, formando uma com h = 9.5 nm, e outra mais baixa com altura da ordem de 5 nm.

Assim, é possível observar que o floco quebra em degraus bem específicos. Mais estudos a respeito desse resultado estão previstos para serem realizados, a fim de saber se, de fato, é possível ter um controle de redução de camadas de acordo com a força aplicada.

4.2.7.2 Efeito da pressão + Campo elétrico

Outro experimento consistiu em tentar manipular o material utilizando a espectroscopia de força a fim de se obter furos em um floco de Sb.

Em um primeiro momento, aplicamos uma força de 241 nN com a ponta da sonda, como mostrado no círculo da Figura 4.18a na parte superior. A figura 4.18a, na parte inferior, mostra uma tentativa de furar novamente com a mesma força, porém, aplicando simultaneamente um campo elétrico entre a sonda e a amostra. De modo geral, maiores modificações ocorreram com a aplicação simultânea de força e tensão.

Diante disso, realizamos novos testes, aplicando agora forças menores, além de um campo elétrico entre a ponta e a amostra. A Figura 4.18b mostra esse teste com os respectivos valores de forças aplicadas. Observamos inicialmente que, para uma dada força, a presença de campo parece favorecer o processo de identação no material.



Figura 4.18 Furos no floco de antimônio feitos com forças variadas. Os furos são indicados pelos círculos (a) Imagem Superior: Aplicação de 241 nN sem campo elétrico. Inferior: Aplicação da mesma força com campo elétrico. (b) Aplicação de diversas forças com campo elétrico e tensão de -6V. A identificação das forças está na imagem.

4.2.7.3 Injeção de carga

Outro estudo envolvendo o campo elétrico foi realizado afim de realizar a injeção de carga no material. O processo é realizado em atmosfera controlada e dividido em duas partes. Na primeira, utiliza-se a espectroscopia de força para controlar a força/pressão exercida pela ponta sobre a amostra, como mostra a figura 4.19a.

Em seguida, é realizado uma medida de EFM a fim de se obter a imagem do floco e para medir a quantidade de carga injetada. A parte b da figura 4.19 mostra o resultado obtido. A quantidade de carga injetada varia com a força compressiva aplicada pela ponta, aumentando em resposta ao aumento da força.



Figura 4.19 Injeção de carga. (a) Esquema da montagem experimental onde a ponta condutora do SPM é usada para aplicar uma força controlada durante a injeção de carga. Adaptado de [11]. (b) Medida da quantidade de carga injetada em função da força compressiva para *Few layers* de Sb. $V_i n j = -6 V$

As cargas extras no floco de Sb induzem cargas imagem de sinal oposto na ponta de EFM durante a segunda varredura (veja detalhes no Capítulo 3), gerando uma interação atrativa pontaamostra a qual desloca a frequência de oscilação da alavanca para valores mais baixos [6, 7, 21]. Essa resposta, medida nas imagens de EFM ($\Delta \omega$), pode ser diretamente correlacionada com a quantidade de carga injetada [7].

De acordo com que se observa na figura 4.19b, o aumento da força compressiva favorece a injeção de maiores quantidades de carga no material. Outro fator a ser apontado é que, com a diminuição da espessura do floco, também há aumento da carga injetada. Observando a figura 4.19b, nota-se que em 250 nN a carga injetada é aproximadamente 3 vezes maior no floco de espessura de 9 nm em relação ao floco de espessura de 15 nm. Cálculos envolvendo o efeito da pressão em camadas de Sb estão sendo realizados de modo semelhante a trabalhos descritos na nas referências [11] e [26].

Ademais, o processo de injeção de carga em um floco de Sb com poucas camadas gerou furos nos locais testados. A figura 4.20a mostra a topografia de um floco de 4 nm no qual foi injetada carga na região indicada pelo circulo. A força compressiva aplicada pela ponta foi de 65 nN, e a tensão de injeção de carga de -8 V aplicada na ponta. A injeção de carga foi efetuada no antimônio tocando controladamente uma dada região do floco com a ponta de EFM por um tempo de contato constante t= 1 ms[21].

