



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
FÍSICA DE MATERIAIS

WELLINGTON DAMACENO DE FREITAS

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE POUCAS CAMADAS
DE DICALCOGENETOS DE METAL DE TRANSIÇÃO SOB
PRESSÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

OURO PRETO / MG
28 DE JUNHO DE 2019

WELLINGTON DAMACENO DE FREITAS

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE POUCAS CAMADAS
DE DICALCOGENETOS DE METAL DE TRANSIÇÃO SOB
PRESSÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências - Física de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Matheus Josué de Souza Matos

Coorientador:

Prof. Dr. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

OURO PRETO / MG

28 DE JUNHO DE 2019

F862e Freitas, Wellington Damaceno de.
Estudo de primeiros princípios de poucas camadas de dicalcogenetos de metal de transição sob pressão [manuscrito] / Wellington Damaceno de Freitas. - 2019.
156f.: il.: color; grafs; tabs..

Orientador: Prof. Dr. Matheus Josué de Souza Matos.
Coorientador: Prof. Dr. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciências.
Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Teoria do funcional da densidade. 2. Metais de transição. 3. Estrutura eletrônica. I. Matos, Matheus Josué de Souza. II. Mazzoni, Mário Sérgio de Carvalho. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 546.302

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE WELLINGTON DAMACENO DE FREITAS, DISCENTE DO MESTRADO EM CIÊNCIAS COM ÊNFASE EM FÍSICA DE MATERIAIS, DO DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO.

Aos vinte e oito dias do mês de junho de 2019, no horário de 14h às 07 h, foi realizada, no Auditório da Pós-graduação do Departamento de Física, no Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto, a defesa pública da Dissertação de Mestrado de **Wellington Damaceno de Freitas**, intitulada "*Estudo de Primeiros Princípios de Poucas Camadas de Dicalcogenetos de Metal de Transição sob Pressão*". A Banca Examinadora, constituída pelo orientador Prof. Dr. Matheus Josué de Souza Matos (UFOP), pelo Dr. Orlando José Silveira Júnior (UFMG), e pela Profa. Dra. Ana Paula Moreira Barboza (UFOP), emitiu o seguinte parecer:

Resultado Final:

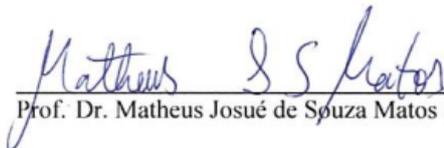
Aprovada.

() Aprovação condicionada à revisão sugerida pela Banca Examinadora (no parecer acima, ou no verso da página) entregue em até sessenta dias.

() Reprovada.

Eu,

Matheus Josué de Souza Matos, orientador do projeto, lavrei a presente Ata que segue por mim assinada e pelos demais membros da Banca Examinadora.



Prof. Dr. Matheus Josué de Souza Matos (Orientador)



Dr. Orlando José Silveira Júnior (membro externo)



Profa. Dra. Ana Paula Moreira Barboza (membro interno)

WELLINGTON DAMACENO DE FREITAS

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE POUCAS CAMADAS
DE DICALCOGENETOS DE METAL DE TRANSIÇÃO SOB
PRESSÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências - Física de Materiais.

Data de aprovação: ___ / ___ / ____

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra Ana Paula Moreira Barboza

Universidade Federal de Ouro Preto

Dr. Orlando José Silveira Júnior

Universidade Federal de Minas Gerais

*Meus avós amados Vicente Paula Serafim Barbosa e Maria
de Jesus Duarte Serafim (in memoriam)*

e

À minha família e aos amigos.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a **Deus** por abençoar minha vida, por me fortalecer a cada amanha-
cer para continuar em busca dos meus objetivos.

Agradeço meus pais **Milton e Norah** pelo seu amor e carinho, e por estarem sempre pre-
sentes em todos os momentos da minha vida. Minhas irmãs queridas **Lorrane e Jéssica** por
sempre acreditarem em mim. Os meus dez tios maternos agradeço a todos por participar da
minha vida. Em especial agradeço meus tios **Rodney, Staleny, Windson, Maxwell e Eloah**,
meus irmãos mais velhos que sempre me apoiaram nesta jornada.

Minha esposa **Neuma** o grande amor da minha vida, meu porto seguro, sempre ao meu
lado mesmo nos momentos mais difíceis que já enfrentei até agora. Você com a paciência e
sabedoria e sempre com bom conselhos. Não tenho palavras realmente para agradecer tudo o
que tem feito na minha vida e por me conceder o privilégio em ser pai da minha linda princesa
Sophia.

Um agradecimento especial ao meu orientador **Matheus** pela orientação e grande dedicação
que tem comigo em passar seus conhecimentos. Pela caronas de Ouro Preto para Belo Hori-
zonte, e por sempre responder meus e-mails e mensagens mesmo quando está de folga. Sempre
pronto para uma boa discussão sobre os resultados.

Gostaria de agradecer ao meu coorientador **Mário** pelos estudos de física do estados sólido
e teoria funcional da densidade, por ter concedido o espaço para realizar meus estudos e pes-
quisa na UFMG, que me permitiu estar perto da minha família, e pela utilização dos recursos
computacionais indispensáveis para execução desse trabalho.

O meu sincero agradecimento aos meus amigos **Clóvis e Ramon** que estão comigo deste da
graduação nesta luta contínua em busca do mesmo objetivo.

Não posso deixa de agradecer a todos os amigos que fiz durante o mestrado na UFOP pela
amizade e companheirismo, **Jarbas** (Jarbão), **Daniel, Ana Barbara, Maurício, Alysson** e Fe-
lipe. Não posso esquecer jamais do meu amigo **Paulo** pelas muitas conversas de Ouro Preto
até chegar em Contagem ou Betim, e com o dinheiro trocado para comprar aquela pipoca doce
na “descida do Betânia”. Só desta maneira para enfrentar o engarrafamento do anel rodoviário
com bom humor regado a piada.

Um agradecimento especial a república Manicônio que me recebeu de braços abertos du-
rante o período que estive morando em Ouro Preto. Um grande salve para todos os doidos, **Caio**

(Rufão), **Filipe** (Vovô), **Pedro** (Goiaba), **Pedro** (Pedrinho), **Pedro** (onda fofa), **Juliano** (Titia), **João ,Eduardo** (Dú), **Cleisson** (Sr.Cleisson) e os doidos que vieram antes de mim e depois mantendo nossa casinha viva.

Agradeço todos professores e colaboradores do grupo de estrutura eletrônica da UFMG, pela amizade e companherismo. O **Samuel, Guilherme, Orlando, Nestor, Lucas, Túlio, Alan** e **Natália**, os que não estão aqui meu agradecimento. Agradeço também aos professores do grupo, **Simone, Ricardo** e **Chacham** por todo apoio oferecido.

Agradeço aos professores, **Ronaldo Batista, Rodrigo Bianchi, Thiago Cazati, Ana Paula Barboza, Marco Cariglia, Alan Oliveira**, pelo aprendizado em física, pelas disciplinas e colaborações.

Agradecimento a **Mariana** pelo apoio e ajuda da secretaria do FIMAT.

E agradeço à **CAPES, CNPq, Fapemig** e **UFOP** pelo apoio financeiro.

*“Nenhum problema pode ser resolvido pelo mesmo estado
de consciência que o criou. É preciso ir mais longe.
Eu penso várias vezes e nada descubro.
Deixo de pensar, mergulho em um grande
silêncio e a verdade me é revelada”.*

—ALBERT EINSTEIN

Resumo

Recentemente, o estudo sobre os materiais 2D tem apresentado resultados interessantes no que diz respeito à modulação de propriedades ópticas, estruturais e eletrônicas quando submetidos a deformações. Neste trabalho, utilizando cálculos de primeiros princípios, foram reportados resultados do estudo de compressão de uma classe de materiais 2D, conhecidos como dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), quando são submetidos a uma pressão externa uniaxial no eixo perpendicular ao plano dos materiais. Em particular, estudamos os materiais $1H-MX_2$, onde podemos ter $M=Mo$ e W e $X=S, Se$ e Te . A principal motivação para o estudo são resultados de caracterização eletromecânica com injeção de carga e compressão dos TMDs realizados por experimentos de microscopia de varredura por sonda. Os resultados à temperatura ambiente mostram que existe um aumento na quantidade de carga injetada no material, quando se aumenta a força, com o surgimento de dois patamares. Isso é um indicativo que está ficando mais fácil injetar mais carga e que o material pode estar sofrendo uma alteração nas propriedades eletrônicas, com, por exemplo, uma transição semicondutor-metal (SM). Os resultados experimentais com temperatura elevada (acima de 120°) mostram um comportamento diferente na injeção de carga com o surgimento de apenas um patamar. Utilizando a teoria do funcional da densidade, como implementado no código SIESTA, modelamos a aplicação de pressão uniaxial nos materiais e descrevemos a transição SM com base nas deformações que ocorrem nos materiais. Diferentes números de camadas sob pressão foram analisadas. Os resultados obtidos explicam qualitativamente a transição SM para o caso de temperatura elevada. No caso de temperatura ambiente, moléculas podem ser encontradas na superfície dos materiais. Nos experimentos de pressão essas moléculas, ou átomos, podem se ligar a superfície dos TMDs causando uma transição SM diferente. Com essa suposição foram realizados cálculos onde átomos de hidrogênio podem se ligar aos calcogenetos dos TMDs. Os resultados mostram uma fenomenologia rica na descrição das transições. O processo de hidrogenação faz a primeira camada dos materiais sofrerem a transição e com a pressão adicional as outras camadas sofrem transições por deformação.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade, Dicalcogenetos de metal de transição (TMDs), Estrutura Eletrônica.

Abstract

In recent years, there has been an increasing in 2D material studies with interesting results regarding the optical, structural and electronic modulation properties when subjected to deformations. The purpose of this work is to investigate by using first principle calculations, how the class of 2D materials, known as transition metal dichalcogenides (TMDs), behave when subjected to an external pressure on the uniaxial axis and perpendicular to the plane of the materials. In particular, we study the materials 1H-MX₂, where the M = Mo or W and X = S, Se and Te. The main motivation for this study was the electromechanical characterization results of charge injection and compression on TMDs performed by probe scanning microscopy experiments. The results at room temperature show that there is an increased amount of injected load into the material as the force increases, with the emergence of two levels. This suggests that is easier to inject more charge and the material may be undergoing through a change in electronic properties from semiconductor to metal (SM) transition. The high temperature experimental results (above 120°C) show a different behavior in charge injection with the emergence of just one level. Using the Density Functional Theory, implemented by the SIESTA code, we model the application of uniaxial pressure on the materials and describe the SM transition based on the deformations in the materials. Different numbers of layers under pressure were analyzed. The obtained results qualitatively explain the SM transition for the case of high temperature. The hypothesis is that at room temperature, molecules may be found on the surface of materials. During pressure experiments, these molecules or ions, can bind to the TMDs surface causing a different SM transition. Based on this assumption, calculations were performed binding hydrogen atoms to the TMDs chalcogenides. The results show a rich phenomenology in the transition description. The hydrogenation process causes the first layer of materials to undergo a transition and with a additional pressure the other layers undergo transitions by deformation.

Keywords: Density Functional Theory, Transition Metal Dicalcogenides, Electronic Structure

Conteúdo

Agradecimentos	7
Resumo	10
Lista de Figuras	15
Lista de Tabelas	30
INTRODUÇÃO	31
1 Dicalcogenetos de Metais de Transição	35
1.1 Estrutura de rede	38
1.2 Referencial Teórico	39
2 Métodos de Estrutura Eletrônica	45
2.1 O Problema Quântico para Muitos Corpos	45
2.2 Aproximação Born-Oppenheimer	47
2.3 O Princípio de Exclusão de Pauli	49
2.4 Aproximações Hartree e Hartree-Fock	50
2.4.1 Produto de Hartree	50
2.5 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	52
2.5.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	53
2.5.2 Equação de Kohn-Sham	56
2.5.3 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade para o Funcional $E_{xc}[n]$	58
2.5.4 Força Atômica e o Teorema de Hellmann-Feynman	59
2.6 SIESTA	60
2.6.1 Método Utilizado nos cálculos em multicamadas de TMDs	61
2.6.1.1 Metodologia para implementação do vínculo	61
3 Resultados TMDs sob pressão uniaxial	66
3.1 Análise dos TMDs sem pressão	68
3.2 Análise para os TMDs utilizando modelo de pressão uniaxial	71

3.2.1	Estudo comparativo para o MoS ₂ utilizando os funcionais vdW/DRSLL e GGA/PBE	71
3.2.1.1	Conclusões Parciais	75
3.2.2	Estudo para bicamadas de TMDs sob pressão utilizando GGA	76
3.2.2.1	Conclusões Parciais	80
3.2.3	Estudo para tricamadas e quatro camadas de TMDs sob pressão utilizando GGA	81
3.2.4	Conclusão parcial da compressão sob multicamadas de TMDs	87
3.2.5	Comparação de Vínculos aplicados com restrição de posição ou aplicação de força	88
4	TMDs com hidrogenação sob pressão	90
4.1	Monocamada MoS ₂	91
4.2	Bicamada e Três Camadas de MoS ₂ -H	95
4.2.1	Análises das alterações estruturais em Bicamadas MoS ₂ com hidrogenação	95
4.2.1.1	Análises das alterações estruturais em Tricamadas de MoS ₂ com hidrogenação	98
4.2.2	Estrutura Eletrônica Bi e Tricamadas	99
4.3	Análise da hidrogenação para outros TMDs	104
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	109
	Referências Bibliográficas	112
A	Apêndice	123
A.1	Apêndice I	123
A.1.1	Energia de Hartree-Fock	123
B	Implementação dos Vínculos de Aplicação de Pressão	127
B.1	Restrição de Posição	127
C	Resultados da hidrogenação dos TMDs	130
C.1	Resultados MoSe ₂	131
C.2	Resultados MoTe ₂	134
C.3	Resultados WS ₂	138
C.4	Resultados WSe ₂	141
C.5	Resultados WTe ₂	144
C.6	Estruturas de bandas dos TMDs com e sem hidrogenação	147
C.6.1	Estrutura de bandas sem hidrogenação	147

C.6.2	Estrutura de bandas com hidrogenação	150
C.6.3	Estrutura de bandas com hidrogenação e pressão	153

Lista de Figuras

- 1 Uma vista superior da monocamada dos TMDs, grafeno e h-BN. (a) A monocamada TMDs e composto plano de átomos calcogênio na cor amarelo nas extremidades e plano centralizado de átomos de metal na cor azul. (b) Estrutura da camada de grafeno é composta por átomos de carbono na cor cinza. (c) O h-BN e composto a sua monocamada com átomos de boro (B) e nitrogênio (N) respectivamente na cor rosa e azul. 32
- 2 A Figura mostra um experimento típico de pressão nos materiais bidimensionais TMDs. Na esquerda um esquema do aparato utilizado para fazer o experimento e a direita os resultados de injeção de carga com a força. As figuras foram cedidas gentilmente pelos colaboradores experimentais. 33
- 3 Imagens de AFM para poucas camadas dos materiais (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) WS₂ e (d) WSe₂. Todas as imagens estão sobre um substrato SiO_x na temperatura ambiente 23 °C .[1] 33
- 1.1 A estrutura atômica da monocamada dos TMDs, com os átomos amarelo extremidade corresponde os planos atômicos composto por (X = S, Se e Te), os átomos no centro da estrutura azul representa os metais como (Mo ou W). . . . 35
- 1.2 (a) Tabela periódica destacando os elementos que formam os materiais da família dos dicalcogenetos de metal de transição. (b) e (c) são a célula unitária respectivos a estrutura trigonal prismática (1H) e octaédrica (1T) representada pelo átomo de metal na cor azul e calcogênico amarelo. Em (d) temos a célula unitária da monocamada MX₂-1H classificada como trigonal prismática e em (e) a estrutura atômica da monocamada MX₂-1T que pode ser encontrada também na forma octaédrica (1T) ou trigonal antiprismática. Figura adaptada de [2, 3] 37
- 1.3 A figura apresenta alguns dispositivos que utilizam o MoS₂ em sua fabricação. Figura adaptada de [3] 38

1.4	(a) Célula unitária no espaço real com uma forma hexagonal com os vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) O caminho percorrido no espaço recíproco Γ -K-M- Γ com os vetores do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . (c) Representação do espaço recíproco da primeira zona de Brillouin do bulk com os pontos Γ -K-M- Γ . Figura adaptada de [4]	39
1.5	A estrutura de bandas das bicamadas de diferentes TMDs. A Figura mostra as possíveis transição para os TMDs semicondutores condição natural. Figura adaptada de [5]	41
1.6	A estrutura eletrônica de banda na bicamada, reduzindo a distancia entre os planos de átomos de calcogênicos dos TMDs. adaptada de [5]	42
2.1	A coordenadas molecular do sistema: i,j = elétrons; A,B = nucleos. Adaptado de [6]	46
2.2	Um ciclo autoconsistência do DFT.Adaptado	58
2.3	(a) A representação esquemática da bicamada de MoS_2 com os índices das posições dos átomos. Os átomos da cor preta são os Molibdênio (Mo) e os de amarelo Enxofre (S). A primeira camada é composta pelo os átomos de índice (1,2 e 3), e a segunda camada pelos átomos de índice (4,5 e 6). (b) A bicamada de MoS_2 com aplicação do “block Pressure by constrained atomic position” possibilita fixar os átomos calcogênicos no plano Z_1 superior da segunda camada como se fosse uma parede fixa, como se fosse uma força F_1 de mesma magnitude com sentido oposto as forças de interação atômicas da estrutura da bicamada do MoS_2 . Representado a ponta da sonda do aparelho de AFM. O plano Z_2 permite restringir fixar os átomos calcogênio que estão no plano inferior da primeira camada, como se fosse o substrato aplicado uma força normal F_2 na estrutura. A distância d corresponde a distância entre as camadas no interior da estrutura. (c) A bicamada de MoS_2 , com aplicação do segundo vínculo com aplicação direta da força nos átomos de enxofre da extremidade da bicamada MoS_2 . Os átomos de Hidrogênio (H) está representado pela cor azul claro. Para a bicamada de MoS_2 o átomo 5 está na parte de cima da estrutura com a força atuando direta nele. O átomo 3 a força nele é sempre zero.	62
2.4	A bicamada de MoS_2 , com aplicação do priemiro vínculo “block Pressure by constrained atomic position” indicando em qual átomo o vínculo sera aplicado conforme o índice e a cooredenada na estrutura atômica.	64

- 2.5 A bicamada de MoS_2 , com aplicação do “block Pressure by constrained atomic position” a implementação do vínculo, com atuação direta de força sob os átomos das extremidades. O “block Geometry Constraints” é a ferramenta do SIESTA que permite fixar algumas posições atômica da estrutura através da implementação que se encontra na “routine const”, como o vínculo que está usando para fixar alguns átomos da estrutura. O “stress” é uma ferramenta de completa do bloco que permite deixar alguns vetores na matriz de tensor de stress fixo para certa direção, o “stress 3 4 5”, corresponde a direção dos vetores na direção Z, justamente as posições querem fixar durante o relaxamento da estrutura. 65
- 3.1 Vista superior e lateral da estrutura da monocamada MoS_2 , abaixo seguem uma representação com átomo de molibdênio (Mo) na cor preta, com seis átomos de enxofre (S) da cor amarela ligado a molibdênio. A estrutura MX_2 trigonal prismática em (a) e octaédrica em (b). A linha preta pontilhada indica a posição dos átomos superiores de S em relação aos átomos inferiores. 67
- 3.2 Estrutura de bandas das fase 1H e 1T do MoS_2 . O nível de Fermi foi trasladado para o zero e está representado pela linha horizontal traçada da cor vermelha. As linhas marrom perpendiculares indicam os pontos de alta simetria K e M no espaço k da primeira zona de Brillouin. Em (a) a estrutura de banda da monocamada MoS_2 para a estrutura atômica do tipo 1H, as linhas verdes são o nível mais alto da banda de valência e o nível mais baixo da banda de condução. Em (b) a estrutura da monocamada MoS_2 é referente a estrutura atômica do tipo 1T em seu estado puro não apresenta o *gap* com os níveis superior e inferior das bandas de valência e condução cruzando o nível de Fermi o que caracteriza o material como semimetálico. 68
- 3.3 As estruturas de bandas a) MoS_2 , b) MoSe_2 , c) MoTe_2 , d) WS_2 , e) WSe_2 e f) WTe_2 . O nível de Fermi está representado pela linha pontilhada de vermelho, e as linhas roxo indicam o máximo das bandas de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM). 70
- 3.4 Cálculos de estrutura de bandas realizados com os funcionais (a) vdW-DRSLL e (b) GGA-PBE 73

- 3.5 Cálculos realizados com os funcionais vdW-DRSLL e GGA-PBE que estão representados pelas as curvas de cor preta e vermelha. (a) Relação entre distância média de aproximação entre as bicamada de MoS₂ e pressão que foi gerada pela aproximação, (b) a energia *gap* tem os menores valores para maiores aproximação entre a bicamada, (c) a curva energia *gap* se reduz com o aumento da pressão. 74
- 3.6 Na primeira linha apresenta-se a estrutura de bandas para o qual a aproximação entre as camadas resultou em transição SM para bicamada. A linha inferior corresponde aos resultados referentes ao caso sem pressão. O nível de fermi se encontra no zero representado pela linha vermelha pontilhada. As linhas roxa representam o estado mais alto da banda de valência na parte inferior e na parte superior o estado que pode ser ocupado na banda de condução. 77
- 3.7 Os gráficos acima são os resultados para bicamada dos TMDs que estão indicado através da legenda, a) representa a distância de aproximação média entre as camadas é a pressão que se formou sob a estrutura , b) a relação entre a energia *gap* para aproximação média realizada, c) a pressão gerada em cada bicamada dos materiais TMDs é a energia *gap*. 78
- 3.8 (a) A estrutura atômica da bicamada dos TMDs para um empilhamento do tipo AB, os átomos da cor amarelo ouro são os calcogênios ($X=S, Se$ e Te) e os átomos da cor azul claro corresponde aos átomos de metal ($M=Mo$ e W). (b) Bicamada dos TMDs, especificando a distância entre os calcogênicos superior (s) e inferior (i) referente a camada $d_{x_n-x_n}$. O valor de n corresponde a camada entre calcogenetos que se forma entre os átomos X-M-M a camada da estrutura bicamada. 79
- 3.9 Na primeira linha apresenta-se a estrutura de bandas para o qual a aproximação entre as camadas resultou em transição SM para tricamadas. Na linha inferior corresponde os resultados referentes ao caso sem pressão. O nível de fermi se encontra no zero representado pela linha vermelha pontilhada. As linhas roxa representada, estado mais alto da banda de valência na parte inferior e na parte superior a estado que pode ser ocupado na banda de condução. 82
- 3.10 Os resultados para três camadas de TMDs, a) representa a distância de aproximação média entre as camadas é a pressão que se formou sob a estrutura , b) a relação entre a energia *gap* para aproximação média realizada, c) a pressão gerada em cada três camada dos materiais TMDs é a energia *gap*. 84
- 3.11 Estrutura de bandas para o caso de quatro camadas de TMDs. 85