Nota-se que há uma maior concentração de carga (sinal mais escuro apresentado na figura



Figura 4.20 (a) Imagem topográfica de uma fita de Sb em SiOx. (b) Imagem de EFM da mesma fita após a injeção de carga. A injeção foi feita na região demarcada pelo círculo pontilhado em (a).

4.20) onde a ponta tocou o floco. Por se tratar de um material semicondutor, ocorre um espalhamento das cargas por toda área do floco [11]. Além disso, em materiais 2D é possível fazer furos, geralmente quando suspensos, utilizando a ponta do SPM [23]. Entretanto, são necessárias forças mais altas, da ordem de alguma centenas de nanonewtons e, em alguns casos, micronewtons. Aparentemente, o antimônio de poucas camadas pode ser manipulado com forças relativamente baixas (menores que 100 nN) e, além de furos, é possível cortar o floco aplicando um campo elétrico. Possivelmente, o alto campo elétrico enfraquece a interação do floco com o substrato e a varredura com a ponta provoca a remoção do material.

4.2.8 Testes de Aquecimento

Em condições ambientes, as moléculas de água cobrem toda a amostra. A quantidade de água pode ser diminuída aquecendo a amostra em mais de 100 °C em uma atmosfera controlada e seca [11]. A fim de verificar a influência da água na superfície da amostra, foi realizado uma série de experimentos em diferentes temperaturas para posteriormente realizar injeção de carga. Os experimentos de aquecimento *in situ* da amostra, foram realizados em ambiente de nitrogênio com controle de umidade com o intuito de entender o efeito da água nas propriedades do material em escala nanométrica.

O floco analisado pela espectroscopia Raman e mostrado na Figura 4.14a foi submetido a diversas temperaturas e analisado com teste de AFM. Inicialmente, fez-se uma varredura em temperatura ambiente, e em seguida elevamos a temperatura para 50°C, 70 °C e 100 °C. A figura 4.21 mostra a topografia desse floco após o aquecimento nas respectivas temperaturas.



Figura 4.21 Teste de aquecimento de um floco de Sb. (a)AFM em $T_{ambiente} = 23 \text{ °C}$ (b) T = 50 °C (c) T = 70 °C (d) T = 100 °C. A barra de escala é 1 μ m em cada imagem bem como a escala em z é a mesma para todas.

Ao contrário do que foi observado no grafeno [11] e para o nitreto de boro hexagonal [26], houve uma degradação do material. Essas modificações impossibilitaram experimentos de injeção de carga serem executados posteriormente. O fato curioso é que esperávamos apenas remover a água da superfície dos flocos com temperaturas abaixo de 100 °C, mas o material foi danificado. Outro fator a ser apontado é o fato do antimônio pertencer à família do nitrogênio (família VA ou grupo 15), o que facilita a ligação entre o N e o Sb, o que pode ocasionar essa quebra nas camadas mais superficiais [22].

Mais experimentos, bem como sistematização destes dados, são previstos como perspectivas desse trabalho, além de cálculos por DFT para entender o papel da temperatura nesses flocos. Contudo, cabe ressaltar que esse efeito pode ser um obstáculo para utilização do Sb em dispositivos que atuam em altas temperaturas.

Considerações Finais e Perspectivas

Neste trabalho foram estudadas nanocamadas de antimônio obtidas pelo método de esfoliação mecânica. As amostras foram preparadas, caracterizadas por Microscopia Óptica, Espectroscopia Raman e diversas técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda. Observou-se que, no processo de esfoliação, a remoção da fita do substrato, feita de forma lenta, levou a obtenção de flocos com espessuras da ordem de 3 ou 4 nanômetros.

Medidas de Microscopia de Força Elétrica mostraram que o antimônio apresenta um comportamento esperado de polarização. Experimentos de injeção de carga mostram que é possível carregar o material utilizando a ponta do SPM.