- 3.12 Os resultados para quatro camadas de TMDs, a) representa a distância de aproximação média entre as camadas e a pressão aplicada sob a estrutura, b) a relação entre a energia *gap* para aproximação média realizada, c) a pressão gerada em cada quatro camadas dos materiais TMDs e a energia *gap*. 86
- 3.13 Pressão de transição por número de camadas. Os Valores de compressão necessária que se aplicou bicamada, três e quatro camadas para inicia a transição de semicondutor para metálico de cada material dos TMDs. 87
- 3.14 Energia de *gap* por pressão. Uma comparação entre os dois modelos de vínculo utilizados para simular a pressão na bicamada do MoS₂. O vínculo 1 (linha preta) é referente a implemetação computacional que altera a posição dos átomos. O vínculo 2 na (linha vermelha) é referente implementação na força aplicada diretamente nos átomos da extremidade da bicamada MoS₂. 89
- 4.1 A estrutura atômica da monocamada do dissulfeto de molibdênio MoS₂-H, com átomos hidrogênio, sobre cada átomo de enxofre na estrutura atômica MoS₂-H. O átomo de molibdênio está representado na cor preta, o enxofre na cor amarela e os hidrogênios na cor azul claro. 91
- 4.2 A gráfico (a) apresenta os valores de força para cada variação na espessura (Δh) da monocamada MoS₂. O gráfico (b) são os resultados do aumento da pressão é a redução entre os átomos de calcogênicos que corresponde a espessura total da monocamada. 92
- 4.3 A estrutura da monocamada com hidrogenação da célula unitária do tipo trigonal prismática (1H). Os átomos de hidrogênio (H) estão na cor azul claro, com os átomos de Molibdênio (Mo) na cor amarelo e enxofre (S) da cor amarelo. 93
- 4.4 Estruturas de bandas da monocamada inicia com o resultado sem pressão, na sequencia com a hidrogênção MoS₂-H e depois segue com o aumento na força aplicada sob a estrutura. Os níveis de fermi foram translado para o zero e representado pela linha horizontal tracejada vermelha. As linhas perpendiculares de marrom são os pontos M e K da primeira zona de Brillouin. O nível superior e inferior das bandas de valência e condução estão na cor roxa. A densidade de estados total está representada pela linha preta, a linha vermelha é o estado do átomo de molibdênio (Mo) e linha de verde e o átomo de enxofre (S). 94

- 4.5 As estruturas de banda da monocamada MoS_2 , o nível de fermi foi translado para o zero, representado pela linha horizontal tracejada vermelha. A linha perpendicular de marrons são os pontos M e K no espaço k da primeira zona de Brillouin. O nível superior é inferior das bandas de valência e condução estão na cor roxa. A energia de estado total da estrutura atômica é a linha de preto, a linha vermelha é o estado do átomo de molibdênio (Mo) e linha de verde e átomo de enxofre (S). As estruturas atômicas referente a força aplicada e aproximação entre os átomos enxofre estão em conjunto no PDOS. 95
- 4.6 O empilhamento da bicamada MoS_2 do tipo AB, com os átomos de hidrogênio (H) ligados aos átomos de enxofre superior (X_S). A camada inferior de enxofres da primeira camada foi identificada como (x_i). A camada superior de S da camada inferior são os átomos de enxofre interno inferior (X_{ii}), na segunda camada os átomos de S inferior são referenciados como X_i 96
- 4.7 O gráfico (a) mostra os valores de força que foram aplicados na camada superior da estrutura da bicamada $\text{MX}_2\text{-H}$, a redução na variação da espessura Δh . O gráfico (b) são os valores da compressão aplicada na bicamada $\text{MoS}_2\text{-H}$ a redução na espessuras h da estrutura atômica total 96
- 4.8 A estrutura da bicamada do $\text{Mo}_2\text{-H}$, ocorrendo um deslizamento da camada superior promovida pela interação elétrica entre as camadas de enxofre internos. 97
- 4.9 Uma vista superior da bicamada MoS_2 é as modificações que foram ocorrem durante o processo de compressão. Na figura (a) a estrutura da bicamada não existe compressão, na figura (b) quando existe uma compressão de 12.28 GPa sobre a estrutura atômica iniciando a redução na espessura da bicamada e os átomos de hidrogênio (H) modificando suas posições atômicas. Na figura (c) a estrutura da bicamada está como uma pressão 21.84 GPa a pressão que se iniciou o deslizamento da segunda camada é os H novamente alternado sua posições atômicas. A figura (d) quando foi aplicado a maior pressão de 36.79 GPa mostrando que os átomos de enxofre da segunda camada se deslocaram, o átomo de enxofre no meio do hexágono são os S superior da primeira camada. Como podemos observar que as outra figura a primeira camada se encontra em baixo da segunda camada pode ser visualizada. 97
- 4.10 O gráfico (a) esquerda temos força versus variação da altura (Δh) para três camadas $\text{MX}_2\text{-H}$. O gráfico (b) são os valores da compressão aplicada nas três camadas $\text{MoS}_2\text{-H}$ mostrando a redução na espessura h. 99

- 4.11 (a) A figura de três camadas $\text{MoS}_2\text{-H}$ com uma pressão de 31.0 GPa na direção do eixo z , realizado uma compressão denominada como efeito pressa das camadas externa pressionado a segunda camada e provocando o deslizamento da segunda camada nas direção dos eixos x e y . (b) O deslizamento da segunda camada do empilhamento de três camadas do $\text{MoS}_2\text{-H}$, proporcionada pela compressão na estrutura atômica. Reorganizaram a segunda camada em uma posição atômica diferente da condição inicial. Na qual os átomos de molibdênio (Mo) de todas camadas se encontra um sobre outro. Diferente da posição inicial que os átomos de Mo estavam na mesma direção vertical dos átomos de enxofre. 100
- 4.12 As estruturas eletrônicas da bicamada MoS_2 e $\text{MoS}_2\text{-H}$ com aplicação de força até $3.0 \text{ eV}/\text{Å}$. O nível de fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de Fermi. A projeção da densidade de estados (PDOS) é referente a cada camada, DOS total (linha preta), camada superior com H (linha laranja), camada do meio (linha vermelha) e camada inferior (linha verde). A PDOS do átomo de H foi multiplicada por 10 e está na cor azul. 101
- 4.13 A estrutura da bicamada $\text{MoS}_2\text{-H}$ com força de $3.0 \text{ eV}/\text{Å}$ é uma pressão de 39.66 GPa. Mostra na figura **a** uma vista superior da deformação que ocorreu na estrutura. Na figura **b** é uma vista lateral da bicamada $\text{MoS}_2\text{-H}$, mostrando que a camada inferior de átomos de enxofre da segunda camada se ligaram a átomos de molibdênio da primeira camada. A figura **c** é a referente espaço recíproco da primeira zona de Brillouin desta estrutura. 102
- 4.14 As estruturas eletrônicas da três camadas MoS_2 e $\text{MoS}_2\text{-H}$ com aplicação de força até $3.0 \text{ eV}/\text{Å}$. O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de Fermi. A projeção da densidade de estados (PDOS) é referente a cada camada, DOS total (linha preta), camada superior com H (linha laranja), camada do meio (linha vermelha) e camada inferior (linha verde). A PDOS do átomo de H foi multiplicada por 10 e está na cor azul. 103

- 4.15 Comportamento da estrutura atômica durante aplicação da compressão, para os empilhamentos na a) monocamada, b) bicamada e c) tricamada dos TMDs com hidrogenação e a redução na espessura (h) da estrutura conforme cada material. Os gráficos de pressão por espessura cada material está representado por simbolo e cor que se encontrada que foi especificado na legenda. 108
- 4.16 A Figura mostra um empilhamento da bicamada de uma forma genérica para todos os materiais TMDs. Com a distância entre os átomos de calcogênios que está representado na cor amarelo dourado correspondente a espessura total da estrutura MX_2 . E os ângulo que forma entre o átomo de metal na cor azul centralizado entre dois calcogênio. 110
- 4.17 Um heterestrutura composta por camada do MoS_2 e WS_2 , a camada inferior corresponde a monocamada do MoS_2 os átomos amarelo corresponde a elemento químico exonfre (X) os metais ($M = Mo$ e W) está representado consecutivamente como átomo preto molibdênio (Mo) e os átomos azul são o tugnêstenio. . 111
- C.1 (a) valores de força que foram aplicada para monocamada, bicamada e três camadas $MoSe_2$ -H, e a redução na variação da espessura Δh . (b)valores da compressão aplicada na monocamada, bicamada e três camadas MoS_2 -H é a redução na espessura h da estrutura atômica total. 131
- C.2 As estruturas eletrônicas da bicamada $MoSe_2$ e $MoSe_2$ -H com aplicação de força até 1.0 eV/\AA . O nível de fermi está deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A projeção do estado (PDOS) de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (DOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada nas estruturas atômicas com a figura da estrutura da bicamada $MoSe_2$ -H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul. 132

- C.3 As estruturas eletrônicas da bicamada MoSe_2 com aplicação de força 1.6 até 3.0 $\text{eV}/\text{\AA}$. O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A estrutura eletrônica da bicamada MoSe_2 informa o valor do *gap* indireto que ocorrem entre os pontos Γ e K. O valor da aproximação entre as camadas estão acima de cada estrutura de banda. A projeção do estado (PDOS)de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada nas estruturas atômicas com a figura da estrutura da bicamada $\text{MoSe}_2\text{-H}$ no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul. 133
- C.4 O gráfico (a) são os valores de força que foram aplicada para monocamada, bicamada e três camadas $\text{MoTe}_2\text{-H}$, é a redução na variação da espessura Δh . O gráfico (b) são os valores da compressão aplicada na monocamada, bicamada e três camadas $\text{MoTe}_2\text{-H}$ é a redução na espessura h da estrutura atômica total. . . 135
- C.5 As estruturas eletrônicas da bicamada MoTe_2 e $\text{MoTe}_2\text{-H}$ com aplicação de força até 0.8 $\text{eV}/\text{\AA}$. O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A estrutura eletrônica da bicamada MoTe_2 informa o valor do *gap* indireto que ocorrem entre os pontos Γ e K. O valor da aproximação entre as camadas estão acima de cada estrutura de banda. A projeção dos estados (PDOS)de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada $\text{MoTe}_2\text{-H}$ no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul. 136

- C.6 As estruturas eletrônicas da bicamada MoTe_2 com aplicação de força 1.0 até 2.5 $\text{eV}/\text{\AA}$. O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A projeção dos estados (PDOS)de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada $\text{MoTe}_2\text{-H}$ no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul. 137
- C.7 O gráfico **(a)** são os valores de força que foram aplicada para monocamada, bicamada e três camadas $\text{WS}_2\text{-H}$, é a redução na variação da espessura Δh . O gráfico **(b)** são os valores da compressão aplicada na monocamada, bicamada e três camadas $\text{WS}_2\text{-H}$ é a redução na espessura h da estrutura atômica total. . . . 138
- C.8 As estruturas eletrônicas da bicamada WS_2 e $\text{WS}_2\text{-H}$ com aplicação de força até 1.4 $\text{eV}/\text{\AA}$. O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A estrutura eletrônica da bicamada WS_2 informa o valor do *gap* indireto que ocorrem entre os pontos Γ e K. O valor da aproximação entre as camadas estão acima de cada estrutura de banda. A projeção do estado (PDOS)de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada $\text{WS}_2\text{-H}$ no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul. 139

- C.9 As estruturas eletrônicas da bicamada WS_2 com aplicação de força 1.6 até 3.0 $eV/\text{\AA}$. O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A projeção dos estados (PDOS)de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada WS_2 -H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul. 140
- C.10 O gráfico (a) são os valores de força que foram aplicada para monocamada, bicamada e três camadas WSe_2 -H, é a redução na variação da espessura Δh . O gráfico (b) são os valores da compressão aplicada na monocamada, bicamada e três camadas WSe_2 -H é a redução na espessura h da estrutura atômica total. . . 141
- C.11 As estruturas eletrônicas da bicamada WSe_2 e WSe_2 -H com aplicação de força até 1.0 $eV/\text{\AA}$. O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A estrutura eletrônica da bicamada WSe_2 informa o valor do *gap* indireto que ocorrem entre os pontos Γ e K. O valor da aproximação entre as camadas estão acima de cada estrutura de banda. A projeção dos estados (PDOS)de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada WSe_2 -H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul. 142

- C.12 As estruturas eletrônicas da bicamada WSe_2 com aplicação de força 1.4 até 3.0 $eV/\text{Å}$. O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A projeção do estado (PDOS)de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada WSe_2 -H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul. 143
- C.13 O gráfico **(a)** são os valores de força que foram aplicada para monocamada, bicamada e três camadas WTe_2 -H, é a redução na variação da espessura Δh . O gráfico **(b)** são os valores da compressão aplicada na monocamada, bicamada e três camadas WTe_2 -H é a redução na espessura h da estrutura atômica total. . . 144
- C.14 As estruturas eletrônicas da bicamada WTe_2 e WTe_2 -H com aplicação de força até 1.0 $eV/\text{Å}$. O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A estrutura eletrônica da bicamada WTe_2 informa o valor do *gap* direto que ocorrem entre os pontos K. O valor da aproximação entre as camadas estão acima de cada estrutura de banda. A projeção do estado (PDOS)de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada WTe_2 -H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul. 145

- C.15 As estruturas eletrônicas da bicamada WTe_2 com aplicação de força 1.7 até 3.0 eV/Å . O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A projeção do estados (PDOS)de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figura do TDOS contém o valor da força aplicada na estruturas atômicas com a figura da estrutura da bicamada WTe_2 -H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi multiplicado de 10 vezes em relação ao demais estados, que estão na cor azul. 146
- C.16 Estrutura de bandas e PDOS para as monocamadas MX_2 dos TMDs. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para monocamada de MX_2 foi projetada nos metais (linha vermelha), e calcogenetos (linha verde). A DOS total está representada pela linha preta. 147
- C.17 Estrutura de bandas e PDOS para as bicamadas MX_2 dos TMDs. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para bicamada de MX_2 foi projetada na camadas ligada ao H (linha vermelha), e camada inferior (linha verde). A DOS total está representada pela linha preta. 148
- C.18 Estrutura de bandas e PDOS para três camadas MX_2 dos TMDs. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para tricamada de MX_2 foi projetada na camadas superior (linha laranja), camada inferior (linha verde) e a camada do meio (linha vermelha). A DOS total está representada pela linha preta. 149

- C.19 Estrutura de bandas e PDOS para as monocamadas $\text{MX}_2\text{-H}$ dos TMDs. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para monocamada de MX_2 foi projetada nos metais (linha vermelha), e calcogenetos (linha verde). A DOS total está representada pela linha preta. A projeção do átomo hidrogênio foi multiplicado 10 vezes em relação aos outros PDOS e está representado pela linha azul. 150
- C.20 Estrutura de bandas e PDOS para as bicamadas $\text{MX}_2\text{-H}$ dos TMDs. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para bicamada de MX_2 foi projetada na camada ligada ao H (linha vermelha), e camada inferior (linha verde). A DOS total está representada pela linha preta. A linha azul é o PDOS do átomo de H. o PDOS do hidrogênio foi multiplicado dez vezes em relação aos demais PDOS. 151
- C.21 Estrutura de bandas e PDOS para as tricamadas $\text{MX}_2\text{-H}$ dos TMDs. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para tricamada de MX_2 foi projetada na camada ligada ao H (linha laranja), camada inferior (linha verde) e a camada do meio (linha vermelha). A DOS total está representada pela linha preta. A linha azul é o PDOS do átomo de H. o PDOS do hidrogênio foi multiplicado dez vezes em relação aos demais PDOS. 152
- C.22 Estrutura de bandas e PDOS para as monocamadas $\text{MX}_2\text{-H}$ dos TMDs para força $30 \text{ eV/\text{Å}}$. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para monocamada de MX_2 foi projetada nos metais (linha vermelha), e calcogenetos (linha verde). A DOS total está representada pela linha preta. A projeção do átomo hidrogênio foi multiplicado 10 vezes em relação aos outros PDOS e está representado pela linha azul. 153

- C.23 Estrutura de bandas e PDOS para as bicamadas $\text{MX}_2\text{-H}$ dos TMDs referente a força aplicada nas estruturas $\text{MX}_2\text{-H}$ de 2.5 eV/\AA . O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para bicamada de MX_2 foi projetada na camadas ligada ao H (linha vermelha), e camada inferior (linha verde). A DOS total está representada pela linha preta. A linha azul é o PDOS do átomo de H. a PDOS do hidrogênio foi multiplicado dez vezes em relação ao demais PDOS. 154
- C.24 Estrutura de bandas e PDOS para as tricamadas $\text{MX}_2\text{-H}$ dos TMDs referente a força aplicada nas estruturas $\text{MX}_2\text{-H}$ de 2.5 eV/\AA . O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para tricamada de MX_2 foi projetada na camadas ligada ao H (linha laranja), camada inferior (linha verde) e a camada do meio (linha vermelha). A DOS total está representada pela linha preta. . . . 155

Lista de Tabelas

3.1	Os parâmetros de rede a_0/c e o cálculos do bulk, gap para os pseudopotencial GGA-PBE ¹ , as referências teóricas estão representadas pelas letras a e c corresponde a valores de resultado experimental.	71
3.2	Os parâmetros de rede a_0 e o cálculos de gap para os pseudopotencial GGA-PBE ¹ e vdW-DRSSL ² , as referências teóricas estão representada pelas letras a e b, letra c corresponde a resultado experimental.	72
3.3	Apresenta os valores de distância entre a bicamada e a pressão correspondente para cada distância e o gap	74
3.4	Apresenta os valores de distância média (D_0) e ϕ_1 e ϕ_2 são os ângulos que formam entre os átomos X-M-X, em cada camada. As distâncias entre os átomos calcogênios referente a cada camada $d_{x_{1s}-x_{1i}}$ e $d_{x_{2s}-x_{2i}}$ e a pressão gerada pelo aproximação entre as camadas, e o gap	80
3.5	Os valores para média da distância D_2 são referente a bicamada do TMDs, já o D_3 corresponde a três camadas. Os mesmo segue para ângulo médio para bicamada ϕ_{med2} e três camadas D_3 , os valores para pressão bicamada P_2 e três camada P_3	83
4.1	Os valores aproximados da constante elástica que foram obtidos através dos resultados de força por Δh . Para a monocamada, bicamada e três camadas das estruturas atômicas MoS ₂ sem hidrogênio, e da estrutura MoS ₂ -H com adição de hidrogênio na superfície superior.	98
4.2	Os valores aproximados da constante elástica que forma obtido através do resultado de força por Δh . Todos os resultados estão com a unidade de medida (N/m). Para a monocamada, bicamada e três camadas da estruturas atômicas MX ₂ com hidrogênio que foram adicionado na superfície da camada de calcogênio superior dos TMDs.	105

INTRODUÇÃO

Nada é tão maravilhoso que não possa existir, se admitido pelas leis da Natureza

—MICHAEL FARADAY

Este trabalho tem o objetivo de apresentar um estudo, utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT), dos materiais que compõem a família dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs - *Transition Metal Dichalcogenides*), quando são submetidos a uma pressão externa no eixo perpendicular ao plano dos materiais. Em particular, os materiais estudados são: MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 e WTe_2 .

Materiais como grafeno, o nitreto de boro e os TMDs são materiais bidimensionais (2D), com estruturas análogas, possuindo uma rede periódica hexagonal, que lembra um favo de mel, como mostra a Figura 1. Os TMDs, em particular, são formados por um conjunto de três átomos. Uma monocamada é formada por planos atômicos, na forma de um sanduíche, onde o átomo do metal ($M = \text{Mo}$ ou W) é centralizado entre dois átomos calcogênios ($X = \text{S}, \text{Se}$ ou Te), representado pela expressão X-M-X. Todos esses materiais são compostos por distintas ligações e a forma em bulk desses materiais é composta por monocamada ligadas por interações fracas do tipo van der Waals (vdW). Amostras experimentais típicas com poucas camadas ou monocamadas podem ser obtidas através de esfoliação mecânica, graças a esse tipo de interação. Isso permite o estudo das propriedades dos TMDs, bem como o comportamento com múltiplas camadas, com diferentes empilhamentos entre as camadas e a formação de heteroestruturas entre os diversos tipos de TMDs.

O MoS_2 , por exemplo, em forma de monocamada, é um semicondutor com um gap direto de 1.8 eV, e em *bulk* ele apresenta um gap indireto 1.29 eV [7]. A caracterização dos TMDs para monocamada e poucas camadas pode ser realizada através de várias técnicas experimentais, com a finalidade de extrair o máximo de informações e comparar os resultados entre si. Algumas técnicas mais utilizadas em conjunto são: microscopia óptica, microscopia força de atômica (AFM), microscopia varredura tunelamento e espectroscopia (STM/STS), espectroscopia Raman, fotoluminescência (PL) e difração de raios-x.

Recentemente, o estudo sobre os materiais 2D tem apresentado resultados interessantes no que diz respeito à modulação de propriedades ópticas, estruturais e eletrônicas quando subme-

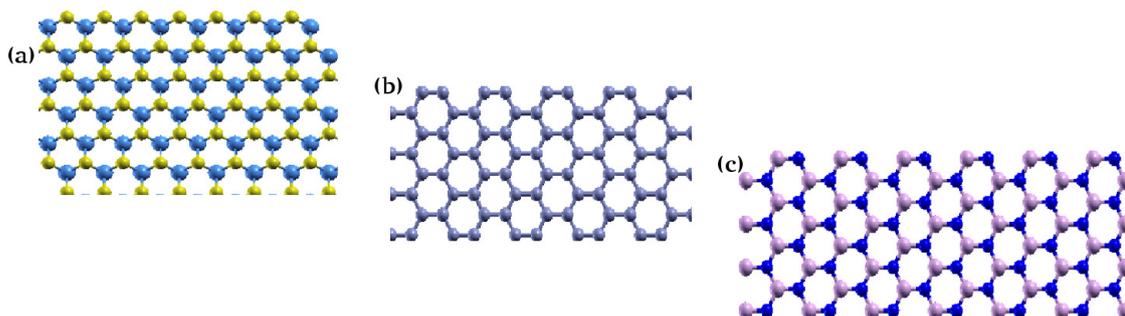


Figura 1 Uma vista superior da monocamada do TMDs, grafeno e h-BN. (a) A monocamada TMDs e composto plano de átomos calcogênio na cor amarelo nas extremidades e plano centralizado de átomos de metal na cor azul. (b) Estrutura da camada de grafeno é composta por átomos de carbono na cor cinza. (c) O h-BN é composto a sua monocamada com átomos de boro (B) e nitrogênio (N) respectivamente na cor rosa e azul.

tidos a deformações [8–10]. Existem também trabalhos sobre o efeito da pressão nos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) [5, 7, 11].

Utilizando microscopia de força atômica (AFM), nossos colaboradores experimentais do grupo dos professores Bernardo Neves (UFMG) e Ana Paula M. Barboza (UFOP) e o estudante de mestrado Maurício Bessa (UFOP/FIMAT) realizaram experimentos de compressão de algumas camadas de TMDs. A Figura 2 mostra um resultado típico dos experimentos realizados. O esquema do aparato mostra como a força e injeção de carga é realizada com o AFM para diferentes temperaturas no MoS_2 . À direita temos os resultados de injeção de carga com força. É possível ver que existe um aumento quantidade de carga no material quando se aumenta a força. Isso é um indicativo que está ficando mais fácil injetar mais carga e que o material pode estar sofrendo uma alteração nas propriedades eletrônicas, com, por exemplo, uma transição semicondutor-metal (SM). Para temperatura ambiente existem dois patamares: um em 200nN e outro em torno 450nN. Para temperatura acima de 120°C o aumento da injeção de carga é observado a partir de 450nN. Resultados similares existem para outros TMDs [1]. Os experimentos foram realizados nos materiais MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 (ver Figura 3) e indicam que uma força aplicada ao plano de TMDs pode modular as propriedades eletrônicas desses materiais com a pressão. Assim, utilizamos a teoria do funcional da densidade (DFT) para estudar o efeito de pressão uniaxial em bicamadas e multicamadas dos materiais MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 e WTe_2 , que são TMDs semicondutores. Os cálculos foram realizados com o código SIESTA [12]. Para o funcional de troca-correlação utilizamos os funcionais GGA/PBE [13] e vdW-DF/DRSLL [14]. Os resultados obtidos mostram, como na literatura, transições semicondutor-metal (SM) para todos os materiais. Para cada material determinamos as pressões de transição SM. Os resultados encontrados foram comparados com experimentos de pressão, utilizando microscopia de força atômica (AFM), realizados por nossos colaborado-

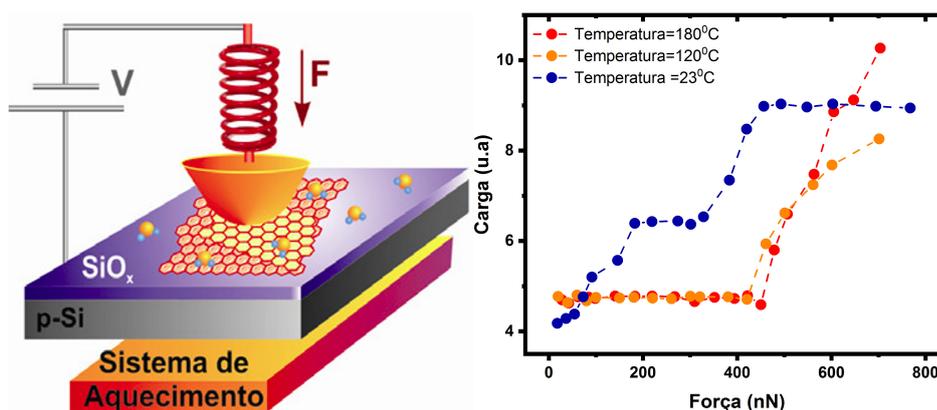


Figura 2 A Figura mostra um experimento típico de pressão nos materiais bidimensionais TMDs. Na esquerda um esquema do aparato utilizado para fazer o experimento e a direita os resultados de injeção de carga com a força. As figuras foram cedidas gentilmente pelos colaboradores experimentais.

res.

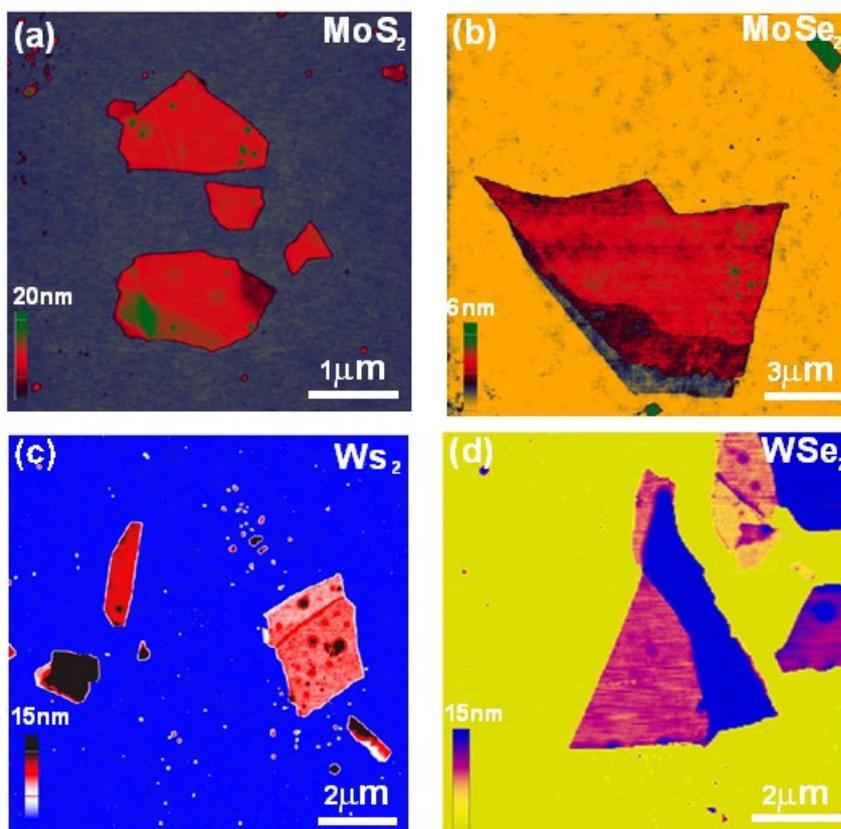


Figura 3 Imagens de AFM para poucas camadas dos materiais (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) WS₂ e (d) WSe₂. Todas as imagens estão sobre um substrato SiO_x na temperatura ambiente 23 °C. [1]

Assim, apresentamos a seguir como estará distribuído o conteúdo desse trabalho. No pri-

meiro capítulo apresentamos uma revisão sobre os TMDs focando nas propriedades estruturais e eletrônicas desses materiais. No segundo capítulo são abordados os métodos de estrutura eletrônica contendo uma breve introdução das principais aproximações utilizadas no trabalho. Trataremos a aproximação de Born-Oppenheimer e outros métodos de aproximações, importantes para diminuir o custo computacional das simulações. Discutiremos o Princípio de exclusão de Pauli, o princípio variacional, aproximação de Hartree-Fock e a teoria do funcional da densidade (DFT). Dentro do DFT, discutiremos as aproximações do funcional de troca-correlação: aproximação da densidade local (LDA) e aproximação generalizada em termos de gradientes (GGA). Para simulação utilizamos o código SIESTA que implementa as teorias tratadas utilizando funções de base numéricas. Discutiremos, ainda nesse capítulo, a metodologia empregada para aplicação de pressão nos TMDs. No capítulo 3 apresentaremos os resultados desse trabalho apresentando os modelos empregados para explicação da observação experimental. Por fim, faremos as considerações finais e perspectivas no último capítulo.

Dicalcogenetos de Metais de Transição

Se a gente cresce com os golpes duros da vida, também podemos crescer com os toques suaves na alma

—CORA CORALINA

Os dicalcogenetos de metais de transição são compostos por dois átomos do grupo 6 da tabela periódica, classificados como calcogênios (X) que se ligam ao átomo metal (M). Devido às ligações M-X serem predominantemente do tipo covalente[15], essas apresentam o formato de treliça [2]. Utiliza-se a notação MX_2 para expressar os TMDs. Os elementos M correspondem aos metais de transição que se encontram no orbital d. Para os calcogênios, que se encontram no orbital p, utilizamos o X. A Figura 1.1 ilustra os TMDs, representando como se dá essas ligações dos átomos. Tais aspectos estruturais são os mesmos para todos os TMDs que serão avaliados nesse trabalho.

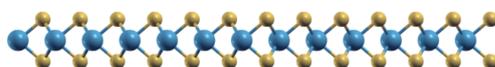


Figura 1.1 A estrutura atômica da monocamada dos TMDs, com os átomos amarelo extremidade corresponde os planos atômicos composto por (X = S, Se e Te), os átomos no centro da estrutura azul representa os metais como (Mo ou W).

Os TMDs pertencem à família de materiais inorgânicos em seu estado puro e podem ser classificados como semicondutores, isolantes, semimetais ou metais, dependendo dos átomos envolvidos[16]. Por exemplo, o MoS_2 e o WS_2 e todos TMDs com Mo e W que fazem ligação como S, Se são semicondutores[17]; Os WTe_2 e TiSe_2 são semimetais[18]; TaS_2 , NbS_2 , TaTe_2 , NbSe_2 , NbTe_2 e NiTe_2 são metálicos[19–21]; os NbS_2 e VSe_2 são metais[22, 23] e podemos ter os isolantes como o HfS_2 [24], a Figura 1.2 a) mostra uma tabela periódica onde estão demarcados os elementos de metais e os calcogênios que compõem a estrutura atômica dos TMDs. Alguns TMDs possuem estrutura cristalina hexagonal semelhante ao grafeno. Eles são compostos por metais de transição como M=Mo, W, Ta, Nb e Ni e os calcogênios X = S, Se e Te. Nos sistemas que formam camadas, essas são acopladas pelas interações de van der Waals, o que permite a clivagem do material. Por formarem camadas, é possível o estudo desses materiais de uma até muitas camadas, podendo, portanto, chegar em materiais bidimensionais (2D)[25].

Além disso, os TMDs são classificados como materiais que apresentam polimorfismo, é um fenômeno encontrado em sólidos cristalino que permite encontrar mais de um tipo arranjo cristalino em sólidos como TMDs. A estrutura atômica pode ser encontrada na forma prismática trigonal (1H) ou octaédrica (1T), como mostra a Figura 1.2 (d) e (e) para monocamada dos TMDs[26] formado pela repetição repetição periódica da célula unitária (b) e (c) a cada tipo de estrutura na fase 1H e 1T.

A diferença entre as estruturas 1H e 1T dos TMDs pode ser observada pela a posição dos átomos calcogênios entre os planos superior e inferior. A estrutura 1H o plano inferior de calcogênio é um espelhamento do plano superior como a Figura 1.2 (d) corresponde a mesma posição atômica em planos diferentes. Já a estrutura 1T os átomos calcogênicos no plano inferior da monocamada, tem rotação 180° como mostra a Figura 1.2 (e) em relação ao plano superior de átomos de calcogênio. Outra característica física encontrado na estrutura MX_2 devido o polimorfismo para materiais composto por átomo ($M=Mo$ e W ; $X= S$ e Se), esta relacionado com as fases que cada estrutura apresenta , a fase 1T é metaestável quando aplicado strain mecânico pode ser convertida para a fase 1H estável ou fase intermediária quando ligado a átomos de hidrogênio na superfície da camada[27] que será abordado durante o texto.

A monocamada do MoS_2 , como dos demais materiais TMDs pode ser extraída através do método de exfoliação mecânica, leva a uma estrutura atômica do- tipo trigonal (1H) com fase semicondutora [28]. Para o método de exfoliação química, com a utilização de solvente, pode-se obter uma alteração da fase nas coordenadas da estrutura da monocamada do MoS_2 , induzindo uma fase octaédrica para MoS_2 como metálico[29–31]. Neste trabalho o objetivo é determinar os mecanismos de transição de semicondutor-metal quando se aplica uma compressão nos materiais que devem se encontrar na fase semicondutora (1H).

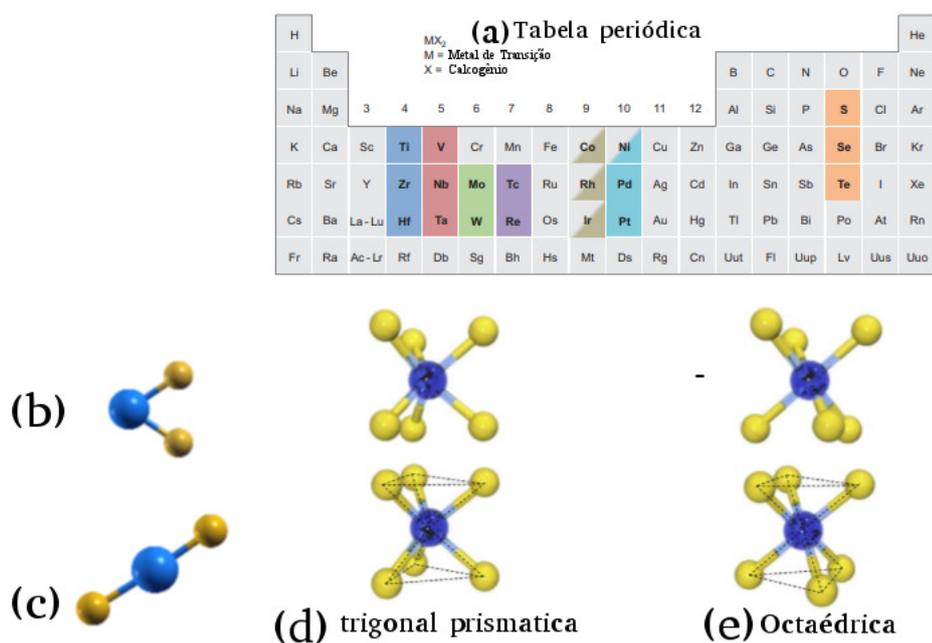


Figura 1.2 (a) Tabela periódica destacando os elementos que formam os materiais da família dos dicalcogenetos de metal de transição. (b) e (c) são a célula unitária respectivos a estrutura trigonal prismática (1H) e octaédrica (1T) representada pelo átomo de metal na cor azul e calcogênio amarelo. Em (d) temos a célula unitária da monocamada MX_2 -1H classificada como trigonal prismática e em (e) a estrutura atômica da monocamada MX_2 -1T que pode ser encontrada também na forma octaédrica (1T) ou trigonal antiprismática. Figura adaptada de [2, 3]

As monocamadas dos TMDs do tipo prismática trigonal tem um *gap* direto. Com o aumento do empilhamento de camadas temos um material com *gap* indireto. Por exemplo, para o MoS_2 a monocamada apresenta um *gap* direto teórico 1.8 eV entre os pontos K-K' entre as bandas de valência e condução, considerando que o momento seja nulo e não ocorra dispersão de fônons na rede. O *bulk* apresenta um *gap* indireto entre os pontos Γ e K', porém uma parte da energia é concedida aos fônons da rede, permitindo que a transição seja possível entre as bandas. Os valores teóricos do *gap* direto estão em torno de 1 eV. Com esta peculiaridade, esses materiais têm despertado grande interesse o uso na fabricação de transistores de efeito de campo, dispositivos optoeletrônicos e células solares.

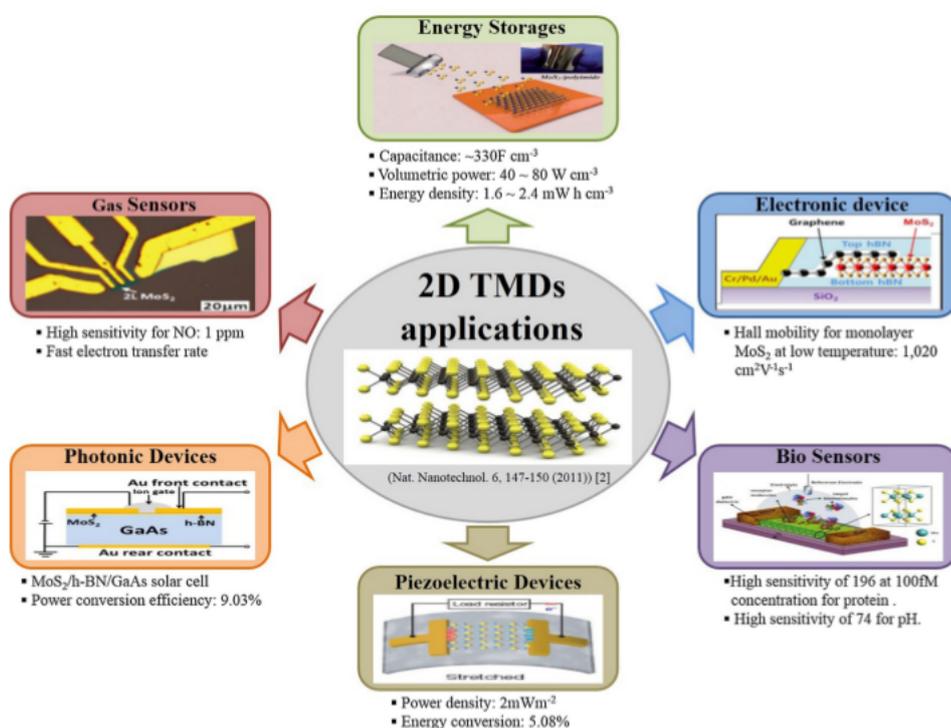


Figura 1.3 A figura apresenta alguns dispositivos que utilizam o MoS_2 em sua fabricação. Figura adaptada de [3]

1.1 Estrutura de rede

Os TMDs que trataremos nesse trabalho são todos da família de materiais hexagonais. Nesse caso sua célula unitária é composta por um átomo de metal (M) e dois de calcogênio (X). Atráves da repetição periódica com os vetores da célula unitária da rede no espaço real, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , é possível gerar toda a monocamada dos TMDs. Como exemplo, podemos citar o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) ou dissulfeto de tungstênio (WS_2). Os vetores utilizados da rede real e na

recíproca são os mesmos para todos os TMDs:

$$\vec{a}_1 = (a, 0, 0) \quad , \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0 \right) \quad (1.1)$$

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right) \quad , \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (0, 1, 0) \quad (1.2)$$

Os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 tem alta simetria nos pontos Γ , K e M na primeira zona de Brillouin (ver Figura 1.4). Os vetores tanto do espaço real como recíproco do bulk são os mesmo anteriores com o acréscimo de mais um vetor de rede \vec{a}_3 e \vec{b}_3 , correspondendo a periodicidade do *bulk* perpendicular ao plano camada:

$$\vec{a}_3 = (0, 0, c) \quad (1.3)$$

$$\vec{b}_3 = \left(0, 0, \frac{2\pi}{c} \right) \quad (1.4)$$

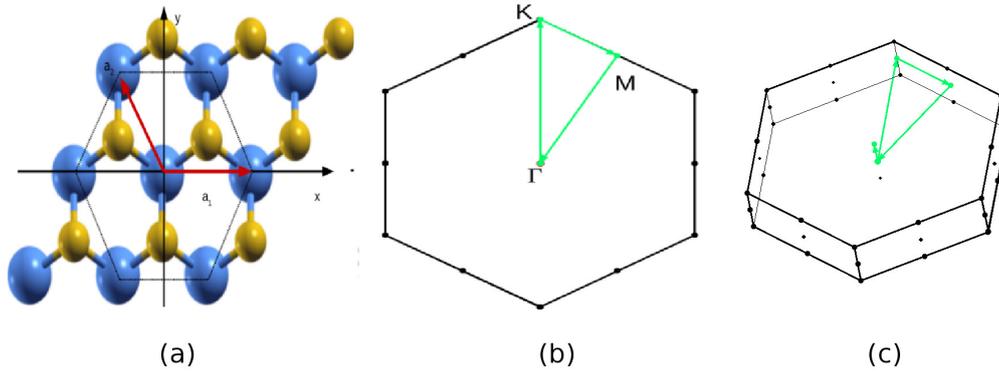


Figura 1.4 (a) Célula unitária no espaço real com uma forma hexagonal com os vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) O caminho percorrido no espaço recíproco Γ -K-M- Γ com os vetores do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . (c) Representação do espaço recíproco da primeira zona de Brillouin do bulk com os pontos Γ -K-M- Γ . Figura adaptada de [4]

1.2 Referencial Teórico

Conforme foi mencionado na introdução, o interesse deste trabalho é encontrar um método consistente que permita investigar a fenomenologia de transição semiconductor-metal que acontece em experimentos de injeção de carga com AFM em poucas camadas do TMDs. A hipótese é que podem existir mais de um fenômeno ocorrendo. O primeiro vem da compressão das camadas umas sobre as outras, resultando em uma deformação nas camadas e/ou na aproximação entre elas. A segunda hipótese é que existe um ambiente rico em moléculas que podem

ser adsorvidas na primeira camada das amostras, gerando, por exemplo, uma hidrogenação na superfície das primeiras camadas [32, 33].

Portanto, nessa seção, procuramos descrever uma revisão da literatura nos trabalhos que descrevem modulações das propriedades eletrônicas dos TMDs através de deformações, em um número n camadas, sob condições de compressão e a hidrogenação. Serão utilizados, principalmente, trabalhos que utilizam a teoria do funcional da densidade (DFT) com foco em propriedades ópticas, magnéticas e estrutura eletrônica [34–39].

Atualmente já existe um número considerável de trabalhos com abordagens em materiais 2D[40–42] como grafeno, nitreto de Boro (h-BN), dissulfeto de molibdênio (MoS_2), fósforo preto e etc. Ainda assim, muitas características físicas e químicas destes materiais estão sendo estudados por pesquisadores experimentais e teóricos com o mesmo objetivo [43–45] de compreender quais fatores físicos gera a transição de semicondutor para metálico nos materiais bidimensionais quando são submetidos a condições de injeção de carga elétricas, deformações mecânicas ou alteração química via hidrogenação. O desenvolvimento deste trabalho teve início investigando como as características da monocamada desses materiais e quais as alterações podem ser encontradas conforme se aumenta o número camadas. Apesar de muitos trabalhos mostrarem apenas a transição do MoS_2 , buscamos referências mais abrangentes que contenham um número maior dos TMDs [46–48].

Muitos trabalhos que foram revisados na busca dos fatores físicos que poderiam modular a estrutura eletrônica das multicamadas dos TMDs. Focamos em dois artigos escritos pelos autores Kumar and Ahluwalia et.al. O primeiro trabalho mostra o estudo de deformações com compressão axial e biaxial em bicamadas dos TMDs [5, 49]. Nessa revisão, apenas os resultados de compressão uniaxial foram abordados e considerados pelo fato dos métodos empregados serem parecidos com a metodologia que será utilizada em nosso trabalho.

Os resultados foram importantes para iniciar o estudo da modificação da estrutura eletrônica dos TMDs sob uma compressão partindo da bicamada dos TMDs. A Figura 1.5 mostra que a transição eletrônica desses materiais são diferentes entre os materiais analisados. MoS_2 , MoSe_2 e WS_2 apresentam *gap* indireto, enquanto MoTe_2 , WTe_2 e WSe_2 apresentam *gap* direto. A transição de *gap* direto é mencionada como uma característica encontrada nas monocamadas dos TMDs. Mas, segundo o autor, para alguns dos materiais analisados, a transição do *gap* direto se manteve para a bicamada em MoTe_2 , WSe_2 e WTe_2 . Quando a estrutura atômica das bicamadas dos TMDs foram submetidos a uma pressão uniaxial os materiais tiveram o fechamento total do *gap* como o MoSe_2 , MoTe_2 e WS_2 ocorrendo a transição de semicondutor para metal. Nesse caso, a pressão uniaxial promove a redução da distância entre as camadas internas dos TMDs. Os demais materiais tiveram uma redução considerável no *gap*.

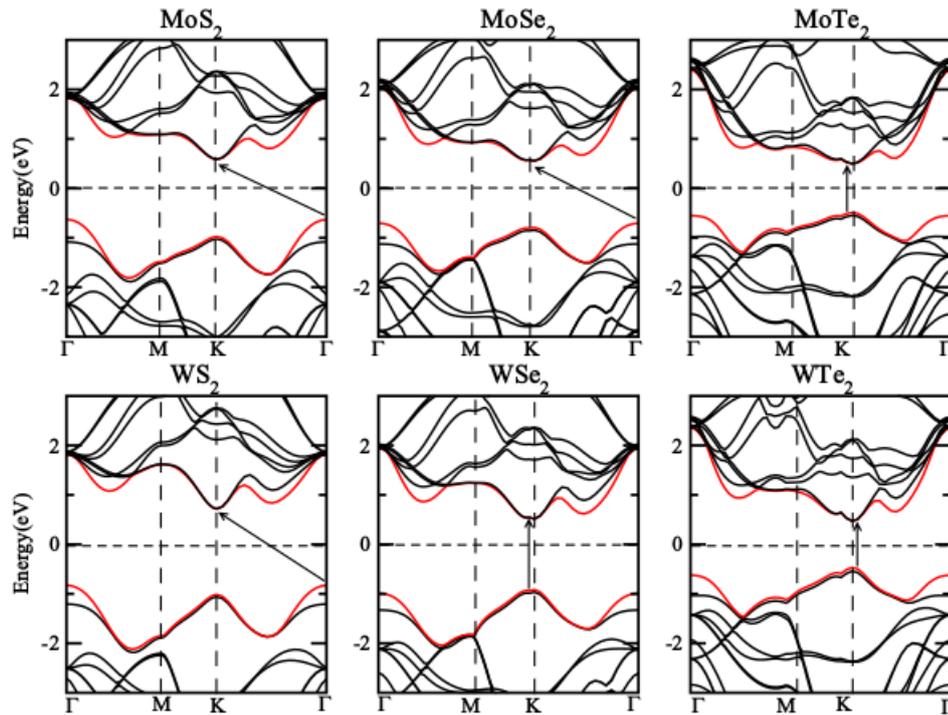


Figura 1.5 A estrutura de bandas das bicamadas de diferentes TMDs. A Figura mostra as possíveis transição para os TMDs semicondutores condição natural. Figura adaptada de [5]

O segundo trabalho realizado pelos mesmos autores Kumar and Ahluwalia et.al[49], relata alguns valores de parâmetro de rede estrutura MX_2 que foram obtido e comparado com outros autores [50, 51] características como alterações como redução do *gap* da monocamada, bicamada e poucas camadas mais e o *bulk*. Eles explicam os resultado pela influência de um confinamento quântico promovida pela redução da espessura da bicamadas e poucas camadas, junto com as alterações nos valores de parâmetro de rede da estrutura.