Um resultado interessante foi que diversos experimentos mostram que é possível romper a estrutura do Sb, seja por injeção de carga (furar o floco com forças relativamente baixas), seja por aplicação simultânea de campo elétrico e força (cortes nos flocos pela simples varredura com a ponta) e ainda aquecendo a amostras, observamos a degradação do material que precisa ser melhor entendida.

Teoricamente, vimos que o Sb transfere carga para a água, processo que é intensificado quando submetido a pressão, e a monocamada de antimônio acaba por se romper. Comparado ao grafeno, esse resultado mostra que o Sb é um material menos resistente quando há interações com outras moléculas envolvidas, particularmente no caso em que haja transferência de carga da camada para o meio. Uma perspectiva é que novos estudos teóricos sobre a interação do campo elétrico com o Sb sejam realizados para melhor entender as propriedades elétricas e mecânicas de nanoestruturas de antimônio.

De modo geral, o campo elétrico, a pressão e o aumento de temperatura causam deformações neste material. Como perspectiva, pretendemos realizar novos cálculos *ab-initio* sobre a interação do Sb com o campo elétrico, sobre a influência do aquecimento, entre outros fatores que possam nos fornecer dados para sistematização da ocorrência dessas deformações. Experimentalmente, testes de aquecimento em ambiente com argônio e novos testes com campo elétrico são pretendidos para determinação dessas propriedades.

Bibliografia

- [1] Marcos Alves dos Santos et al. Desenvolvimento de uma ferramenta analítica para purificação de dispersões de materiais bidimensionais (2d). 2020.
- [2] WL Scopel, FAL SOUZA, JLG ALFONSO, EC Passamani, A CANAL NETO, and RG AMORIM. Estudo teórico de heteroestruturas baseadas em materiais bidimensionais.
- [3] Pablo Ares, Juan José Palacios, Gonzalo Abellán, Julio Gómez-Herrero, and Félix Zamora. Recent progress on antimonene: a new bidimensional material. *Advanced Materials*, 30(2):1703771, 2018.
- [4] Shengli Zhang, Zhong Yan, Yafei Li, Zhongfang Chen, and Haibo Zeng. Atomically thin arsenene and antimonene: Semimetal–semiconductor and indirect–direct band-gap transitions. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(10):3112–3115, 2015.
- [5] Jianping Ji, Xiufeng Song, Jizi Liu, Zhong Yan, Chengxue Huo, Shengli Zhang, Meng Su, Lei Liao, Wenhui Wang, Zhenhua Ni, et al. Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der waals epitaxy. *Nature communications*, 7(1):1–9, 2016.
- [6] Victor L Mironov. Fundamentals of scanning probe microscopy. *Nizhniy Novgorod*, page 5, 2004.
- [7] Ana Paula Moreira Barboza. Propriedades Eletromecânicas de Nanoestruturas por Microscopia de Varredura por Sonda. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Estado de Minas Gerais Brasil, Março 2012. Tese apresentada para a Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.
- [8] Gustavo Arrighi Ferrari. Estudo opto-mecânico de membranas suspensas de grafeno em uma plataforma microfluída. 2018.
- [9] Mariana de Castro Prado. Utilização de ácidos fosfônicos para decoração e crescimento de nanoestruturas. 2013.
- [10] David Chandler. Introduction to modern statistical. *Mechanics. Oxford University Press, Oxford, UK*, 5:449, 1987.