Os resultados apresentados nas Figura 1.5 são referentes ao estado puro sem deformações na bicamada TMDs e na Figura 1.6 temos o caso de compressão uniaxial [5]. Esses materiais passam por uma deformação na estrutura atômica com a redução da distância entre as camadas e a cada redução realizada entre as camadas corresponde a uma pressão aplicada sobre a estrutura da bicamada com alteração no parâmetro (a), com redução direta na área da célula unitária, resultando no aumento no valor da pressão, modificando a estrutura eletrônica conforme a Figura 1.6.

Podemos observar que a redução entre as camadas de 3.25 \AA para 2.25 \AA para todos os materiais gerou uma redução expressiva no valor do *gap* indireto para valores abaixo do *gap* da monocamada. Para os materiais como $MoSe_2$, $MoTe_2$ e WTe_2 a banda de valência cruza o nível de Fermi no ponto Γ . Isso mostra que as transições de semiconductor para metal nesses materiais é possível.

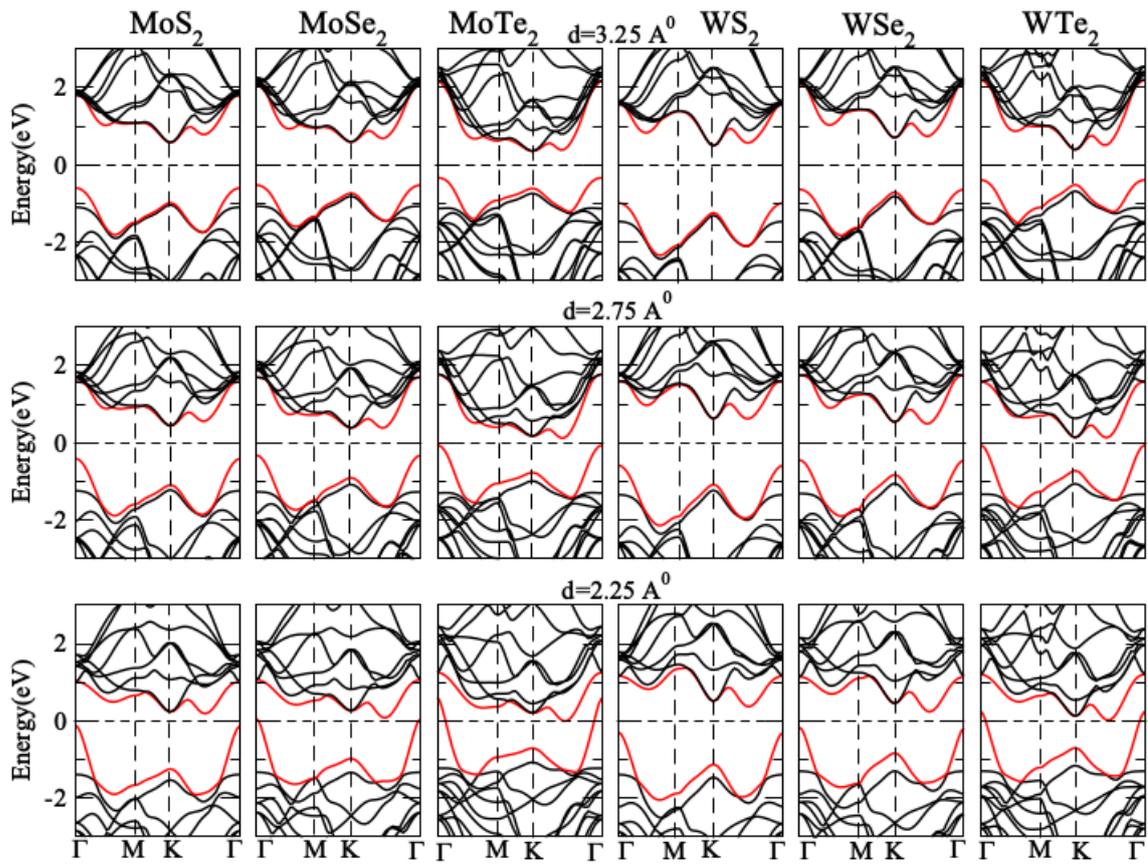


Figura 1.6 A estrutura eletrônica de banda na bicamada, reduzindo a distancia entre os planos de átomos de calcogênicos dos TMDs. adaptada de [5]

Foi observado por Kumar e Ahluwalia que estes materiais são sensíveis à deformações, em diversas direções, resultando em mudanças na estrutura eletrônica. Para modelagem das deformações, no primeiro caso, a distância entre as camadas é diminuída e, para evitar que voltem a posição original, o cálculo é realizado fixando as posições e vetores de rede dos átomos da célula unitária da bicamada dos TMDs. Apesar dos autores concluírem que tal metodologia seja eficiente para descrever as transições semicondutor-metal nos TMDs, procuramos por um modelo que seja mais realístico e factível em termos de comparação direta com os experimentos de compressão com AFM. Neste trabalho, desenvolvemos diferentes modelos de vínculos que permitem fazer essa comparação e para estimar propriedades físicas importantes para comparação com o experimento. Os vínculos implementados possibilitam a estrutura passar por uma relaxação durante o processo de compressão. Descrevendo uma situação mais realista com o experimento de AFM que será abordado com mais detalhes na seção 2.6.1.1.

A terceira análise que será realizada é referente a transição SM para o caso da hidrogenação na superfície dos TMDs. Este tipo de transição SM pode acontecer pela adsorção do hidrogênio na estrutura atômica na monocamada, ou nas camadas superiores, em sistemas de mais camadas [52]. Os elétrons no átomo de hidrogênio formam ligações do tipo covalente no átomo de calcogênio (X) na monocamada MX_2 . Alguns trabalhos reportam esse tipo de estudo na literatura [32, 33, 53]. O MoS_2 é reportado por possuir uma excelente capacidade de adsorção da molécula de hidrogênio (H_2). Cai et. al. [53], estudaram as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas em monocamadas hidrogenadas de MoS_2 . Eles mostraram que a hidrogenação cria níveis de defeitos no gap do MoS_2 , compostos principalmente de orbitais do nível 4d do Mo. Eles fizeram uma hidrogenação em uma faixa da superfície e mostraram que essa faixa se torna condutora. Em outro trabalho teórico, Jeon et. al. [54], estudaram a indução de magnetismo via hidrogenação em MoS_2 . Eles testaram diferentes configurações da adsorção do H nos sítios do S e mostraram que dependendo da posição do H, diferentes estados magnéticos podem aparecer.

Essa transição SM também pode ser encontrada para monocamada de outros TMDs. Em um trabalho experimental, Ma et. al. [33], mostraram que é possível criar ligações covalentes em MoSe_2 usando um tratamento de plasma de hidrogênio. A ligação covalente foi confirmada via experimentos de raio-x.

É possível também observar o aparecimento de estados no nível de Fermi quando outros tipos de átomos estão adsorvidos na superfície dos TMDs. Em um trabalho teórico, Li et. al. [55] estudaram a adsorção de monômeros de halogênios no MoS_2 . Todos os halogênios possuem energias de adsorção grandes. Eles observaram que uma adsorção em apenas um lado da monocamada com flúor (F) também gera um material metálico. Por fim, em um trabalho envolvendo pesquisadores teóricos e experimentais, Han et. al. [32], mostraram que a hidrogenação de MoS_2 induz na superfície a formação de listras correspondendo a uma fase

intermediária do MoS₂ entre as fases 2H e 1T. A hidrogenação revela estados eletrônicos na estrutura de bandas do material reduzindo o seu gap. Nesse caso, os autores descrevem uma hidrogenação em ambos os lados da monocamada, fazendo ligações com os enxofres.

Existem trabalhos na literatura de transição metal-semicondutor ou semicondutor-metal para transformações de fase de *bulk* de cristais de MoS₂, entre as fases 1T/1T' para fase 2H e vice-versa, usando lasers ou bombardeamento de elétrons [31, 56, 57]. A fase 1T do MoS₂ apresenta comportamento metálico e portanto a fenomenologia discutida aqui também poderia ser obtida via uma transformação de fase desse tipo. Nesse trabalho, discutiremos apenas os casos da hidrogenação e da transição por compressão.

Os trabalhos mencionados são importantes pois com eles conseguimos referências que mostram que a transição SM pode se encontrar quando aplicada uma compressão uniaxial sob a estrutura ou com a interação da estrutura atômica da monocamada MoS₂ com o gás de H₂ ou monômeros H ou halogênios. Então, nesse trabalho, focaremos o estudo em transições SM para monocamadas, bicamadas e tricamadas dos TMDs descritos. Faremos isso com e sem a hidrogenação. Utilizaremos como evidências para os modelos os experimentos realizados pelos colaboradores experimentais no experimentos de AFM conforme apresentado na introdução.

Metódos de Estrutura Eletrônica

I... a universe of atoms, an atom in the universe.

—RICHARD FEYNMAN

Neste capítulo introduziremos as principais metodologias e aproximações que foram utilizadas no trabalho. Para isso utilizamos muitas referências. Textos didáticos e de revisões, como o trabalho de Capelle e Payne [58, 59], livros textos da área de estrutura eletrônica como os de Szabo, Nogueira e Giustino [6, 60, 61], e os artigos originais, como os do DFT [62, 63]. A seguir trataremos como resolver o Problema de muitos corpos com mecânica quântica.

2.1 O Problema Quântico para Muitos Corpos

Inicialmente será realizado uma abordagem típica da mecânica quântica para um sistema composto por mais de uma partícula em um espaço tridimensional. Este tipo de formalismo está relacionado diretamente na análise de nanoestrutura e sólidos cristalinos que são formados por átomos e elétrons. A Figura 2.1 mostra um sistema composto por dois núcleos e dois elétrons. A primeira consideração importante neste sistema são as interações que ocorrem entre os núcleos e os elétrons. Essas interações são de natureza elétrica do tipo coulombiana podendo ser atrativa ou repulsiva. Considera-se que os átomos e elétrons não se encontram estáticos, mas em movimento constante um em relação ao outro. Um grande interesse neste sistema de muitos corpos é determinar a energia necessária para se manter em equilíbrio. Para este caso pode-se utilizar a equação de Schödinger não relativística independente do tempo e considerando cada tipo de interação que está ocorrendo entre os núcleos e os elétrons:

$$\hat{H}\Psi = \epsilon\Psi, \quad (2.1)$$

onde o \hat{H} é o operador Hamiltoniano. Neste sistema os núcleos tem massa nuclear M_A e M_B e número atômico (Z). Os elétrons (e) estão representados no hamiltoniano em unidades atômicas $\hbar=|e|=m_e=1$. Podemos escrever as distâncias envolvidas a partir da descrição em termos do vetor \mathbf{R}_A e \mathbf{r}_i , respectivamente a coordenada atômica e eletrônica. A distância entre o elétron e_i e o núcleo Z_A é $\mathbf{r}_{ia} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$, a distância entre os elétrons e_i e e_j é dada por $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ e, a distância entre os núcleos Z_A e Z_B , é igual a $\mathbf{R}_{AB} = |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|$.

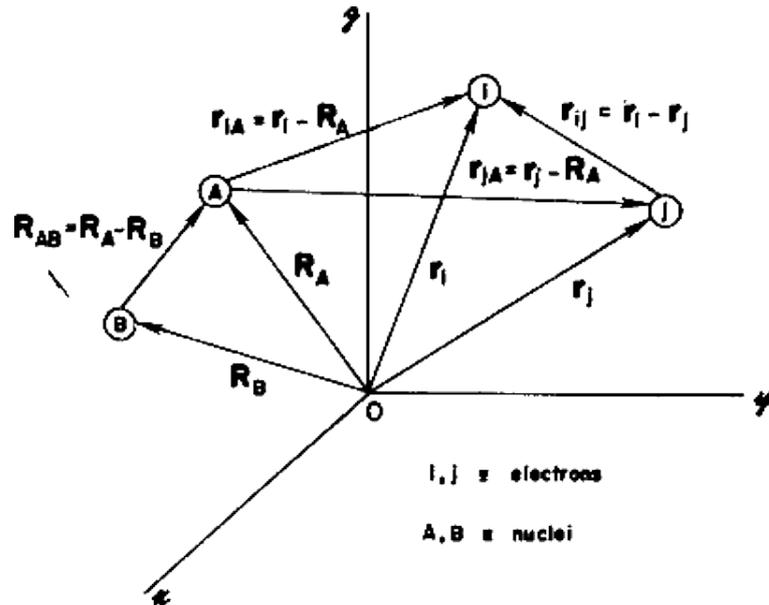


Figura 2.1 A coordenadas molecular do sistema: i, j = elétrons; A, B = núcleos. Adaptado de [6]

A equação 2.2 mostra o Hamiltoniano para o sistema. Os dois primeiros termos estão relacionados com a energia cinética dos elétrons e dos núcleos. O terceiro termo é a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons, seguido da repulsão entre os núcleos. O último termo é a interação de atração entre o núcleo Z_A e o elétron e_i .

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{j \neq i=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{A=iB=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \quad (2.2)$$

Cada termo do hamiltoniano 2.2 pode ser expresso como operador:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_e + \hat{V}_N + \hat{V}_{Ne}. \quad (2.3)$$

com:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (2.4)$$

$$\hat{T}_N = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_e = \sum_{j \neq i=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_N = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_N = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.8)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \quad (2.9)$$

substituição de cada operador na equação 2.3, se espera ter uma solução concreta, muitos corpos, são extremamente complexo. Embora conheçamos todos os termos do hamiltoniano que define a equação de Schödinger, resolver o problema de muitos corpos quanticamente é tecnicamente impossível. De fato, a solução analítica só é conhecida para o átomo de hidrogênio e para alguns outros casos específicos. Para todos os casos de muitos de corpos são utilizados métodos de aproximações confiáveis. Vamos abordar algumas aproximações, que foram antecessoras da teoria do funcional da densidade (metodologia que utilizaremos nesse trabalho), que são de grande importância no avanço da física na área de física da matéria condensada.

2.2 Aproximação Born-Oppenheimer

A abordagem realizada na aproximação de Born-Oppenheimer neste texto é uma avaliação qualitativa deste problema. O objetivo da aproximação é desacoplar os movimentos dos núcleos do movimento dos elétrons na busca de solucionar o problema de muitos corpos[64]. A primeira consideração importante proposta neste modelo, o núcleo é muito mais massivo, comparado com a massa do elétron. Fazendo a comparação entre a massa do próton (10^{-27} Kg) com a massa do elétron (10^{-31} kg), temos uma razão entre as duas massas, com a massa próton 1836 vezes maior que o elétron. Como o núcleo é composto por prótons e outras partículas, o elétron se move em campo fixo do núcleo[65, 66]. Esta consideração tem influência direta no Hamiltoniano 2.2. O segundo termo da equação pode ser desprezado, pois se considera que o núcleo esteja parado em relação ao elétron, e o termo de interação atrativa entre o elétron e o próton se torna um potencial fixo. Dessa forma, a equação 2.2 passa ser um Hamiltoniano eletrônico, onde o quarto termo da interação repulsiva entre os núcleos passa ser uma constante:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}$$

A aproximação de Born-Oppenheimer quando aplicada na equação Schödinger resulta em um problema de determinar a função de onda Φ_{ele} para o hamiltoniano eletrônico \hat{H}_{ele} : de interação elétron-elétron e núcleo-elétron. é mais constante

$$\hat{H}_{ele} \Phi_{ele} = E_{ele} \Phi_{ele}, \quad (2.10)$$

$$\Phi_{ele} = \Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}), \quad (2.11)$$

onde a função de onda será parametrizada pelas coordenadas dos núcleos. pois cada sistema composto de átomos, moléculas e elétron será encontrado um A função de onda Φ_{ele} ainda é um problema para se obter. A coordenada no terceiro termo da equação 2.2 não permite separar sua função de onda em um produto de funções dos elétrons separados. dos elétrons e explicitamente depende das coordenadas eletrônica, $\Phi(\mathbf{R}_A)_{Total} = \Phi_{total}(\mathbf{R}_A)x(\mathbf{r}_i)$. Então a energia do \hat{H}_{ele} terá uma dependência paramétrica do tipo:

$$E_{ele} = E_{ele}(\mathbf{R}_A) \quad (2.12)$$

eletrônicas Φ_{ele} , permite incluir a constante de repulsão nuclear na Resultando em uma energia total na forma:

$$E_{total} = E_{ele} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (2.13)$$

Considerando que o movimento do elétron seja mais rápido que o núcleo o resultado da aproximação se torna relevante sob o resultado encontrado para valores médios quando calculado sobre uma função de onda Φ_{ele} . Isso gera um Hamiltoniano nuclear, para o movimento do núcleo, pela média dos elétrons:

$$\hat{H}_{nuclear} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + E_{total}(\mathbf{R}_A) \quad (2.14)$$

A energia total é provida de um potencial dos movimentos nuclear. Assim na aproximação *Born – Oppenheimer* os núcleos se movem sobre uma superfície de energia potencial a partir da solução de um problema eletrônico. A energia para um sistema de muitos corpos é dada pela equação Schödinger, aplicando aproximação de *Born – Oppenheimer*, deve-se incluir energia eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. Com isso a função de onda que deve corresponder a função de onda total é

$$\Phi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A) = \Phi_{ele}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A) \Phi_{nucl}(\mathbf{R}_A). \quad (2.15)$$

Mesmo com toda consideração realizada pela aproximação de *Born – Oppenheimer*, ainda sobra um problema muito complexo que é a solução do problema eletrônico. As próximas seções mostram metodologias e aproximações que serão necessárias para resolver esse problema. fixo, corresponde a um potencial externo com informação sobre o sistema de através desta aproximação se torna importante para indicar qual caminho teve

2.3 O Princípio de Exclusão de Pauli

Na busca em aprimorar as aproximações, para sistema de muitos corpos, deve ser considerado cada detalhe. Para cada consideração que é atribuída sobre o comportamento do elétron e o núcleo, mais variáveis são introduzidas e devem ser consideradas para o refinamento dos resultados. O princípio de exclusão de Pauli para muitos corpos busca uma equivalência para os estados quânticos para elétrons que são partículas de spin 1/2. Considerando-se o caso de equações não relativísticas, as funções de onda na aproximação *Born – Oppenheimer*, foram consideradas como coordenadas apenas três variáveis no espaço tridimensional. Para estudar sistema composto por elétrons devemos introduzir funções de ondas para spins, $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ correspondente a spin para cima (spin up) e spin para baixo (spin down). Então pudemos considerar que o hamiltoniano eletrônico 2.11 depende não apenas das coordenadas espaciais (\mathbf{r}) mas também da coordenada do spin (ω). **X 2.20.** As funções de ondas para os spin α e β , deve satisfazer a condição de ortonormalidade:

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \beta(\omega) \quad (2.16)$$

ou

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (2.17)$$

e

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \alpha(\omega) \quad (2.18)$$

ou

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (2.19)$$

O formalismo requer descrever não apenas as três coordenadas espaciais de \mathbf{r} , mas também por uma coordenada de spin (ω). Denotamos as quatro coordenadas coletivamente por \mathbf{X} :

$$\mathbf{X} = (\mathbf{r}, \omega). \quad (2.20)$$

as coordenadas de cada um x_1, x_2, \dots, x_N princípio da anti-simetria. Garantindo que seja antissimétrico é o Se um sistema de N-elétrons é representado por uma função de onda $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$,

ele precisa satisfazer o princípios da anti-simetria:

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N). \quad (2.21)$$

O princípio da anti-simetria, ou mais conhecido como princípio da exclusão de Pauli, garante que dois elétrons idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. De outra maneira, isso que dizer que a função de onda total do sistema deve ser antissimétrica com respeito a troca de duas partículas, e para o caso atômico, por exemplo, dois elétrons de um mesmo átomo não pode ter os mesmos quatro números quânticos (n, l, m_l, m_s) . De onda seja exata antissimétrica da função de onda. Esta definição para os elétrons é *Fermi – Dirac*, as exigências de antissimetria podem ser aplicadas utilizando o determinante de Slater.

2.4 Aproximações Hartree e Hartree-Fock

2.4.1 Produto de Hartree

Durante muitos anos a busca por uma solução para o problema de muitos corpos na mecânica quântica passou a ser o centro da atenção no ramo de física da matéria condensada. Com a atenção direcionada na busca de novos métodos e aproximações consistentes com a melhor resolução do problema de muitos corpos. Uma consideração importante para grande avanço dessa área foi a tentativa em abordar os problemas na estrutura eletrônica sem considerar parâmetros empíricos. Esses métodos são conhecidos como métodos de primeiros princípios ou ab initio. Este tipo de metodologia é utilizada nas teorias de Hartree, Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade. Discutiremos a seguir esses métodos.

A ideia central da teoria de Hartree ¹ propõem uma solução para o sistema de N-elétrons utilizando a equação de Schödinger (a função de onda dependerá 3N variáveis, sem considerar as coordenadas de spin). O Hamiltoniano eletrônico ² é composto pela energia cinética dos elétrons, no segundo termo a interação de repulsão coulombiana e o terceiro termo pela interação de atração entre os elétrons:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.22)$$

Para encontrar a energia minimizada do sistema, na equação $\hat{H}\Phi = E\Phi$, Hartree propôs utilizar o método variacional para um Hamiltoniano de N-elétrons utilizando uma função “teste”:

¹ O físico Douglas Rayner Hartree nos ano de 1927, um ano apos Schödinger ter publicado sua equação, propôs tratar átomos envolvendo muitos elétrons.

² O subscrito (ele) no Hamiltoniano eletrônico será denotado apenas como H, caso seja necessário utilizar o subscrito, será citado durante o texto.

coordenadas de spin.

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.23)$$

Para se encontrar o autovalor E através do princípio variacional, a função de onda proposta $\Psi(\mathbf{r})$ é dada como um produto de funções para cada função Φ_i^S esteja associada às coordenadas de um elétron:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi(\mathbf{r}_1), \phi(\mathbf{r}_2), \dots, \phi(\mathbf{r}_N). \quad (2.24)$$

Este produto de funções de onda é conhecido como o produto de Hartree. Então a função deve variar de Φ_i^S mais o acréscimo de $\delta\Phi_i^S$ para encontrar a energia minimizada $\delta E = 0$. Logo a função de onda tem que preencher algumas condições. Uma delas é a restrição de normalização $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$, após de realizar a escolha da função de onda e aplicação do método variacional. Os resultados serão do tipo de elétrons livres independentes, que descreve o movimento dos elétrons em campo de potencial efetivo. Uma observação importante que a escolha da função Φ_i^S tem influência direta no potencial efetivo dado na equação abaixo:

$$\left[-\frac{1}{2m} \nabla_i^2 + V_{ef} \right] \phi_i = E_i \phi_i \quad (2.25)$$

Então com energia E do sistema, com o funcional $E[\phi_i] = \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle$, teremos uma solução para elétrons livres se movendo em potencial efetivo dado por:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dr' \right] \phi_i = E_i \phi_i. \quad (2.26)$$

A escolha da função de onda aplicada ao princípio variacional resultou na equação 2.26. Não há modificação nos dois primeiros termos conforme eq. 2.22, mas o último termo é denominado como potencial de Hartree, que descreve a interação coulombiana entre os elétrons em uma nuvem eletrônica (densidade eletrônica) promovida pelos os demais elétrons. A equação 2.26, como foi mencionada no início do texto, não contém nenhum parâmetro empírico e sua solução deve ser autoconsistente. Porém esse método de Hartree não consegue explicar corretamente algumas propriedades físicas como a energia entre as ligações químicas entre os átomos. Um dos problemas atribuídos a essa falha é que não foi levado em conta o princípio de antissimétrica de férmions dada por equação 2.21.

A solução deste problema foi realizada alguns anos mais tarde levando em conta a questão da antissimetria do produto de Hartree[67]. A reformulação foi através de uma escolha para uma função de onda melhorada considerando a antissimetria através da utilização do determinante de Slater[68] dado pela equação 2.27. Este método foi desenvolvido por Fock e Slater, que levou ao aprimoramento da teoria de Hartree, e é conhecido como método Hartree-Fock.

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \dots & \phi_K(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) & \dots & \phi_K(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_i(x_N) & \phi_j(x_N) & \dots & \phi_K(x_N) \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

No determinante de Slater para N elétrons as linhas são indexadas pelos elétrons, e as colunas pelos spin-orbitais. O fator $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ é a normalização da função $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, para os spins-orbitais que forma conjunto ortonormal.

$$\langle \phi_i(\mathbf{x}) | \phi_j(\mathbf{x}) \rangle = \int d\mathbf{x} \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) = \delta_{ij} \quad (2.28)$$

Para obter o valor da energia E segue o mesmo procedimento, que foi mencionado no método de Hartree, e se encontra no Apêndice A para o método de Hartree-Fock. O resultado encontrado para aproximação de Hartree-Fock é muito similar com a que foi encontrado anteriormente no método de Hartree. A diferença principal é que o Hamiltoniano eletrônico é acrescentado de mais um termo. Isso se deve a escolha da função de onda Φ_i^S , ser mais elaborada através de uma combinação linear do determinate de Slater. Este novo termo no Hamiltoniano é conhecido como termo de troca (*exchange*)[69], para este termo não existe análogo clássico.

$$V_x = -\frac{1}{2} \sum_{i,j,S} \iint d^3(\mathbf{r})(\mathbf{r}') \frac{\phi_i^{S*}(\mathbf{r}) \phi_i^S(\mathbf{r}) \phi_j^{S*}(\mathbf{r}') \phi_j^S(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.29)$$

Para o potencial de troca, conforme a equação 2.29, se $\phi_i = \phi_j$ os elétrons de mesmo spin tente a se manter afastados.

Apesar das teorias de Hartree e Hartree-Fock, e outras teorias depois delas, tratarem o problema eletrônico, elas não são computacionalmente factíveis. A razão é que a chave para solução do problema é uma função de onda de $3N$ variáveis mais variáveis de spin. Outras teorias foram criadas baseadas em uma grandeza mais simples, a densidade eletrônica, que simplifica a quantidade de variáveis para apenas três. Na próxima seção iremos falar sobre essas teorias.

2.5 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria do funcional da Densidade (sigla inglesa DFT) é uma técnica ab initio (livre de parâmetros empírico ou arbitrários), e teve uma evolução através dos anos usando como alicerce outras teorias como a aproximação de Thomas-Fermi (TF). Essa aproximação foi desenvolvida independentemente por Thomas (1927) e Fermi(1928) e é baseada na densidade de elétrons do sistema. A extensão da aproximação TF é a teoria do funcional da Densidade que foi desenvolvida 1964 com base no trabalho de Pierre Hohenberg, Walter Kohn e Lu Jeu Sham [63, 70].

Por este trabalho, Walter Kohn veio a ser agraciado com o prêmio Nobel de Química em 1998. Grandes avanços na aplicação do DFT foram realizados por Kohn e Sham em 1965. A aplicação da DFT em trabalhos realizados com átomos, moléculas e sólidos, se encontra em constante evolução. Com o passar dos anos a DFT tem se mostrado como um dos métodos mais eficiente para cálculos de propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais, entre muitas outras, com um grau de precisão comparável com o dados experimentais.

O fundamento da DFT está alicerçado nos dois teoremas desenvolvidos por Hohenberg e Kohn (conhecidos como Teoremas de HK). A aplicação prática dos teoremas veio um ano depois com a famosa equação de Kohn-Sham. Discutiremos a seguir os fundamentos da DFT.

2.5.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

- 1º Teorema de Hohenberg-Kohn

Teorema 2.1. *o potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, ou seja,*

$$v(\mathbf{r}) = v[n](\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn (HK) propõem uma solução para um sistema de N elétrons interagentes estabelecendo a densidade eletrônica como variável a ser obtida do sistema. Diferente das outras aproximações como a de Hartree-Fock, que tem como termo chave a função de onda, o ponto principal desta teoria é justamente direcionar a busca da solução para densidade $n(\mathbf{r})$. Consideremos o hamiltoniano abaixo:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (2.31)$$

ele é formado pela energia cinética dos elétrons \hat{T} e potencial de repulsão coulombiana entre os elétrons \hat{U} , esses dois operadores são universais para qualquer sistema que contenha elétrons. O que irá diferenciar um sistema do outro é o potencial externo \hat{V} que torna o Hamiltoniano único para determinado sistema de N elétrons.

A prova do teorema de HK é feita utilizando o método de redução ao absurdo. Os argumentos apresentados inicialmente para essa prova são que dois sistemas diferentes, com potenciais externos diferentes, $v(\mathbf{r})$ e $v(\mathbf{r})'$, leva a estados diferentes ψ e ψ' . Portanto, a densidade eletrônica de cada sistema deverá ser diferente, assumindo uma característica única do sistema.

Por hipótese, vamos admitir que existe um sistema com um hamiltoniano \hat{H}' , com potencial externo $v'(\mathbf{r})$, atuando em ψ' e que o potencial externo, $v(\mathbf{r})$, do primeiro sistema,

tenha a mesma densidade $n(\mathbf{r})$. Vamos utilizar abaixo o teorema variacional, com essas considerações, para demonstrar o primeiro teorema de HK. Vejamos, para o hamiltoniano \hat{H} , temos:

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.32)$$

Analogamente, para \hat{H}' :

$$E' = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle \quad (2.33)$$

O princípio variacional diz que

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \leq \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \quad (2.34)$$

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle \leq \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.35)$$

mas a energia E pode ser escrita como:

$$E = \int \mathbf{v}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V} | \psi' \rangle, \quad (2.36)$$

então

$$E \leq E' + \int [\mathbf{v}(\mathbf{r}) - \mathbf{v}'(\mathbf{r})] n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.37)$$

Se realizamos o mesmo procedimento mas para se determinar E'

$$E' \leq E + \int [\mathbf{v}'(\mathbf{r}) - \mathbf{v}(\mathbf{r})] n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.38)$$

Se somarmos E e E' obtemos o absurdo:

$$E + E' \leq E + E'. \quad (2.39)$$

Portanto, concluímos que $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ é um funcional único da densidade. O primeiro teorema demonstra que a densidade $n(\mathbf{r})$ do estado fundamental deve conter as informação sobre os observáveis, autoestados e o valor esperado dos sistemas. Dessa forma, a função de onda de cada sistema é um funcional único da densidade $\psi_0 = \psi_0[n_0]$. Com base nessas informações pode-se determinar a energia do estado fundamental $E[n_0(r)]$, que é funcional da densidade. Além disso, todos os observáveis físicos serão funcionais da densidade:

$$O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[n(r)]. \quad (2.40)$$

- 2º Teorema Hohenberg-Kohn

Teorema 2.2. A energia do estado fundamental $E_0[n]$ é mínima para densidade $n(\mathbf{r})$ exata,

$$E_0[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.41)$$

O segundo teorema afirma que a energia do estado fundamental $E_o[n]$ é mínima para a densidade do estado fundamental $n(r)$ exata. Seja o funcional:

$$E[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.42)$$

A densidade $n(r)$ é determinada pelo estado ψ_i não necessariamente a densidade proveniente $\hat{H} = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle$ que é n_o .

$n \neq n_o \Rightarrow \psi \neq \psi_o$, ou seja $E > E_o$ pela unicidade da relação $n \Leftrightarrow \psi$

$n = n_o \Rightarrow \psi = \psi_o$, ou seja $E = E_o$

O teorema afirma que a energia $E[n]$ é um funcional de $n(r)$, cujo o valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ E[n] &= F[n] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (2.43)$$

O termo $F[n]$ é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano e o termo $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ depende do sistema em questão analogamente temos;

$$E[n_o] = \langle \psi_o | \hat{T} + \hat{U} | \psi_o \rangle + \langle \psi_o | \hat{V} | \psi_o \rangle \quad (2.44)$$

$$E[n_o] = F[n_o] + \langle \psi_o | \hat{V} | \psi_o \rangle \quad (2.45)$$

Onde ψ_o é a função do estado fundamental. Como n determina ψ_o e como n é determinado por algum potencial externo, isto é, que são v representáveis, então podemos aplicar o teorema variacional isto é.

$$E[\psi_o] \leq E[\psi]$$

$$\langle \psi_o | \hat{T} + \hat{U} | \psi_o \rangle + \langle \psi_o | \hat{V} | \psi_o \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

então

$$E[n_o] \leq E[n]$$

O trabalho desenvolvido por Hohenberg-Kohn demonstra que a energia total de um conjunto de N -elétrons no estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica.

2.5.2 Equação de Kohn-Sham

Os teoremas de HK não mostram como se aplicar a DFT e nem mostram uma maneira de se escrever os observáveis como funcionais da densidade. Dessa forma, escrever a energia como funcional da densidade ainda era desconhecida. A resposta veio com o trabalho realizado por Walter Kohn e Lei Jeu Sham[63], que tem como objetivo se obter um funcional para energia de um sistema real. Inicialmente se considera um sistema de elétrons não interagentes em um sistema (fictício) de gás de elétrons. O Hamiltoniano deste sistema será:

$$H_s = T_s + V_s \quad (2.46)$$

com o funcional de energia dado por:

$$E_s = T_s[n] + \int V_s(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

o termo $T_s[n]$ é a energia cinética e V_s o potencial externo do sistema não interagente. Se considerarmos que a densidade do sistema seja a soma de cada elétron do sistema:

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_i r_i |\psi|^2, \quad (2.48)$$

conforme o primeiro teorema a função de onda ψ é também um funcional único da densidade, então a solução para este sistema é dada por

$$[T_s + V_s] \psi(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi(\mathbf{r}), \quad (2.49)$$

que é válida para um sistema de partículas não interagentes. Propõe-se realizar o mesmo procedimento para um sistema real. Com a seguinte consideração: ambos sistemas tenha a mesma densidade do estado fundamental sobre a influência de um potencial externo. Esta consideração irá modificar o potencial V_s para potencial efetivo médio V_{eff} . Considerando que este potencial seja auto-consistente essa equação pode ser representada para o sistema real como:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.50)$$

e o funcional da energia agora será:

$$E[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r}) + E_{xc}. \quad (2.51)$$

O funcional energia para o sistema interagente é composto pelos termos de energia cinética do sistema não interagente T_s e a energia de Hartree, o potencial externo, e o termo E_{xc} , é chamado de energia de troca e correlação, com origem do inglês “exchange and correlation energy”. Então toda dificuldade para se tratar o sistema interagente esta associado ao E_{xc} :

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = (T[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})]) + (V_{ee}[n(\mathbf{r})] - U_{Hartree}[n(\mathbf{r})]) \quad (2.52)$$

O primeiro termo é um funcional universal de densidade da energia cinética total $T[n(\mathbf{r})]$ menos o termo da energia cinética de um sistema não interagente. V_{ee} é a interação coulombiana do sistema real, nenhum destes termos ainda são conhecidos como funcionais exatos da densidade até momento e esse é o motivo da dificuldade em ter uma solução exata. Temos $V_{ee}[n]$ que é composto pela soma potencial coulombiano médio, um termo de troca é um termo correlação eletrônica:

$$V_{ee} = V_H[n] + V_x[n] + V_c[n]. \quad (2.53)$$

Dessa forma, a energia total HK $E = E[n]$ pode ser escrita como

$$E[n] = T_s[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (2.54)$$

ou

$$E = T_s[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r|} dr dr' + \int n(r)v(r)d^3r + E_{xc}[n] \quad (2.55)$$

onde T_s e $V[n]$ são dados por:

$$T_s = \sum_{i=1}^n \int d^3r \psi^{\sigma*}(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi^{\sigma}(r) \quad (2.56)$$

e

$$V_{ext} = \int d^3r n(r)v_{ext}(r). \quad (2.57)$$

É necessário minimizar energia em relação a $n(r)$ para determinar a energia fundamental do sistema. Para isso será utiliza-se o princípio variacional aplicado no funcional da energia

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_H[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(r)} \quad (2.58)$$

com $0 = \frac{\delta T_s}{\delta n(r)} + v(r) + v_H(r) + v_{xc}$ e $v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$. Para um sistema de partículas não interagentes sob ação de $v_{eff}(r)$ temos:

$$0 = \frac{E_{eff}[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{eff}[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + v_{eff} \quad (2.59)$$

onde as derivadas de cada termo, substituídas na eq 2.50, formam um conjunto de equações, sendo a densidade $n_s(r) \equiv n(r)$ e $v_{eff} = v(r) + v_H + v_{xc}$, conhecidas como equações de Kohn-Sham. O processo para resolver a equação de Kohn-Sham segue a mesma metodologia que se utilizou no método de aproximação Hartree-Fock, com uma solução com cálculos autoconsistentes:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[n] \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.60)$$

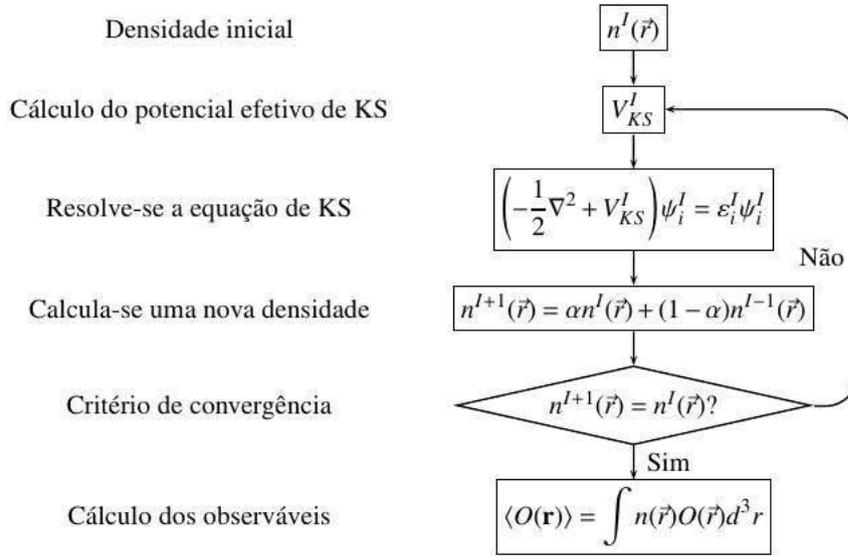


Figura 2.2 Um ciclo autoconsistência do DFT. Adaptado

[71]

Após a convergência de n , utilizando o ciclo autoconsistente da Figura 2.2, obtemos a densidade do estado fundamental uma vez que teremos minimizado a energia total.

A partir disso fica fácil escrever a energia total em função dos autovalores de KS. Temos que:

$$\begin{aligned} V[n] &= \int d^3 r \mathbf{v}(r) n(r) = \int d^3 r [\mathbf{v}_{eff} - \mathbf{v}_H(r) - \mathbf{v}_{ex}(r)] \\ &= V_{eff} - \int d^3 r [\mathbf{v}_H(r) + \mathbf{v}_{xc}(r)] \end{aligned} \quad (2.61)$$

Assim, a energia para o sistema não interagente será $\sum_i \epsilon_i$, de modo que a energia total pode ser escrita como [58]:

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n_0(r)n_0(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int d^3 r \mathbf{v}_{xc}(r) n_0(r) + E_{xc}[n_0] \quad (2.62)$$

2.5.3 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade para o Funcional $E_{xc}[n]$

A DFT possui uma formulação muito bem elaborada e até então é uma teoria exata. O problema é que não se conhece, até o momento, uma forma exata para se escrever o funcional de troca-correlação em função da densidade para qualquer sistema. O potencial de KS, \mathbf{v}^{KS} , tem a seguinte forma:

$$\mathbf{v}^{KS} = \mathbf{v}(n) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3 r' + \mathbf{v}_{xc}(n) \quad (2.63)$$

Nessa equação o termo \mathbf{v}_{xc} é o termo não conhecido. Para se aplicar o método precisa-se escolher alguma aproximação para o funcional de troca-correlação que dará a parte da energia E_{xc} .

A primeira escolha a ser realizada é a aproximação da densidade local (LDA, do inglês *Local-density approximation*). Nessa aproximação se considera que a energia de troca-correlação do sistema não-homogêneo interagente de muitos elétrons como sendo a energia de um sistema interagente de gás de elétrons homogêneo. A parte de troca, E_x é obtida exatamente já que a energia de troca de um gás de elétrons é conhecida [58]. A parte de correlação não é conhecida exatamente, mas pode ser obtida através de simulações de Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo. O resultado mais conhecido foi obtido por Ceperley and Alder em 1980 [72]. Dessa forma, é possível escrever a energia de troca-correlação na aproximação LDA como:

$$E_{xc}[n] \cong E_{xc}^{LDA} = \int [\epsilon_x(n(r)) + \epsilon_c(n(r))] n(r) d^3r \quad (2.64)$$

A aproximação LDA é coerente quando aplicada a sistemas onde a densidade eletrônica $n(r)$ é uniforme. Como a maioria dos sistemas a densidade é fortemente heterogênea, considerando a densidade de um sistema real, então utilizamos um refinamento LDA que expressa um funcional E_{xc} em termo de gradiente da densidade. Esta aproximação é conhecida como expansão generalizada em termos de gradientes (GGA):

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(r), \nabla n(r)) d^3r \quad (2.65)$$

As aproximações para o funcional E_{xc}^{GGA} mais utilizadas foram desenvolvidas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE), Lee-Yang-Parr-Becke, Perdew, Becke [58]. As aproximações (LDA/GGA) são as mais utilizadas em estudos em área de pesquisa que estuda propriedade eletrônicas de sólidos, sistemas biológicos como cadeia de ácido desoxirribonucleico (DNA) entre vários outros modelos que avaliam ligações químicas, covalente, iônica e metálica. Os resultados teóricos obtidos com estas aproximações podem apresentar valores de energia de **gap** próximos dos resultados encontrados experimentalmente.

2.5.4 Força Atômica e o Teorema de Hellmann-Feynman

Os resultados que serão obtidos através da simulação deverão viabilizar uma assimilação mais clara da fenomenologia da estrutura do TMDs sob pressão. Para começar explicar a metodologia utilizada para aplicação de pressão nos TMDs, será abordada primeiramente o conceito de força atômica [73] encontrada em sólidos e moléculas. Essa força atômica é uma consideração importante para a implementação será utilizada para explicar a influência da força externa aplicada sob os TMDs. Discutiremos então um teorema importante que trata sobre como calcular a força nesses sistemas utilizando mecânica quântica [74].

O hamiltoniano de um sistema quântico de muitos corpos tem uma dependência com posição dos núcleos do sistema. Dessa forma, o Teorema de Hellmann-Feynman (THF) [75] pode ser

utilizado para determinar as forças nos núcleos, de modo a determinar a configuração mais estável do sistema. Se o hamiltoniano \hat{H}_λ depende de um parâmetro λ , para qualquer solução variacional Ψ_λ temos:

$$E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle, \quad (2.66)$$

de modo que,

$$\begin{aligned} \frac{dE_\lambda}{d\lambda} &= \left\langle \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \right\rangle + \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} \rangle + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \\ &= E_\lambda \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_\lambda | \Psi_\lambda \rangle + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \end{aligned} \quad (2.67)$$

o primeiro termo de 2.67 se anula quando Ψ_λ é autofunção de \hat{H}_λ , de modo que o THF dá

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (2.68)$$

Podemos utilizar o THF para determinar as geometrias de equilíbrio de uma molécula ou um sólido variando as posições nucleares até que a energia seja um mínimo e $-\partial E / \partial \mathbf{R}_I$ (\mathbf{R}_I sendo a posição do núcleo I) seja zero.

2.6 SIESTA

A implementação computacional da DFT existe em diferentes códigos, cada código possui sua particularidade. Existem códigos que utilizam diferentes tipos de bases, como as bases de ondas planas e há também códigos conhecidos como métodos *all-electron* (ou métodos com todos os elétrons). Grande parte das implementações do DFT consiste em diminuir o custo computacional da implementação para que seja tratável sistemas com um grande número de átomos e elétrons. Uma maneira de fazer isso é utilizando a aproximação de pseudopotencial. Uma outra maneira de fazer isso é utilizando um conjunto de bases estritamente localizadas. A Aproximação de pseudopotencial e o uso de bases locais são empregadas no SIESTA, programa que utilizaremos nesse trabalho. O SIESTA [12], (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) é escrito em Fortran 95 e é implementado para cálculos de estrutura eletrônica, propriedades ópticas, dinâmica molecular ab initio, propriedades de transporte, entre outros, de moléculas e sólidos. Seu desenvolvimento teve início nas décadas de 70 e 80 para determinação de forças de longo alcance e potenciais interatômicos empíricos [76], mas foi na década de 2000 que desenvolveu-se métodos para problemas de característica quântica. O formalismo utilizado na teoria do DFT é complexo, mas os resultados são confiáveis [59].

Para realizar os cálculos, utilizamos os pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins, na forma fatorada de Kleinmann-Bylander. A teoria do pseudopotencial é utilizada

para simplificar cálculos de estrutura eletrônica com DFT e outras metodologias. Essa teoria utiliza o fato que os elétrons mais internos dos átomos são quimicamente inertes e não participam na formação de ligações químicas. Considera-se que as funções de onda que os representam se alteram muito pouco quando o átomo é colocado em outro ambiente químico. Consequentemente, torna-se possível fazer os cálculos atômicos, para sistemas com muitos átomos como um sólido ou uma molécula grande, levando em conta somente a densidade de valência a ser determinada autoconsistentemente para o sistema de interesse.

Para a base utilizamos um conjunto de bases dupla- ζ mais as funções de polarização que são conhecidas como base DZP. Todas as geometrias foram completamente relaxadas, de modo que a maior componente do vetor de força em qualquer átomo fosse menor que 10 meV/Å. Além disso, o critério de convergência na matriz densidade em todos os cálculos neste trabalho é de 10^{-4} . O grid no espaço real é equivalente a uma onda plana de energia de corte de 350Ry (MeshCutoff). Em todos os cálculos usamos um k-grid dado pelo esquema de Monkhorst-Pack [77] para integrar a zona de Brillouin.

2.6.1 Método Utilizado nos cálculos em multicamadas de TMDs

Para descrever os processos de modificações estruturais, e principalmenete na estrutura eletrônica, dos materiais que serão estudados nesse trabalho, implementamos uma sub-rotina em fortran no código SIESTA com o intuito de simular a aplicação de força nos materiais. O intuito é simular aplicações de forças uniaxiais como aplicada por uma ponta de AFM, utilizadas por nossos colaboradores experimentais. A seguir descreveremos a metodologia empregada nessa implementação.

2.6.1.1 Metodologia para implementação do vínculo

Os resultados experimentais obtidos para multicamadas de MoS₂ e outros TMDs, nas condições de compressão uniaxial com AFM, pelos colaboradores experimentais o Prof. Dr Bernardo Neves (UFMG) e Prof. Dra Ana Paula M. Barboza (UFOP) e o MSc. Mauricio Bessa, foram apresentados na Figura 2. É possível que o comportamento da injeção de carga com a força possa ser explicada utilizando um modelo de adsorção de hidrogênios nos TMDs juntamente com modelos de compressão dos TMDs. Vamos focar nossa implmentação pensando nessas duas prováveis fenomenologias.

O programa SIESTA possui uma sub-rotina para implementações que usaremos para o nosso propósito. O arquivo da sub-rotina no siesta se chama “constr.f” e nela é possível alterar forças através de vínculos, stress e posições atômicas. A ideia é fazer uma implementação generalizada, com blocos de entrada no *input* do siesta, para que seja mais fácil de aplicar o método. As

Figuras 2.5 e 2.4 apresentam o modelo de bloco no *input* que utilizaremos.