BIBLIOGRAFIA

- [11] Ana PM Barboza, Marcos HD Guimaraes, Daniel VP Massote, Leonardo C Campos, Newton M Barbosa Neto, Luiz G Cancado, Rodrigo G Lacerda, Helio Chacham, Mario SC Mazzoni, and Bernardo RA Neves. Room-temperature compression-induced diamondization of few-layer graphene. *Advanced Materials*, 23(27):3014–3017, 2011.
- [12] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*, pages 11–19. World Scientific, 2010.
- [13] Marcelo Fernandes et al. Propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais de materiais 2d nano-estruturados. 2014.
- [14] Baojie Feng, Jin Zhang, Qing Zhong, Wenbin Li, Shuai Li, Hui Li, Peng Cheng, Sheng Meng, Lan Chen, and Kehui Wu. Experimental realization of two-dimensional boron sheets. *Nature chemistry*, 8(6):563–568, 2016.
- [15] Shengli Zhang, Wenhan Zhou, Yandong Ma, Jianping Ji, Bo Cai, Shengyuan A Yang, Zhen Zhu, Zhongfang Chen, and Haibo Zeng. Antimonene oxides: emerging tunable direct bandgap semiconductor and novel topological insulator. *Nano letters*, 17(6):3434– 3440, 2017.
- [16] Qing Tang and Zhen Zhou. Graphene-analogous low-dimensional materials. Progress in materials science, 58(8):1244–1315, 2013.
- [17] Pere Miró, Martha Audiffred, and Thomas Heine. An atlas of two-dimensional materials. *Chemical Society Reviews*, 43(18):6537–6554, 2014.
- [18] Zhengyang Cai, Bilu Liu, Xiaolong Zou, and Hui-Ming Cheng. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures. *Chemical reviews*, 118(13):6091–6133, 2018.
- [19] Jorge Eduardo Langsch and Carlos César Peiter. Pesquisa e definição de um estudo experimental em nanociência e nanotecnologia nos principais centros de pesquisa e definição de um estudo experimental em àrea a ser definida. 2010.
- [20] L Souza and M Câmara. Políticas públicas e sistemas nacionais de inovação em nanotecnologia: Evidências empíricas nos paises selecionados. XII SemeAD, University of São Paulo, São Paulo, 2009.
- [21] A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, and B. R. A. Neves. Deformation induced semiconductormetal transition in single wall carbon nanotubes probed by electric force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 100:256804, Jun 2008.

- [22] Guilan Fan, Wence Xu, Jinhan Li, Youxuan Ni, Meng Yu, Fangming Liu, and Fangyi Cheng. Enhancing electrocatalytic nitrogen reduction on few-layer antimonene in an aqueous potassium sulfate electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(32):13629– 13639, 2022.
- [23] Changhong Cao, Yu Sun, and Tobin Filleter. Characterizing mechanical behavior of atomically thin films: A review. *Journal of Materials Research*, 29(3):338–347, 2014.
- [24] Yierpan Aierken, Deniz Çakır, Cem Sevik, and Francois M Peeters. Thermal properties of black and blue phosphorenes from a first-principles quasiharmonic approach. *Physical Review B*, 92(8):081408, 2015.
- [25] Wen Xu, Liyan Zhu, Yongqing Cai, Gang Zhang, and Baowen Li. Direction dependent thermal conductivity of monolayer phosphorene: Parameterization of stillinger-weber potential and molecular dynamics study. *Journal of Applied Physics*, 117(21):214308, 2015.
- [26] Ana PM Barboza, Matheus JS Matos, Helio Chacham, Ronaldo JC Batista, Alan B de Oliveira, Mario SC Mazzoni, and Bernardo RA Neves. Compression-induced modification of boron nitride layers: a conductive two-dimensional bn compound. *Acs Nano*, 12(6):5866– 5872, 2018.
- [27] Chaoliang Tan, Peng Yu, Yanling Hu, Junze Chen, Ying Huang, Yongqing Cai, Zhimin Luo, Bing Li, Qipeng Lu, Lianhui Wang, et al. High-yield exfoliation of ultrathin two-dimensional ternary chalcogenide nanosheets for highly sensitive and selective fluores-cence dna sensors. *Journal of the American Chemical Society*, 137(32):10430–10436, 2015.
- [28] Yu Wu, Bowen Hou, Congcong Ma, Jiang Cao, Ying Chen, Zixuan Lu, Haodong Mei, Hezhu Shao, Yuanfeng Xu, Heyuan Zhu, et al. Thermoelectric performance of 2d materials: the band-convergence strategy and strong intervalley scatterings. *Materials Horizons*, 8(4):1253–1263, 2021.
- [29] Gaoxue Wang, Ravindra Pandey, and Shashi P Karna. Atomically thin group v elemental films: theoretical investigations of antimonene allotropes. ACS applied materials & interfaces, 7(21):11490–11496, 2015.
- [30] Pablo Ares, Fernando Aguilar-Galindo, David Rodríguez-San-Miguel, Diego A Aldave, Sergio Díaz-Tendero, Manuel Alcamí, Fernando Martín, Julio Gómez-Herrero, and Félix Zamora. Mechanical isolation of highly stable antimonene under ambient conditions. *Advanced Materials*, 28(30):6332–6336, 2016.