Para submeter pressões aplicada na estrutura dos TMDs, será implementado dois modelos de vínculos. Os detalhes da sub-rotina estão apresentadas no Apêndice B. A Figura 2.3 ilustra como os vínculos são empregados. Utilizamos vínculos diferentes por razões que ficarão mais

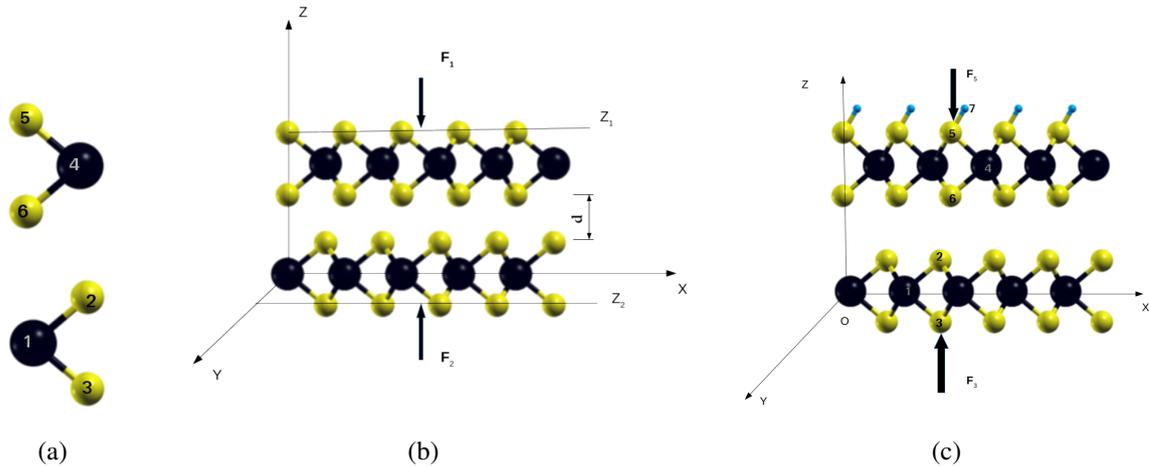


Figura 2.3 (a) A representação esquemática da bicamada de MoS₂ com os índices das posições dos átomos. Os átomos da cor preta são os Molibdênio (Mo) e os de amarelo Enxofre (S). A primeira camada é composta pelos átomos de índice (1,2 e 3), e a segunda camada pelos átomos de índice (4,5 e 6). (b) A bicamada de MoS₂ com aplicação do “block Pressure by constrained atomic position” possibilita fixar os átomos calcogênios no plano Z₁ superior da segunda camada como se fosse uma parede fixa, como se fosse uma força F₁ de mesma magnitude com sentido oposto as forças de interação atômicas da estrutura da bicamada do MoS₂. Representado a ponta da sonda do aparelho de AFM. O plano Z₂ permite restringir fixar os átomos calcogênio que estão no plano inferior da primeira camada, como se fosse o substrato aplicado uma força normal F₂ na estrutura. A distância d corresponde a distância entre as camadas no interior da estrutura. (c) A bicamada de MoS₂, com aplicação do segundo vínculo com aplicação direta da força nos átomos de enxofre da extremidade da bicamada MoS₂. Os átomos de Hidrogênio (H) está representado pela cor azul claro. Para a bicamada de MoS₂ o átomo 5 está na parte de cima da estrutura com a força atuando direta nele. O átomo 3 a força nele é sempre zero.

claras depois. Contudo, como vamos mostrar, os resultados são similares para os dois vínculos. Basicamente utilizamos um vínculo que aplica uma restrição nas posições atômicas dos átomos, como na Figura 2.3(b), e outro vínculo cujo o intuito é aplicar uma força diretamente nos átomos, como na Figura 2.3(c). Cada vínculo será utilizado para descrever as deformações nos TMDs com hidrogenação e sem hidrogenação.

O primeiro vínculo será utilizado nas multicamadas puras do TMDs: mono, bi, tri e quatro camadas. A ideia é investigar o efeito de aproximação das camadas permitindo possíveis reconstruções internas durante a compressão. Tomemos a Figura 2.3(a) como exemplo. O vínculo irá atuar no átomo (3) que se encontra na camada inferior e o átomo (5) da extremidade superior, para o caso da bicamada de MoS₂. Essa descrição para as extremidades se mantém

quando se aumenta o número de camadas e/ou troca-se o TMD. Vamos entender as alterações do primeiro vínculo através de um recorte da sub-rotina em fortran apresentada a seguir. A variável xa representa as posições atômicas e a variável fa representa as forças. As duas são matrizes que caracterizam o sistema. No primeiro vínculo, se a força fa em z for maior que zero (empurrando o átomo para cima) e se a nova posição do átomo estiver acima de uma barreira $Z_1 = xca1$, fazemos a força nesse átomo nula. A mesma coisa acontece para a extremidade inferior. Se a força fa em z for menor que zero (empurrando o átomo para baixo) e se a nova posição do átomo estiver abaixo de uma barreira $Z_2 = xca2$, fazemos a força nesse átomo também nula. Utilizado esse vínculo, precisamos de script auxiliar para gerar as geometrias iniciais com diferentes distâncias entre as camadas.

```

do ia=1,napressure1
  if ( ( xa(3,nisa1(ia)) .gt. xca1(ia)*Ang ) .and.
    . (fa(3,nisa1(ia)) .gt. 0.) ) fa(3,nisa1(ia))=0.
enddo
do ia=1,napressure2
  if ( ( xa(3,nisa2(ia)) .lt. xca2(ia)*Ang ) .and.
    . (fa(3,nisa2(ia)) .lt. 0.) ) fa(3,nisa2(ia))=0.
enddo

```

Dessa forma, para o primeiro vínculo ser utilizado devemos fornecer algumas informações. As informações serão colocadas num bloco (“block Pressure by constrained atomic position Z”) que criamos, do *input* do siesta, como apresentado na Figura 2.4, para o exemplo da geometria da Figura 2.3(a). Para utilizar o bloco é necessário usar outro bloco do siesta o “block Geometry.Constraints”, chamando a rotina *constr*. Além disso, como estamos simulando sistemas 2D usamos o vínculo *stress* para evitar que os vetores de rede saiam do plano.

Então, para realizar a simulação da compressão é realizado muitos cálculos, para cada diferentes distâncias d entre as camadas, como, por exemplo, apresentado para bicamada MoS_2 na Figura 2.3(a). A modelagem da ponta do AFM então é como se fosse uma parede fixa para cada aproximação entre as camadas dos TMDs, limitada pelo substrato. Cada cálculo de aproximação entre as camadas fornece um arquivo de saída que informa a força que foi aplicada nos átomos da estrutura para manter o vínculo, além de todas as informações de estrutura eletrônica do sistema sob pressão.

O segundo vínculo será associado a estrutura TMDs com a hidrogenação na camada superior conforme a figura 2.3(c). São os mesmos critérios técnicos para implementação do vínculo, a diferença que que “block Pressure by constrained atomic position Z” apenas obterá as forças externas que serão aplicada diretamente nos átomos da extremidades superiores, e os átomos que terão força nula na extremidade inferior. Abaixo um recorte do código para implementação

```

#Numero de atomos plano z1
Pressurebyconstrainedz1 1
#Numero de atomos plano z2
Pressurebyconstrainedz2 1
#Indice e valor de Z para o plano Z1 Angstrom
%block Pressurebyconstrainedatomicposition1
5 8.609041
%endblock Pressurebyconstrainedatomicposition1
#Indice e valor de Z para o plano Z2 Angstrom
%block Pressurebyconstrainedatomicposition2
3 0.000000
%endblock Pressurebyconstrainedatomicposition
%block GeometryConstraints
  routine constr
  stress 3 4 5
%endblock GeometryConstraints

```

Figura 2.4 A bicamada de MoS₂, com aplicação do primeiro vínculo “block Pressure by constrained atomic position” indicando em qual átomo o vínculo será aplicado conforme o índice e a coordenada na estrutura atômica.

desse vínculo.

```

do ia=1,napressure1
  fa(3,nisa1(ia))=fa(3,nisa1(ia))-xcal(ia)*eV/Ang
enddo
do ia=1,napressure2
  fa(3,nisa2(ia))=0.
enddo

```

Na figura 2.5 mostra uma especificação do segundo vínculo, que corresponde a força no átomo (5) de 3.0 eV/Å que é igual a ≈ 4.81 nN, o fator de conversão entre as unidades de força em eV/Å para N é $1,60217662 \cdot 10^{-9}$. A força no átomo (3) corresponde o valor de 0.00 eV/Å, neste caso qualquer força que for gerada na extremidade inferior da estrutura, será anulado por outra força no sentido oposto cujo resultado será uma força nula. Para garantir que a compressão que for gerada pelas camadas superiores está limitada pela camada da extremidade inferior e a mesma se encontra limitada pela força aplicada nela. Isto se torna análogo a substrato de SiO_x onde as estruturas TMDs foram depositadas. Esse vínculo permite a utilização de uma única geometria (a de equilíbrio) para avaliar o efeito da força na deformação do sistema.

```
#Numero de atomos plano z1
Pressurebyconstrainedz1 1
#Numero de atomos plano z2
Pressurebyconstrainedz2 1
#Indice e valor de Z para o plano Z1 Angstrom
%block Pressurebyconstrainedatomicposition1
5 3.0
%endblock Pressurebyconstrainedatomicposition1
#Indice e valor de Z para o plano Z2 Angstrom
%block Pressurebyconstrainedatomicposition2
3 0.0000000
%endblock Pressurebyconstrainedatomicposition
%block GeometryConstraints
  routine const
  stress 3 4 5
%endblock GeometryConstraints
```

Figura 2.5 A bicamada de MoS₂, com aplicação do “block Pressure by constrained atomic position” a implementação do vínculo, com atuação direta de força sob os átomos das extremidades. O “block Geometry Constraints” é a ferramenta do SIESTA que permite fixar algumas posições atômica da estrutura através da implementação que se encontra na “routine const”, como o vínculo que está usando para fixar alguns átomos da estrutura. O “stress” é uma ferramenta de completa do bloco que permite deixar alguns vetores na matriz de tensor de stress fixo para certa direção, o “stress 3 4 5”, corresponde a direção dos vetores na direção Z, justamente as posições querem fixar durante o relaxamento da estrutura.

Resultados TMDs sob pressão uniaxial

Nada se obtém sem esforço; tudo se pode conseguir com ele.

—RALPH WALDO EMERSON (1803-1882)

Neste capítulo serão apresentados os resultados para o estudo dos dicalcogenetos de metais de transição submetidos à uma pressão externa, analisando o comportamento dos materiais quando se varia o número de camadas. Os TMDs estudados são os semicondutores MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 são materiais com propriedades elétricas intermediária entre condutor e isolante, os semimetais MoTe_2 e WTe_2 exibem tanto características de metais quando de semimetais. O objetivo é determinar um modelo para explicação dos resultados experimentais obtidos por nossos colaboradores, como descrito na introdução. Inicialmente, discutiremos as propriedades estruturais e eletrônicas desses materiais sem nenhuma pressão externa, e, depois, aplicaremos o modelo de pressão uniaxial discutido na metodologia. Apresentaremos os resultados comparando dois funcionais de troca e correlação diferentes: o vdW/DRSLL [14] e o GGA/PBE [13]. O objetivo é determinar a influência do correto tratamento das interações de van der Waals na descrição dos materiais. Posteriormente utilizaremos o funcional GGA/PBE para analisar o comportamento da bicamada e o empilhamento até quatro camadas, quando submetidas à pressão externa. A ideia é fazer uma análise comparativa entre os diferentes materiais. A seguir apresentamos as análises para os TMDs sem aplicação de pressão externa.

Como foi mencionado anteriormente os TMDs são classificados como polimorfos e exibem três tipos de estrutura atômica na sua monocamada MX_2 . As mais comuns são 1T, 2H e 3R, onde as letras significam: trigonal, hexagonal e romboédrica, respectivamente [78]. O número indica a sequência de empilhamento da célula unitária X-M-X. Quando se utiliza a notação MX_2 , na estrutura da monocamada de TMDs, refere-se ao 1H.

Na Figura 3.1 (a) podemos observar a estrutura hexagonal da monocamada MoS_2 do tipo 1H na rede bidimensional. Logo abaixo apresentamos a vista lateral, onde o átomo de molibdênio (Mo), apresentado na cor preta, realiza seis ligações com os átomos de enxofre (S), na cor amarela. Temos, portanto, a formação de um plano superior e outro inferior de átomos de S. Esta característica é encontrada nos dois tipos de estrutura 1H e 1T formando uma estrutura atômica na forma de treliça X-M-X [79]. A estrutura da célula unitária MoS_2 da monocamada podemos

observar que os átomos de S no, plano superior, se encontram alinhados com os átomos S do plano inferior nessa fase. Por outro lado, na Figura 3.1(b), a célula unitária da monocamada do MoS_2 temos os átomos de S no plano inferior, com uma alteração em relação a fase 1H, com uma rotação de 180° em relação ao plano de átomos de S superiores. Com esta alteração na fase da estrutura da MoS_2 , chamada de tipo T, podemos observar que a a estrutura vista de cima apresenta um átomo de enxofre no meio do hexágono na estrutura de rede formando uma característica trigonal. As estruturas da monocamada do MoS_2 das fases 1H e 1T, em seu estado

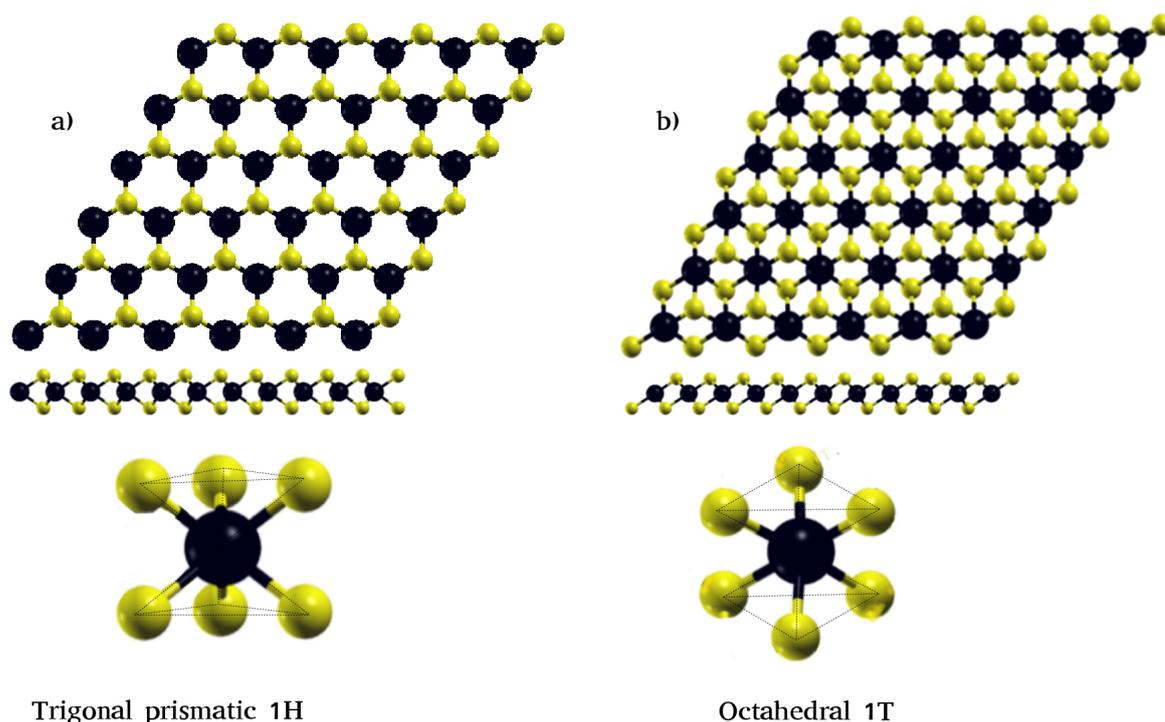


Figura 3.1 Vista superior e lateral da estrutura da monocamada MoS_2 , abaixo seguem uma representação com átomo de molibdênio (Mo) na cor preta, com seis átomos de enxofre (S) da cor amarela ligado a molibdênio. A estrutura MX_2 trigonal prismática em (a) e octaédrica em (b). A linha preta pontilhada indica a posição dos átomos superiores de S em relação aos átomos inferiores.

puro, apresentam características físicas diferentes na estrutura eletrônica. A Figura 3.2 (a) corresponde a monocamada MoS_2 com a formação do tipo 1H com comportamento semicondutor. Já a monocamada MoS_2 do tipo 1T é metálica [80] (Figura 3.2 (b)). Então a monocamada do MoS_2 pode ser encontrada como semicondutora ou como metálica [81].

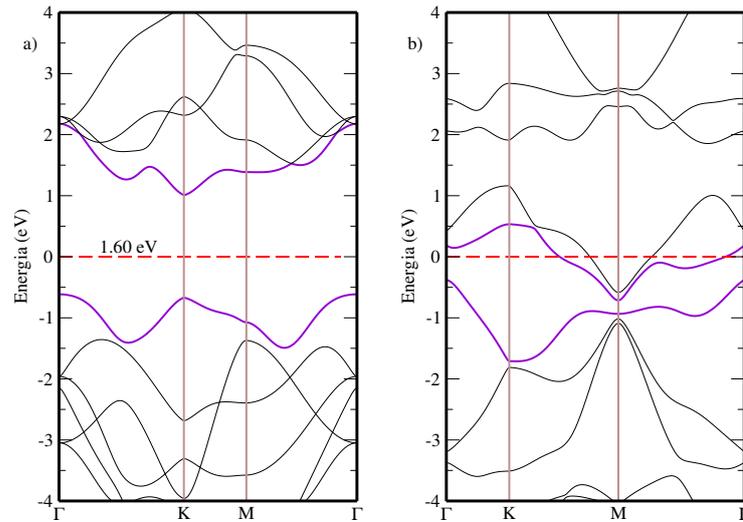


Figura 3.2 Estrutura de bandas das fase 1H e 1T do MoS₂. O nível de Fermi foi trasladado para o zero e está representado pela linha horizontal traçada da cor vermelha. As linhas marrom perpendiculares indicam os pontos de alta simetria K e M no espaço k da primeira zona de Brillouin. Em (a) a estrutura de banda da monocamada MoS₂ para a estrutura atômica do tipo 1H, as linhas verdes são o nível mais alto da banda de valência e o nível mais baixo da banda de condução. Em (b) a estrutura da monocamada MoS₂ é referente a estrutura atômica do tipo 1T em seu estado puro não apresenta o *gap* com os níveis superior e inferior das bandas de valência e condução cruzando o nível de Fermi o que caracteriza o material como semimetálico.

Como o interesse neste trabalho é realizar a investigação da transição semicondutor-metal, quando submetemos uma pressão sobre a estrutura atômica para o caso de multicamada, a estrutura que utilizaremos nesse estudo do tipo trigonal prismática 1H ou 2H conforme discutido anteriormente.

3.1 Análise dos TMDs sem pressão

A Figura 3.3 mostra os resultados para os cálculos realizados para os TMDs escolhidos de uma até cinco monocamadas, e o *bulk*, para o caso sem aplicação de pressão. As Tabelas 3.1 e 3.2 resumem os resultados para as propriedades estruturais e eletrônicas dos TMDs escolhidos. Esses cálculos foram realizados utilizando a teoria do funcional da densidade [62, 63] como implementado no código SIESTA [12], com sua implementação do vdW-DF [82] usando um algoritmo eficiente de Román-Pérez and Soler [83] e utilizando também o funcional GGA Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [13]. Utilizamos os pseudopotenciais de norma conservada na forma fatorada de Kleinman-Bylander [84], e um conjunto de base dupla- ζ composto de pseudofunções atômicas com orbitais de polarização. Uma rede no espaço real é usada com um “mesh cutoff” de 350 Ry. Todas as geometrias foram otimizadas de modo que a força máxima

em qualquer átomo fosse menor do que $10 \text{ meV}/\text{Å}$. Foi utilizado um *grid* no espaço recíproco utilizando o esquema de integração de Monkhorst-Pack [77] de $12 \times 12 \times 1$ utilizando o caminho dos pontos de alta simetria Γ -K-M- Γ .

As monocamadas dos TMDs que estudaremos possuem *gap* direto. Essa é uma característica que apresenta como uma identidade destes materiais. Normalmente a definição do *gap* direto, é quando fornecemos energia suficiente para elétron, transitar entre as bandas de valência para condução. Localizado no mesmo ponto na região do espaço da rede recíproca (espaço dos k), na primeira zona de Brillouin. Conforme é apresentado na Figura 3.3. Nos TMDs os valores do *gap* apresentam uma redução significativa quando se modifica os calcogênios ($X = \text{S}, \text{Se}$ e Te). Em geral os TMDs com Tungstênio (W) possuem *gaps* maiores que com Molibdênio (Mo), para um mesmo calcogênio. A partir de duas camadas a maioria dos TMDs apresentam *gap* indireto. Neste caso o *gap* indireto irá ocorrer entre diferentes valores no espaço dos k entre o ponto Γ na banda de valência para o ponto K na banda de condução. Para realizar esta transição *gap* indireto do elétron e necessário fornecer uma energia suficiente, para que parte dela será dispersada como momento dos fônons da rede e outra parte seja destinada para a transição do elétron entre as bandas de valência para condução. A única exceção é o WTe_2 , que possui *gap* direto para qualquer número de camadas. O WTe_2 apresenta *gap* direto 1.18 eV na monocamada, um aumento de 0.07 eV comparado a bicamada, para três camadas e bulk os valores do *gap* teve redução. Os outros materiais apresentaram *gap* indireto entre $1.12 - 1.63 \text{ eV}$. As transições acontecem entre os pontos Γ e K. O WS_2 é o que apresenta a maior diferença entre os picos no pontos Γ e K na região valência. O nível mais baixo da banda condução não se encontra próximo do nível de Fermi, como na monocamada.

O empilhamento de três camadas MX_2 tem a mesma característica da bicamada com *gap* indireto, exceto para o WTe_2 , os valores do *gap* estão entre $0.81 - 1.17 \text{ eV}$, o MoS_2 apresenta o maior valor do *gap* para o empilhamento até cinco camadas, já o menor valor 0.81 eV corresponde ao MoTe_2 . É observado que o *gap* entre as bandas diminui para uma ordem crescente ($M = \text{Mo}$ e $X = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$) e ($M = \text{W}$ e $X = \text{Te}, \text{Se}$ e S). Para o empilhamento de quatro e cinco camadas é bem parecido com três camadas, mas o *gap* indireto ocorre do ponto Γ na banda de valência para um ponto intermediário entre Γ e K na banda de condução, este ponto encontra-se mais próximo do ponto Γ . Mostrando que, para o empilhamento de quatro camadas o ponto mínimo da banda de condução tem uma translação para próximo de Γ .

No cálculo para a estrutura de bandas para o bulk, foi utilizado apenas o funcional GGA, que apresentou alguns resultados próximos das referências. Um resumo dos resultados estruturais e dos *gaps* está apresentado nas Tabelas 3.1 e 3.2. O valor encontrado para o MoS_2 , 1.07 eV está bem abaixo dos valores de *gap* teórico ou experimental. Os demais materiais apresentam os valores do *gap* os valores estão 3.2 e parâmetros de rede do bulk que estão na tabela 3.1. A estrutura MoTe_2 apresenta o menor valor *gap* 0.72 eV . Para os cálculos dos materiais utilizando

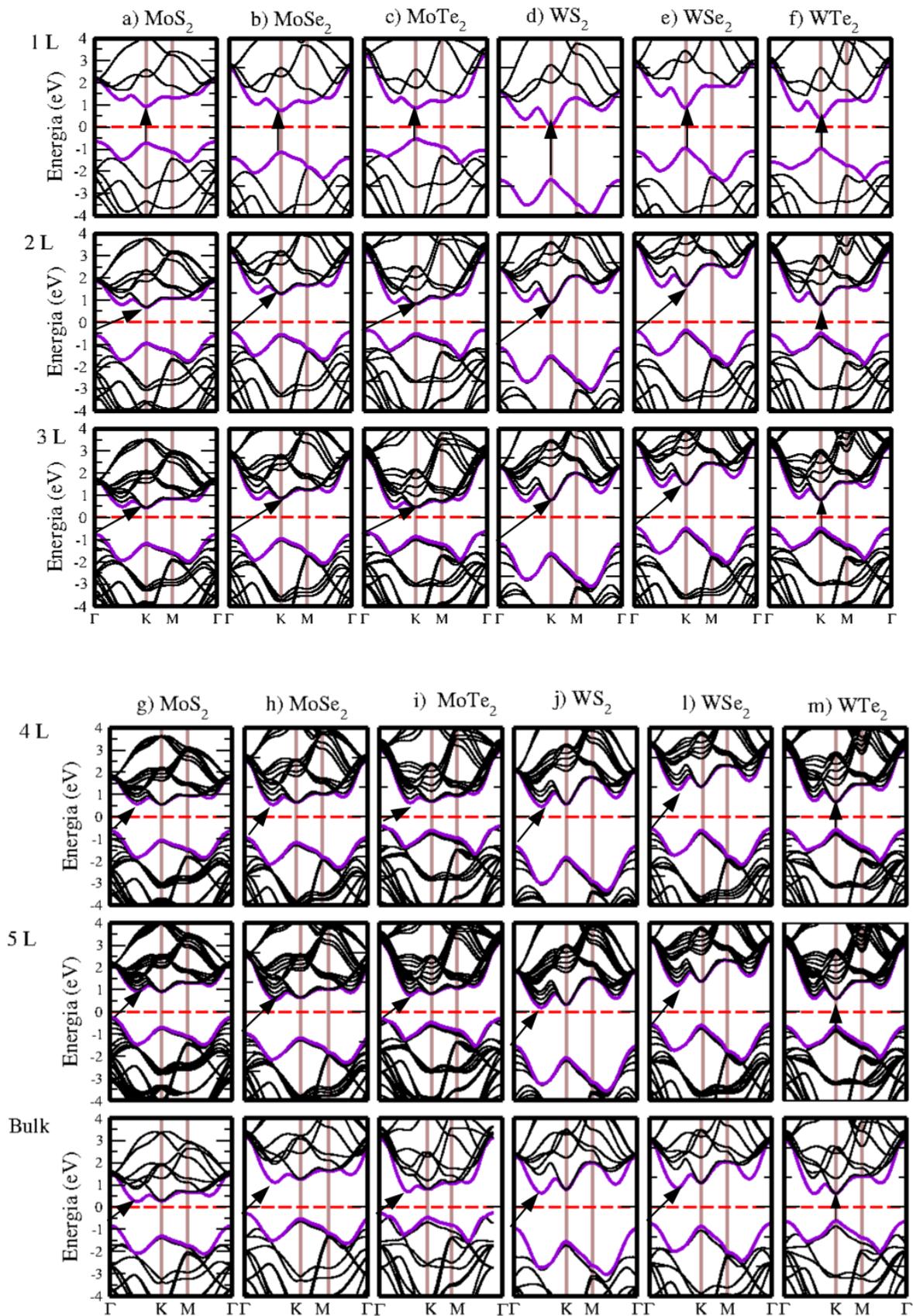


Figura 3.3 As estruturas de bandas a) MoS₂, b) MoSe₂, c) MoTe₂, d) WS₂, e) WSe₂ e f) WTe₂. O nível de Fermi está representado pela linha pontilhada de vermelho, e as linhas roxo indicam o máximo das bandas de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM).

o vdW-DRSLL o gap foi subestimado comparado com o valores encontrado para GGA-PBE. Mas comparando os resultados entre os vdW e GGA após as geometrias terem relaxado, os valores de transições utilizado GGA se aproximaram dos valores de outros autores que utilizaram o SIESTA ou programas similares.

Tabela 3.1 Os parâmetros de rede a_0/c e o cálculos do bulk, gap para os pseudopotencial GGA-PBE¹, as referências teóricas estão representadas pelas letras a e c corresponde a valores de resultado experimental.

Sistema	Parâmetro	MoS ₂	MoSe ₂	MoTe ₂	WS ₂	WSe ₂	WTe ₂
Bulk							
	a_0/c (Å)	3.21 ¹	3.35 ¹	3.61 ¹	3.19 ¹	3.34 ¹	3.59 ¹
		3.84 ^a	3.87 ^a	3.93 ^a	3.86 ^a	3.90 ^a	3.96 ^a
		3.89 ^b	3.92 ^b	3.97 ^b	3.92 ^b	4.10 ^b	
	E_{gap} (eV)	1.07 ¹	1.04 ¹	0.72 ¹	1.19 ¹	1.16 ¹	0.92 ¹
		0.75 ^a	0.80 ^a	0.66 ^a	0.89 ^a	0.97 ^a	0.81 ^a
		1.23 ^b	1.09 ^b	1.0 ^b	1.35 ^b	1.20 ^b	

¹ SIESTA funcional GGA-PBE

^a SIESTA funcional LDA- [49]

^b valores experimentais extraídos da referência [85]

3.2 Análise para os TMDs utilizando modelo de pressão uniaxial

3.2.1 Estudo comparativo para o MoS₂ utilizado os funcionais vdW/DRSLL e GGA/PBE

Nesta seção serão abordados algumas comparações entre os resultados da estrutura eletrônica da bicamada MoS₂, em condições de compressão uniaxial, utilizado os funcionais vdW-DRSLL e GGA-PBE. A influência na estrutura eletrônica quando se aplica uma compressão nestes materiais está prevista [5, 7, 11] e o efeito é a redução do gap . Podemos comparar como será o resultado utilizado diferentes funcionais e entender o papel das interações de vdW no problema.

Para realizar este estudo, foi utilizado o vínculo com a subrotina no SIESTA (“*block Pressure by constrained atomic position*”) que restringe os calogênios no topo e na parte de baixo (extremidades) das camadas, permitindo que esses átomos estejam livres dentro do espaço delimitado, caso a força seja maior que zero com deslocamento do átomo para fora do espaço o vínculo atua com uma força igual em sentido oposto. Atuando, assim, como paredes rígidas na aplicação da pressão. Esse vínculo está representado dentro do sistema como planos para-

Tabela 3.2 Os parâmetros de rede a_0 e o cálculos de gap para os pseudopotencial GGA-PBE¹ e vdW-DRSLL², as referência teórica estão representada pelas letras a e b, letra c corresponde a resultado experimental.

Sistema	Parâmetro	MoS ₂	MoSe ₂	MoTe ₂	WS ₂	WSe ₂	WTe ₂
(1L) Monocamada	a_0 (Å)	3.21 ¹	3.35 ¹	3.60 ¹	3.19 ¹	3.38 ¹	3.59 ¹
		3.25 ²	3.40 ²	3.67 ²	3.24 ²	3.39 ²	
		3.13 ^a	3.29 ^a	3.49 ^a	3.14 ^a	3.31 ^a	3.51 ^a
(2L) Bicamada	E_{gap} (eV)	1.60 ¹	1.40 ¹	1.15 ¹	1.75 ¹	1.31 ¹	1.18 ¹
		1.37 ²	1.26 ²		1.67 ²	1.41 ²	0.86
		1.89 ^a	1.58 ^a	1.23 ^a	2.05 ^a	1.61 ^a	1.18 ^a
(3L) três camadas	E_{gap} (eV)	1.63 ¹	1.37 ¹	1.12 ¹	1.52 ¹	1.39 ¹	1.25 ¹
		1.13 ²			1.33 ²	1.31 ²	
		1.13 ^a	1.25 ^a	0.81 ^a	1.38 ^a	1.34 ^a	1.00 ^a
(4L) Quatro camadas	E_{gap} (eV)	1.59 ^b	1.42 ^b	1.03 ^b	1.77 ^b	1.51 ^b	— ^b
		1.17 ¹	1.15 ¹	0.81 ¹	1.45 ¹	1.40 ¹	1.08 ¹
		1.02 ²	0.98 ²		1.24 ²	1.25 ²	
(5L) cinco camadas	E_{gap} (eV)	1.18 ¹	1.16 ¹	0.84 ¹	1.47 ¹	1.45 ¹	0.95 ¹
		1.01 ²	0.94 ²			1.21 ²	
		1.13 ¹	1.13 ¹	0.78 ¹	1.4 ¹	1.43 ¹	0.89 ¹
		1.00 ²	0.96 ²			1.19 ²	

¹ SIESTA funcional GGA-PBE

² SIESTA funcional vdW-DRSLL

^a SIESTA funcional LDA-CA [49]

^b SIESTA funcional GGA-PBE [5]

lelos, aplicando uma força oposta, devido as interações atômicas que ocorrem entre os átomos da bicamada MoS₂ na Figura 2.3(b). Permitindo que a estrutura se mantenha confinada entre os planos, mas que os átomos internos estejam livres para que ocorra relaxação na estrutura, possibilitando que a estrutura reorganize suas posições atômica. Os detalhes computacionais utilizados foram os mesmos Seção 3.1, conservando os parâmetros de rede e a geometria da célula unitária no estado fundamental. As camadas são aproximadas para uma determinada distância d e a geometria é relaxada com os vínculos aplicados para essa distância. Os resultados que foram obtidos tanto para o vdW/DRSLL ou GGA-PBE apresentaram uma redução no gap conforme a Figura 3.4. Para o funcional de vdW o MoS₂ apresentou uma transição de semicondutor para metálico (SM) em uma pressão 15.35 GPa, que corresponde a uma aproximação entre as camadas de MoS₂ para uma distância entre (2.2 até 2.27)Å. A Tabela 3.3 mostra

os valores do gap em função da distância. As transições semicondutor/Metal da bicamada para ambos funcionais de vdW-DRSLL e GGA-PBE aconteceram para um gap indireto. O funcional GGA/PBE apresentou uma pressão de transição SM em torno de 17.34 GPa (Figura 3.4).

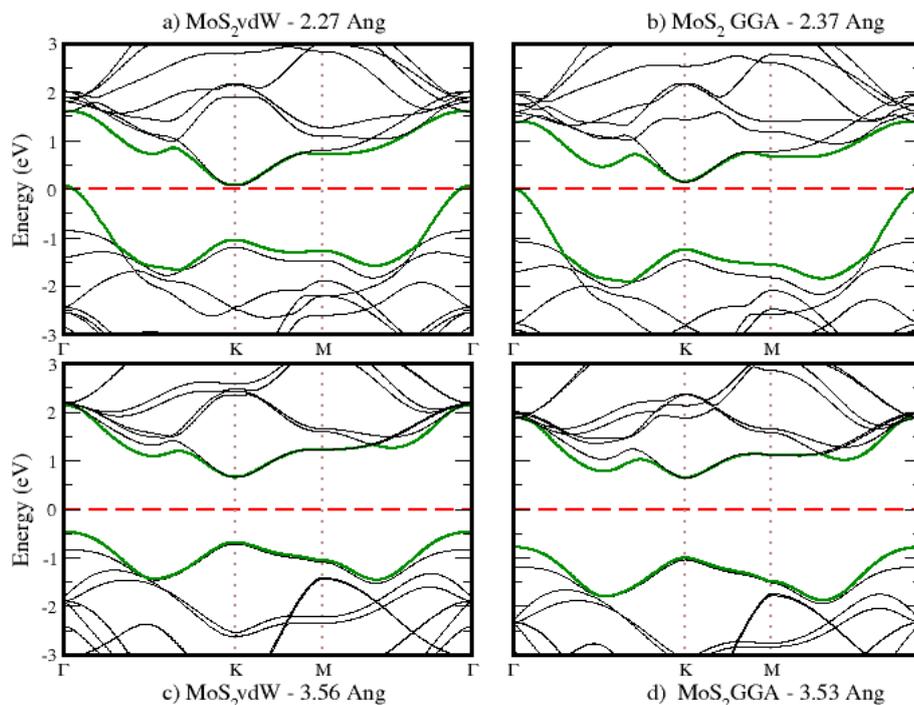


Figura 3.4 Cálculos de estrutura de bandas realizados com os funcionais (a) vdW-DRSLL e (b) GGA-PBE

A Figura 3.5 apresenta o comportamento do gap , distância e como varia a pressão com a aproximação das camadas. É possível ver que, utilizado o funcional de GGA-PBE, temos um decaimento similar a exponencial em relação distância em função da pressão. Já o funcional de vdW/DRSLL tem-se uma curva decrescente. Os valores do funcional GGA/PBE em relação ao vdW/DRSLL para o gap em função da distância, observa-se uma curva tipo exponencial crescente: conforme aumenta a distância entre as bicamadas a E_{gap} também aumenta. É possível estimar dos gráficos as distâncias entre as camadas onde ocorre a transição SM, aproximadamente 2.3\AA para o GGA e $\approx 2.2\text{\AA}$ para funcional vdW.

Para o dados de E_{gap} por pressão, o comportamento dos dados, tanto para vdW como GGA, são parecidos. À medida que se aumenta a pressão o gap diminui. Para o funcional vdW, entre as distâncias (3.09 até 3.21) \AA temos um E_{gap} entre (0.86 até 0.93) eV. Para o funcional GGA, as distâncias estão são (2.83 até 2.89) \AA e o gap entre (0.95 até 1.02) eV conforme Tabela 3.3. Os valores obtidos para o funcional GGA-PBE apresenta valores de acordo com a referência [5].

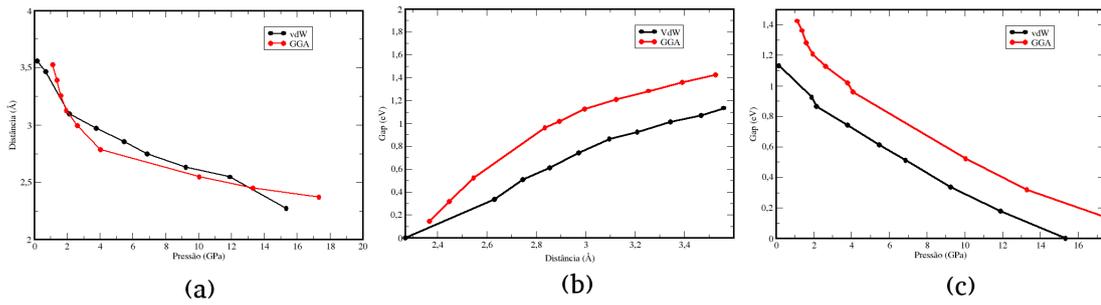


Figura 3.5 Cálculos realizados com os funcionais vdW-DRSLL e GGA-PBE que estão representados pelas as curvas de cor preta e vermelha. (a) Relação entre distância média de aproximação entre as bicamada de MoS₂ e pressão que foi gerada pela aproximação, (b) a energia *gap* tem os menores valores para maiores aproximação entre a bicamada, (c) a curva energia *gap* se reduz com o aumento da pressão.

Tabela 3.3 Apresenta os valores de distância entre a bicamada e a pressão correspondente para cada distância e o *gap*.

Sistema	Distância (Å)	Pressão (GPa)	E_{gap} (eV)
Bicamada de MoS ₂ vdW-DRSLL	2.27	15.35	0.00
	2.54	11.90	0.18
	2.63	9.24	0.33
	2.74	6.87	0.51
	2.86	5.47	0.61
	2.97	3.77	0.74
	3.10	2.14	0.87
	3.21	1.90	0.92
	3.34	0.39	1.01
	3.55	0.16	1.13
Bicamada de MoS ₂ GGA-PBE	2.34	17.34	0.14
	2.45	13.30	0.31
	2.54	10.06	0.52
	2.79	4.01	0.60
	2.83	4.07	0.96
	2.89	3.80	1.02
	2.99	2.63	1.12
	3.13	1.95	1.21
	3.26	1.60	1.28
3.53	1.11	1.42	

3.2.1.1 Conclusões Parciais

Foi implementado um vínculo para gerar uma compressão uniaxial entre as camadas e dois funcionais de troca-correlação foram testados para verificar como se dá a transição SM da bicamada de MoS₂. A implementação do vínculo na estrutura da bicamada de MoS₂ funcionou como esperado atuando por limitar as posições da estrutura dentro do intervalo de distância estabelecido pelo o vínculo. Podemos observar na sua aplicação, através da redução entre as distâncias entre as camadas, que as posições finais dos átomos das extremidades estavam dentro de um determinado intervalo. O vínculo implementado apresenta um problema técnico dependente da condição inicial das posições atômicas. Devido ao histórico de busca de menor caminho da rotina do gradiente conjugado de minimização (CG), dependendo da condição inicial (se estas não estão obedecendo a condição do vínculo), as forças demoram a serem zeradas e as posições podem ultrapassar os limites das paredes, convergindo a estrutura para uma distância diferente da condição inicial. Para resolver esse problema podemos escolher condições iniciais melhores ou propor melhores vínculos, como, por exemplo, a aplicação de força direta nos átomos do topo (zerando a força para os átomos da parte de baixo), ou zerando totalmente a força em Z para os átomos da extremidade. O vínculo da aplicação da força será utilizado no caso da hidrogenação.

Os resultados apresentados pelos dois funcionais foram satisfatórios para a transições SM da bicamada MoS₂ quando se aplicou a pressão uniaxial. Como esperado houve uma redução expressiva para o *gap*, para situações de compressão na bicamada, além de apresentar uma transição SM em pontos diferentes no nível de Fermi, nos pontos Γ e K. Esses resultados estão de acordo com o trabalho de Kumar[5]. Foi possível também estimar as pressões de transição SM utilizando os dois funcionais. Em relação aos funcionais, claramente pode-se observar que GGA-PBE apresentou valores para pressão e E_{gap} mais próximos de outros trabalhos [46].

Considerando os resultados gerados pelos funcionais vdW-DRSLL e GGA-PBE para a bicamada MoS₂ com as mesmas distâncias, foi possível avaliar como as aproximações escolhidas podem influenciar nos resultados. As transições SM aconteceram para pressões menores para o funcional vdW/DRSLL. Isso pode ser um efeito de se considerar as interações de vdW no problema, descrevendo melhor as forças envolvidas na compressão, ou o fato que o *gap* calculado com esse funcional está subestimado em relação ao de GGA para o caso sem pressão, apresentando, assim, uma transição antes do previsto por outros funcionais. É necessário a realização de mais cálculos nessa questão para um melhor entendimento do problema. De qualquer maneira, temos o fechamento do *gap* para uma aproximação 2.27Å, gerando uma pressão 15.37 GPa para o vdW/DRSLL. Para o GGA-PBE temos uma aproximação de 2.34Å gerando uma pressão de 17.34 GPA reduzindo o *gap* consideravelmente.

3.2.2 Estudo para bicamadas de TMDs sob pressão utilizando GGA

Nesta seção continuaremos avaliando a bicamada dos materiais que compõem a família do TMDs semicondutores (MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 e WTe_2), com o interesse em estudar as modificações que ocorrem quando se aplica uma compressão. Estes materiais também apresentam alterações na estrutura eletrônica com a pressão e, é possível observar, a pressão necessária para realizar a transição de semicondutor-metal.

Os cálculos foram realizados com os mesmos detalhes computacionais apresentados anteriormente, sendo que adotaremos, a partir de agora, apenas o funcional GGA/PBE para todos os materiais. Os resultados referentes a estrutura de bandas dos seis materiais considerados estão apresentados na Figura 3.6. A primeira linha horizontal apresenta as bandas para distâncias que correspondem às pressões que foram necessárias aplicar sob bicamada para se observar a transição SM. A segunda linha são os resultados da bicamada do TMDs sem compressão. O valor do *gap* em relação a distância de aproximação entre as camadas da bicamada estão apresentados na Tabela 3.4. Todos os materiais analisados tiveram o fechamento do *gap* o que é um indicador de que a pressão pode implicar na transição SM. A Figura 3.7(a) mostra a relação entre redução na distância entre as camadas e a respectiva pressão. Isso mostra um indicativo de deslocamento necessário para atingir a possível pressão de transição. Isso pode ser visto na Figura 3.7 (b) que mostra a relação de *gap* em função da distância entre as camadas. Pode-se analisar para cada aproximação entre as camadas dos TMDs, como estes materiais apresentam redução do *gap*. Os materiais ($M = \text{Mo}$ e W e $X = \text{S}$, Se e Te) apresentaram *gap* nulo para distâncias diferentes. Esses valores estão apresentados na Tabela 3.4. A Figura 3.7 (c) apresenta o gráfico de pressão versus *gap*. Nele é possível ver que cada material terá sua pressão de transição, e que isso estará correlacionado com uma distância entre as camadas. As análises realizadas na bicamada do TMDs correspondem a um empilhamento entre as camadas do tipo AB conforme a Figura 3.8(a). Durante o processo de aproximação entre as camadas da bicamada do TMDs, na busca em atingir pressão suficiente durante a compressão da bicamada, a estrutura entre dos materiais tiveram algumas alterações estruturais, além da redução da distância entre as camadas.

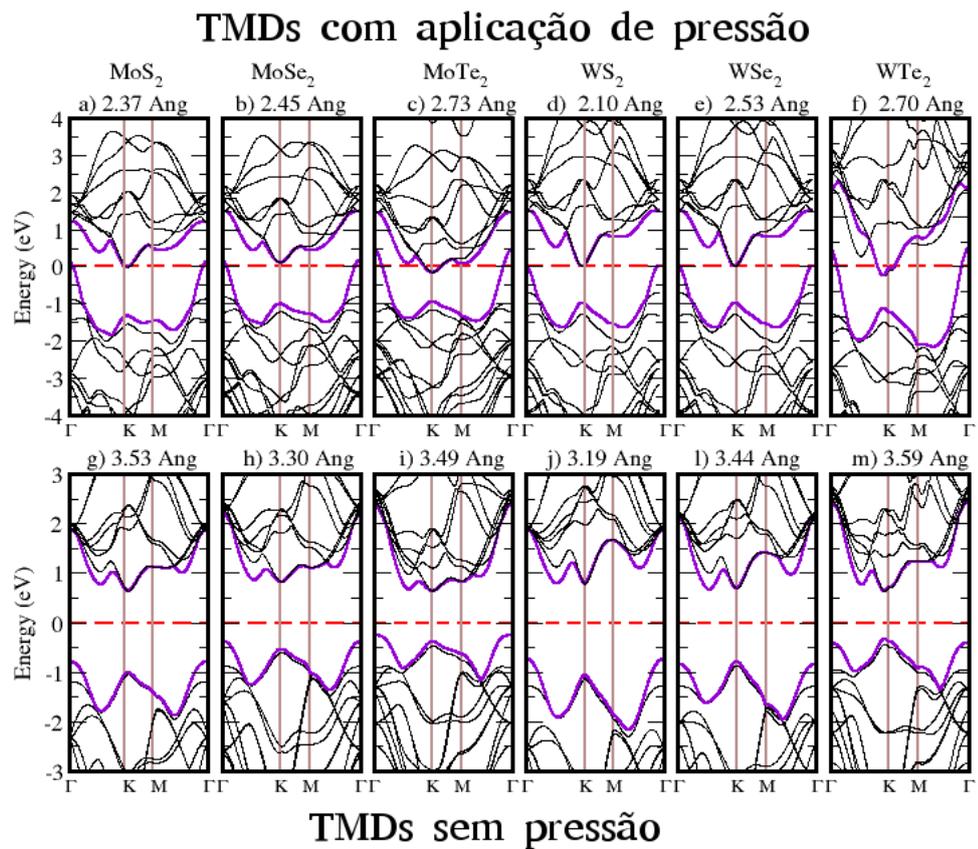


Figura 3.6 Na primeira linha apresenta-se a estrutura de bandas para o qual a aproximação entre as camadas resultou em transição SM para bicamada. A linha inferior corresponde aos resultados referentes ao caso sem pressão. O nível de Fermi se encontra no zero representado pela linha vermelha pontilhada. As linhas roxa representam o estado mais alto da banda de valência na parte inferior e na parte superior o estado que pode ser ocupado na banda de condução.