- [31] Wanzhen Lin, Yaping Lian, Guang Zeng, Yanyan Chen, Zhenhai Wen, and Huanghao Yang. A fast synthetic strategy for high-quality atomically thin antimonene with ultrahigh sonication power. *Nano Research*, 11(11):5968–5977, 2018.
- [32] Qingshi Meng, Fanze Meng, Yin Yu, Joherul Alam, Sensen Han, Shuo Chen, and Jun Ma. Preparation of antimonene nanosheets and their thermoelectric nanocomposites. *Composites Communications*, 28:100968, 2021.
- [33] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [34] Paul AM Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge University Press, 1930.
- [35] CF von Weizsäcker. Zur theorie der kernmassen. Zeitschrift für Physik, 96(7):431–458, 1935.
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864– B871, Nov 1964.
- [37] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [38] Elliott H Lieb. Density functionals for coulomb systems. In *Inequalities*, pages 269–303. Springer, 2002.
- [39] N. S. Szabo A., Ostlund. Introduction to advanced electronic structure theory. *Modern Quantum Chemistry*, 3(1):460, 1996. Dover Publications.
- [40] Ramon Gabriel Teixeira Rosa. The hartree-fock method, October, 2015.
- [41] Rogério Custodio. Uma forma simplificada de deduzir as equações de hartree e hartreefock. *Química Nova*, 38:995–1001, 2015.
- [42] Philip L Taylor, Philip Liddon Taylor, Olle Heinonen, et al. *A quantum approach to condensed matter physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [43] Rodrigo Yoshikawa Oeiras. Monovacâncias em grafite por cálculos de primeiros princípios. 2007.

- [44] Javier Junquera. Atomic orbitals of finite range as basis sets. https://personales.unican.es/junqueraj/JavierJunquera_files/Metodos/Theory-session, October, 2015.
- [45] Arthur Domingos Mesquita de Morais and Subenia Karine de Medeiros. Análise das propriedades estruturais e elásticas do composto al2tio5 utilizando cálculos de primeiros princípios. *Revista Eletrônica de Engenharia Elétrica e Engenharia Mecânica*, 1(1):213– 222, 2019.
- [46] Sigeru Huzinaga. Basis sets for molecular calculations. *Computer physics reports*, 2(6):281–339, 1985.
- [47] Fabiano Corsetti. The orbital minimization method for electronic structure calculations with finite-range atomic basis sets. *Computer Physics Communications*, 185(3):873–883, 2014.
- [48] Eduardo Anglada, José M Soler, Javier Junquera, and Emilio Artacho. Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, 66(20):205101, 2002.
- [49] Javier Junquera, Óscar Paz, Daniel Sánchez-Portal, and Emilio Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, 64(23):235111, 2001.
- [50] Emilio Artacho, Daniel Sánchez-Portal, Pablo Ordejón, Alberto Garcia, and José M Soler. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *physica status solidi* (b), 215(1):809–817, 1999.
- [51] Adriana Mieco Namba, Vinícius Barreto da Silva, and CHTP Da Silva. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. *Eclética Química*, 33:13–24, 2008.
- [52] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [53] Hans C Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of chemical physics*, 72(4):2384–2393, 1980.
- [54] Michele Parrinello and Aneesur Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, 52(12):7182–7190, 1981.
- [55] Shuichi Nosé and ML Klein. Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. *Molecular Physics*, 50(5):1055–1076, 1983.

- [56] Michele Parrinello and Aneesur Rahman. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study. *Physical review letters*, 45(14):1196, 1980.
- [57] DM Heyes. Molecular dynamics at constant pressure and temperature. *Chemical physics*, 82(3):285–301, 1983.
- [58] William G Hoover, Anthony JC Ladd, and Bill Moran. High-strain-rate plastic flow studied via nonequilibrium molecular dynamics. *Physical Review Letters*, 48(26):1818, 1982.
- [59] Shuichi Nosé and Michael L Klein. A study of solid and liquid carbon tetrafluoride using the constant pressure molecular dynamics technique. *The Journal of Chemical Physics*, 78(11):6928–6939, 1983.
- [60] Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Ch Gerber, and Edmund Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical review letters*, 49(1):57, 1982.
- [61] Bernardo Ruegger Almeida Neves, José Mário Carneiro Vilela, and Margareth Spangler Andrade. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. *Cerâmica*, 44:212–219, 1998.
- [62] Gerd Binnig, Calvin F Quate, and Ch Gerber. Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9):930, 1986.
- [63] BS Kademani, VL Kalyane, and AB Kademani. Scientometric portrait of nobel laureate dr. cv raman. *Indian Journal of Information, Library and Society*, 7(3-4):215–249, 1994.
- [64] Tuan Thien Tran. Synthesis of Germanium-Tin Alloys by Ion Implantation and Pulsed Laser Melting: Towards a Group IV Direct Band Gap Semiconductor. PhD thesis, The Australian National University (Australia), 2017.
- [65] Carlos Gibaja, David Rodriguez-San-Miguel, Pablo Ares, Julio Gómez-Herrero, Maria Varela, Roland Gillen, Janina Maultzsch, Frank Hauke, Andreas Hirsch, Gonzalo Abellán, et al. Few-layer antimonene by liquid-phase exfoliation. *Angewandte Chemie*, 128(46):14557–14561, 2016.
- [66] Rebecca Howland and Lisa Benatar. A practical guide: To scanning probe microscopy. 1996.
- [67] G Binnig, Ch Gerber, E_ Stoll, TR Albrecht, and CF Quate. Atomic resolution with atomic force microscope. *EPL (Europhysics Letters)*, 3(12):1281, 1987.
- [68] Lawrie B Skinner, Congcong Huang, Daniel Schlesinger, Lars GM Pettersson, Anders Nilsson, and Chris J Benmore. Benchmark oxygen-oxygen pair-distribution function of

ambient water from x-ray diffraction measurements with a wide q-range. *The Journal of chemical physics*, 138(7):074506, 2013.

- [69] AK Soper. Joint structure refinement of x-ray and neutron diffraction data on disordered materials: application to liquid water. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(33):335206, 2007.
- [70] Michael J Gillan, Dario Alfe, and Angelos Michaelides. Perspective: How good is dft for water? *The Journal of chemical physics*, 144(13):130901, 2016.
- [71] Katrin Forster-Tonigold and Axel Groß. Dispersion corrected rpbe studies of liquid water. *The Journal of chemical physics*, 141(6):064501, 2014.
- [72] Sakae Suzuki, Peter G Green, Roger E Bumgarner, Siddharth Dasgupta, William A Goddard III, and Geoffrey A Blake. Benzene forms hydrogen bonds with water. *Science*, 257(5072):942–945, 1992.
- [73] Kamil P Gierszal, Joel G Davis, Michael D Hands, David S Wilcox, Lyudmila V Slipchenko, and Dor Ben-Amotz. π-hydrogen bonding in liquid water. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(22):2930–2933, 2011.
- [74] Giancarlo Cicero, Jeffrey C Grossman, Eric Schwegler, Francois Gygi, and Giulia Galli.
 Water confined in nanotubes and between graphene sheets: A first principle study. *Journal* of the American Chemical Society, 130(6):1871–1878, 2008.
- [75] MO de CASTRO. Síntese do grafeno pelo método cvd. 2011. 85 f. PhD thesis, Dissertação (Mestrado)–Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará ..., 2011.
- [76] Shengli Zhang, Shiying Guo, Zhongfang Chen, Yeliang Wang, Hongjun Gao, Julio Gómez-Herrero, Pablo Ares, Félix Zamora, Zhen Zhu, and Haibo Zeng. Recent progress in 2d group-va semiconductors: from theory to experiment. *Chemical Society Reviews*, 47(3):982–1021, 2018.
- [77] Carlos Gibaja, Mhamed Assebban, Iñigo Torres, Michael Fickert, Roger Sanchis-Gual, Isaac Brotons, Wendel S Paz, Juan José Palacios, Enrique G Michel, Gonzalo Abellán, et al. Liquid phase exfoliation of antimonene: systematic optimization, characterization and electrocatalytic properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(39):22475–22486, 2019.
- [78] Rodrigo Yoshikawa Oeiras. Monovacâncias em grafite por cálculos de primeiros princípios. 2007.

- [79] João Alfíeres Andrade de Simões Reis et al. Introdução à teoria do funcional da densidade dependente do tempo. 2015.
- [80] Deobrat Singh, Sanjeev K Gupta, Yogesh Sonvane, and Igor Lukačević. Antimonene: a monolayer material for ultraviolet optical nanodevices. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(26):6386–6390, 2016.
- [81] Pablo Ares, Sahar Pakdel, Irene Palacio, Wendel S Paz, Maedeh Rassekh, David Rodríguez-San Miguel, Lucía Aballe, Michael Foerster, Nerea Ruiz del Árbol, José Ángel Martín-Gago, et al. Few-layer antimonene electrical properties. *Applied Materials Today*, 24:101132, 2021.
- [82] Mengixa Wang, Fang Zhang, Zhengping Wang, Zhixin Wu, and Xinguang Xu. Passively q-switched nd 3+ solid-state lasers with antimonene as saturable absorber. *Optics Express*, 26(4):4085–4095, 2018.
- [83] Shi-Yu Zhu, Yan Shao, En Wang, Lu Cao, Xuan-Yi Li, Zhong-Liu Liu, Chen Liu, Li-Wei Liu, Jia-Ou Wang, Kurash Ibrahim, et al. Evidence of topological edge states in buckled antimonene monolayers. *Nano letters*, 19(9):6323–6329, 2019.
- [84] Shihai Cao, Yuntong Sun, Shiying Guo, Zichang Guo, Yanchao Feng, Sheng Chen, Huan Chen, Shengli Zhang, and Fang Jiang. Defect regulating of few-layer antimonene from acid-assisted exfoliation for enhanced electrocatalytic nitrogen fixation. ACS Applied Materials & Interfaces, 13(34):40618–40628, 2021.
- [85] Jessé Guilherme Mariano Neumann. Uso de dinâmica molecular para a análise da fisissorção de gases em líquidos iônicos. 2019.
- [86] GJ Damião and CG Rodrigues. A função de distribuição de velocidades de maxwellboltzmann em detalhes. *Physicae Organum*, 7(2):134–150, 2021.
- [87] Rajinder Singh. Cv raman and the discovery of the raman effect. *Physics in Perspective*, 4(4):399–420, 2002.
- [88] JEDV Segundo and Eudésio Oliveira Vilar. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 11(2):54–57, 2016.
- [89] Andre Konstantin Geim. Graphene: status and prospects. *science*, 324(5934):1530–1534, 2009.

Este volume foi tipografado em $\mathrm{L\!A}\!T_{\!E\!} X$.