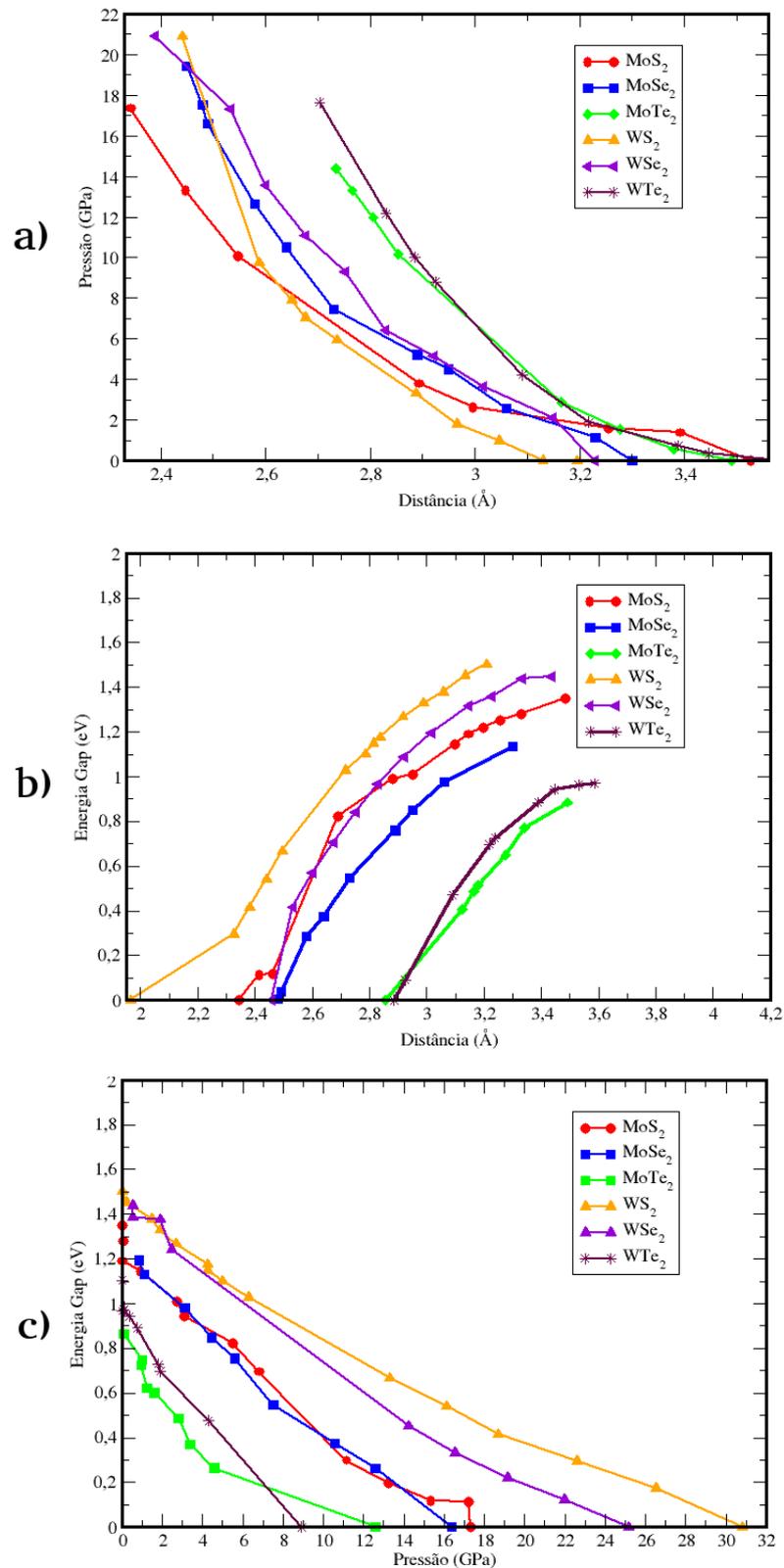


Figura 3.7 Os gráficos acima são os resultados para bicamada dos TMDs que estão indicado através da legenda, a) representa a distância de aproximação média entre as camadas e a pressão que se formou sob a estrutura, b) a relação entre a energia gap para aproximação média realizada, c) a pressão gerada em cada bicamada dos materiais TMDs e a energia gap.

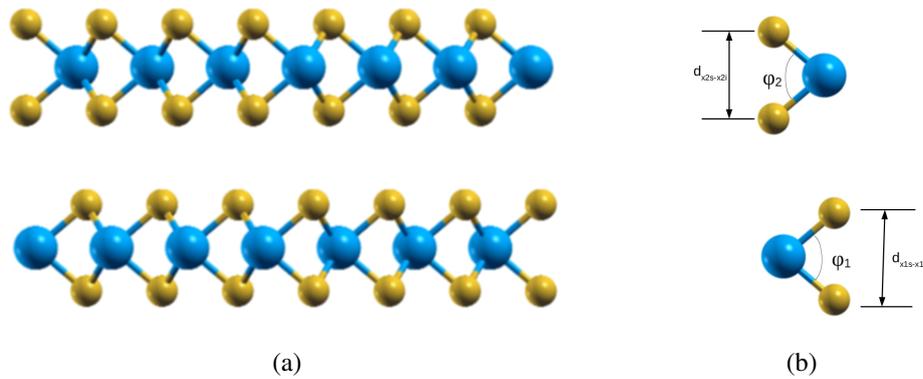


Figura 3.8 (a) A estrutura atômica da bicamada dos TMDs para um empilhamento do tipo AB, os átomos da cor amarelo ouro são os calcogênios ($X=S, Se$ e Te) e os átomos da cor azul claro corresponde aos átomos de metal ($M=Mo$ e W). (b) Bicamada dos TMDs, especificando a distância entre os calcogênicos superior (s) e inferior (i) referente a camada $d_{x_n-x_n}$. O valor de n corresponde a camada entre calcogenetos que se forma entre os átomos $X-M-M$ a camada da estrutura bicamada.

A pressão submetida na bicamada dos TMDs, provocou a deformação na estrutura atômica da bicamada, propocionou que ocorresse a alteração na distância entre calcogênios ($d_{x_n-x_n}$, ver Figura 3.8(b)). Nessa notação o n se refere a camada que está sendo realizada a análise. As alterações que ocorrem na estrutura bicamada, deve a redução distância entre as camadas, modificando a interações do tipo de vdW e as redução entre os calcogênicos na interções do tipo iônica e covalente. Outro parâmetro que teve uma redução expressiva foi o ângulo entre os calcogênicos com a redução na espessura da camada. Com os átomos do metal centralizado pode-se considerar a formação de um triângulo isósceles para cada celula unitária de cada camada da bicamada conforme a Figura 3.8(b). Os valores da redução, tanto do ângulo com a distância $d_{x_n-x_n}$ para a estrutura atômica com pressão necessário para o fechamento total do *gap* esta na tabela 3.4. Está característica mencionada na estrutura atômica da bicamada foi observada também para três e quatro camadas do TMDs com o mesmo comportamento, com o acréscimo de camada.

A Tabela 3.4 contem os resultados para distância de aproximação entre as camadas da bicamada, os ângulo φ para cada formação X-M-X e as distâncias envolvidas intracamada, para os casos sem pressão e com pressão.

Tabela 3.4 Apresenta os valores de distância média (D_0) e φ_1 e φ_2 são os ângulos que formam entre os átomos X-M-X, em cada camada. As distâncias entre os átomos calcogênios referente a cada camada $d_{x_{1s}-x_{1i}}$ e $d_{x_{2s}-x_{2i}}$ e a pressão gerada pelo aproximação entre as camadas, e o *gap*.

Material	Distância (Å)	φ_1	φ_2	$d_{x_{1s}-x_{1i}}$	$d_{x_{2s}-x_{2i}}$	Pressão (GPa)	E_{gap} (eV)	
MoS ₂	2.38	78.87	78.88	3.08	3.08	17.22	0.00	metálico
	3.53	81.56	81.54	3.19	3.19	0.00	1.60	semicondutor
MoSe ₂	2.45	78.30	78.25	3.21	3.21	16.38	0.00	metálico
	3.30	82.53	82.35	3.40	3.40	0.00	1.37	semicondutor
MoTe ₂	2.73	78.32	78.35	3.45	3.45	12.60	0.00	metálico
	3.49	78.32	78.35	3.66	3.66	0.00	1.12	semicondutor
WS ₂	2.44	79.60	79.60	3.11	3.11	30.00	0.00	metálico
	3.19	81.78	81.79	3.20	3.20	0.00	1.52	semicondutor
WSe ₂	2.53	79.50	79.50	3.26	3.26	25.10	0.00	metálico
	3.43	82.83	82.87	3.40	3.40	0.00	1.42	semicondutor
WTe ₂	2.70	78.49	78.46	3.46	3.46	8.92	0.00	metálico
	3.59	82.95	82.91	3.67	3.67	0.00	1.12	semicondutor

3.2.2.1 Conclusões Parciais

Como primeira observação sobre a bicamada dos TMDs, podemos começar mencionado a redução do *gap* conforme foi se aproximando as camadas até o fechamento total na região onde se encontra o nível de fermi. A pressão para cada aproximação é calculada utilizando a área

de uma célula unitária, e a força foi extraída da implementação do vínculo “block Pressure by constrained atomic position” conforme a Figura 2.4. Todas as alterações na estrutura eletrônica e estrutural da bicamada dos TMDs são reversíveis. Após retirar o vínculo a estrutura volta a ter o comportamento semicondutor que tinha antes da pressão.

Este resultado na redução do *gap* da bicamada já era esperado conforme discutido no referencial teórico 1.2. Mas, segundo a Figura 1.6 dos autores Kumar and Ahluwalia et.al, que utilizaram um vínculo diferente, a transição SM ocorre para alguns materiais como MoS₂, MoTe₂ e WTe₂ com aproximação entre as camadas de 2.25 Å.

Nossos resultados apresentam transições para esses materiais em distâncias superiores ao desse trabalho. Mas podemos ressaltar que materiais como MoS₂, WS₂ e WSe₂ a transição SM ocorreu para valores próximos dos valores calculados pelos autores.

Como foi mencionado, a estrutura atômica, durante o processo da compressão da bicamada dos TMDs, houve uma redução do ângulo entre os átomos X-M-X e sua distância, conforme a Figura 3.8(b). É possível entender as alterações na estrutura atômica dos átomos X-M-X como sistemas massa-mola. Considerando que o volume durante a strain compressão não foi conservativo, a estrutura teve uma redução aproximadamente 0.10 % para todos os casos avaliados. Conforme a pressão aumenta as distâncias e os ângulos vão se reduzindo e se a pressão é retirada o sistema retorna ao seu estado inicial, desde que essa deformação não seja grande o suficiente para alterar o arranjo dos átomos na rede. Estas modificações que ocorreram na estrutura da bicamada dos TMDs, com a redução tanto do ângulo como na distância entre camadas e na redução na distância dos calcogênios estão coerentes com a literatura [45], que realizou estudo com strain biaxial. As alterações estruturais podem, portanto, alterar a espessura para cada camada. Permitindo que a espessura, para cada camada que compõem o sistema da bicamada dos TMDs, tenha uma redução. Pode-se, então, associar a espessura da monocamada dos TMDs à redução do *gap*, conforme é mencionado nas referências [32, 86].

Os resultados obtidos para a bicamada dos TMDs permitiram interpretar as alterações que ocorreram e verificar a fenomenologia da estrutura eletrônica destes materiais conforme a Figura 3.6. Esta situação apresentada é consistente com o que ocorre durante o processo em que a ponta da sonda do AFM aplica uma força uniaxial em uma pequena área da amostra que está sobre um substrato de óxido de Silício.

3.2.3 Estudo para tricamadas e quatro camadas de TMDs sob pressão utilizando GGA

Nessa seção apresentaremos os resultados para três camadas dos TMDs sob compressão e compararemos com a bicamada. A Figura 3.9 apresenta os resultados de estrutura de bandas para os materiais estudados com três camadas. A transição de semicondutor para metálico, com fechamento total do *gap*, tem início para três camadas quando aproxima-se as camadas à

uma distância média (D_0) em relação as distâncias entre as três camadas, para cada material (MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 e WTe_2) de 2.45, 2.37, 2.66, 2.45, 2.62 e 2.69 Å respectivamente. Esta aproximação entre as camadas resulta numa pressão uniaxial necessária para inicia a transição semicondutor-metal, para cada material conforme a Tabela 3.5.

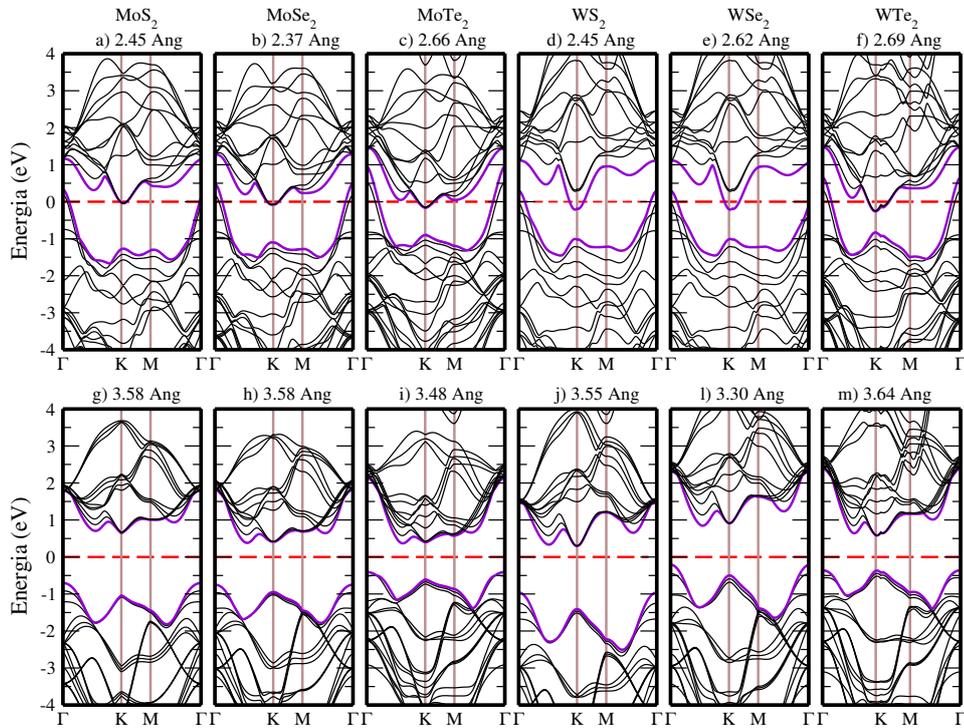


Figura 3.9 Na primeira linha apresenta-se a estrutura de bandas para o qual a aproximação entre as camadas resultou em transição SM para tricamadas. Na linha inferior corresponde os resultados referentes ao caso sem pressão. O nível de fermi se encontra no zero representado pela linha vermelha pontilhada. As linhas roxa representada, estado mais alto da banda de valência na parte inferior e na parte superior a estado que pode ser ocupado na banda de condução.

Os resultados da pressão aplicada sob as extremidades das camadas superiores dos calcogênios para ligação X-M-X de três camadas tem valores menores, comparado à bicamada. Os valores estão apresentados na Tabela 3.5. Os valores médios entre os ângulos do empilhamento de três camadas (φ_{med3}), apresenta um redução entre o ângulo da estrutura X-M-X. Estes mesmos ângulos para estrutura sem pressão para todos os materiais tem valores $\sim 80^\circ$, demonstrando que a espessura de cada camada teve uma redução e novamente confirma que o valor da energia do *gap* se reduz conforme a redução da espessura da estrutura atômica dos TMDs. Nesse caso também temos um processo totalmente reversível.

Tabela 3.5 Os valores para média da distância D_2 são referente a bicamada do TMDs, já o D_3 corresponde a três camadas. Os mesmo segue para ângulo médio para bicamada φ_{med2} e três camadas D_3 , os valores para pressão bicamada P_2 e três camada P_3 .

Material	$D_2(\text{Å})$	$D_3(\text{Å})$	φ_{med2}	φ_{med3}	P_2	P_3
MoS ₂	2.38	2.45	78.07	77.01	17.34	13.19
MoSe ₂	2.45	2.37	78.28	77.40	19.41	16.60
MoTe ₂	2.73	2.66	78.35	77.40	14.38	6.00
WS ₂	2.44	2.45	79.60	79.01	14.11	15.93
WSe ₂	2.53	2.62	79.50	79.30	17.33	12.92
WTe ₂	2.70	2.69	78.46	77.40	17.64	10.53

Analisando os resultados do WSe₂ é possível notar que esse foi o material que atingiu um valor de pressão de 16.60 GPa para uma distância 2.69 Å para três camadas. Este material apresentou a maior pressão em relação aos outros materiais, seguido pelo WS₂ com uma pressão 15.93 GPa para uma distância 2.45 Å. Os materiais com ligação com o Te apresentaram uma transição de semicondutor para metálico com valores de compressão menores que os outros materiais. A Figura 3.10 apresenta o gráfico de distância em relação da pressão e conseguimos observar que o próximo material a ter transição é justamente MoS₂ atingindo uma pressão 13.19 GPa à uma distância média entre as camadas 2.45Å. Logo após vem o WSe₂, os WTe₂ e MoTe₂ que são materiais que mostram ser mais estáveis que os outros materiais com relação a pressão aplicada sob suas camadas. No resultado do *gap* por distância podemos mostrar que os materiais com metais como (M = Mo e W) que fazem uma ligação covante com o telúrio (Te) tem o fechamento do *gap* para valores de distância média entre as camadas superior a outros materiais. Pode ser atribuir então o fechamento total do *gap* do MoT₂ e WS₂ com menor redução entre camada. Considerando que três e quatro camadas sem aplicação de pressão o valor do *gap* foram inferior ao ~1.0 eV, valor baixo aos demais materias. E como foi mencionado na bicamada a transição SM está associado a redução da espessura do estrutura MX₂. O MoSe₂ apresenta um *gap* nulo para uma distância de aproximação de 2.37 Å. Este material teve que ser aplicado uma força maior nele em relação a outro materiais.

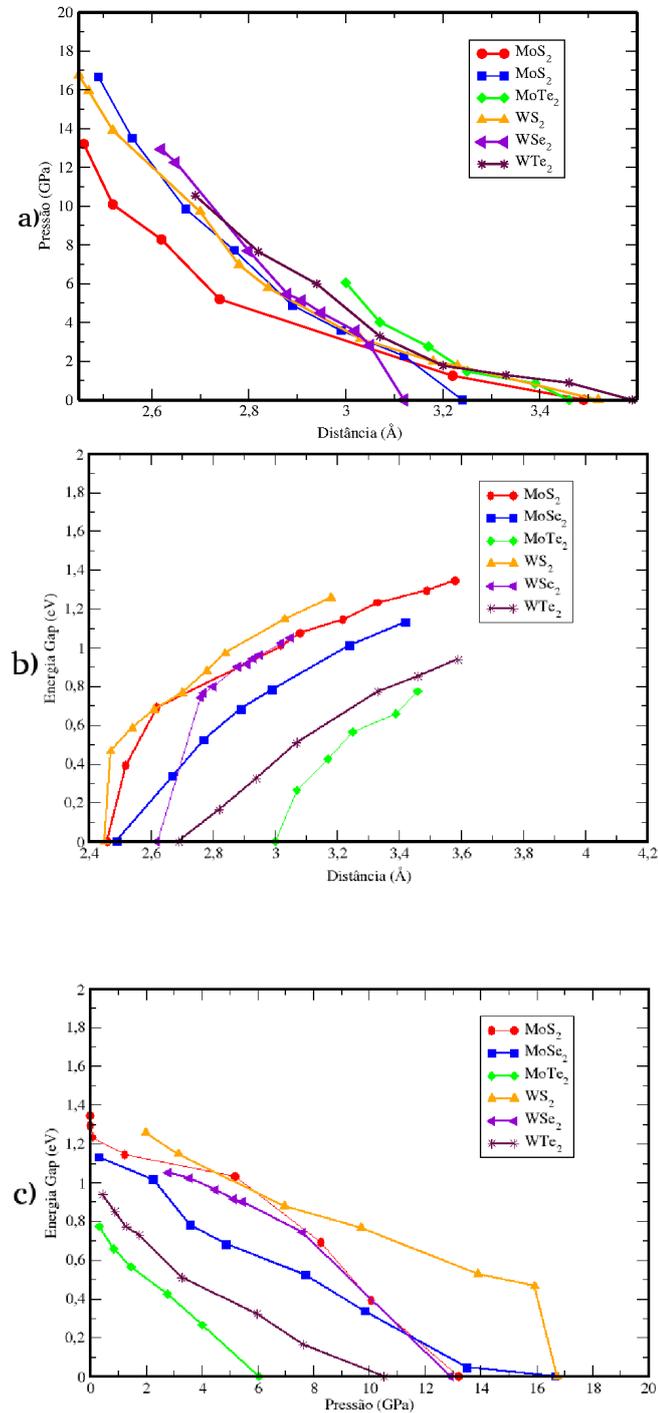


Figura 3.10 Os resultados para três camadas de TMDs, a) representa a distância de aproximação média entre as camadas e a pressão que se formou sob a estrutura, b) a relação entre a energia gap para aproximação média realizada, c) a pressão gerada em cada três camadas dos materiais TMDs é a energia gap.

O empilhamento de um número de camadas ímpares de três camadas para os TMDs demonstrou que a transição de semicondutor metal ocorre em pressões de transição menores do que a bicamada devido a diminuição da sua espessura. Com aumento da pressão a camada que se encontra centralizada entre as demais camadas apresenta deslizamento em relação a outras camadas, com uma mudança no empilhamento.

A Figura 3.11 apresenta o resultado da aplicação da metodologia de compressão para as estruturas de bandas para o caso de quatro camadas. Os materiais que tiveram maior aproximação entre as camadas para uma distância média foram WSe_2 , MoS_2 , WS_2 , MoS_2 , MoSe_2 , WT_2 e MoT_2 para as D_0 correspondente (2.32 2.41, 2.41, 2.43, 2.79 e 2.85) Å, as pressões conforme a sequência de materiais são (25.14, 21.14, 19.53, 15.89, 11.08 e 9.77) GPa os resultados WS_2 teve a maior aproximação correspondendo o valor de pressão maior entre os TMDs, seguindo WSe_2 , MoSe_2 , MoS_2 , WTe_2 e MoTe_2 . A Figura 3.12, permite visualizar melhor em qual ordem ocorreu a metalização entre os TMDs, relacionando as variáveis pressão aplicada, distância entre camadas e energia do *gap*.

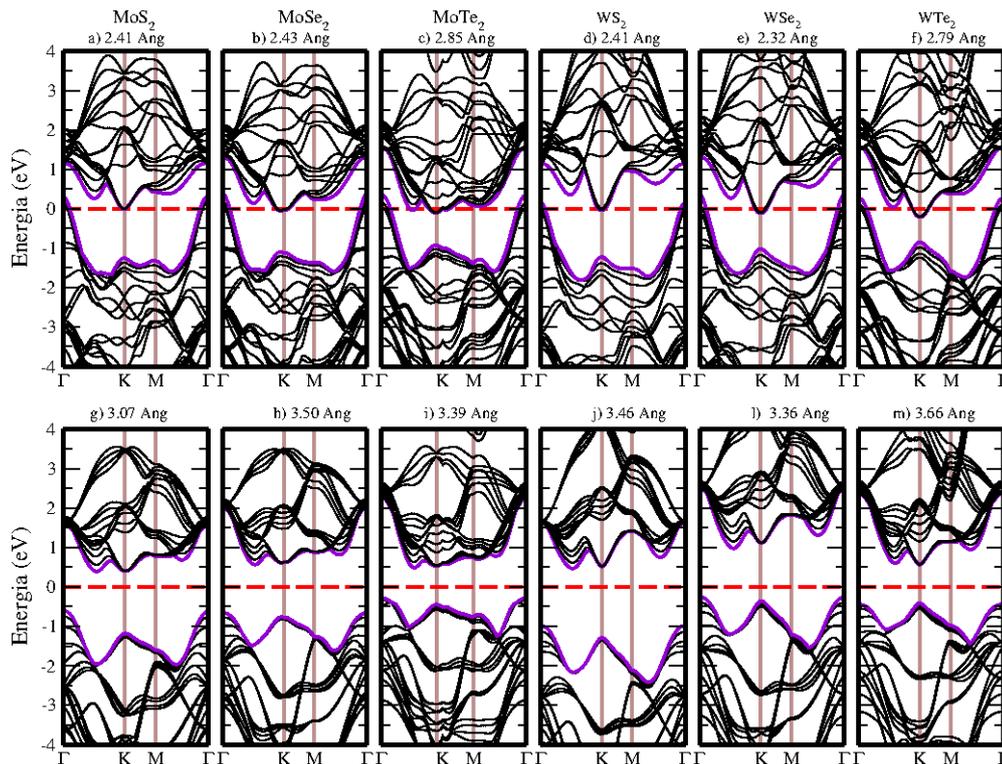


Figura 3.11 Estrutura de bandas para o caso de quatro camadas de TMDs.

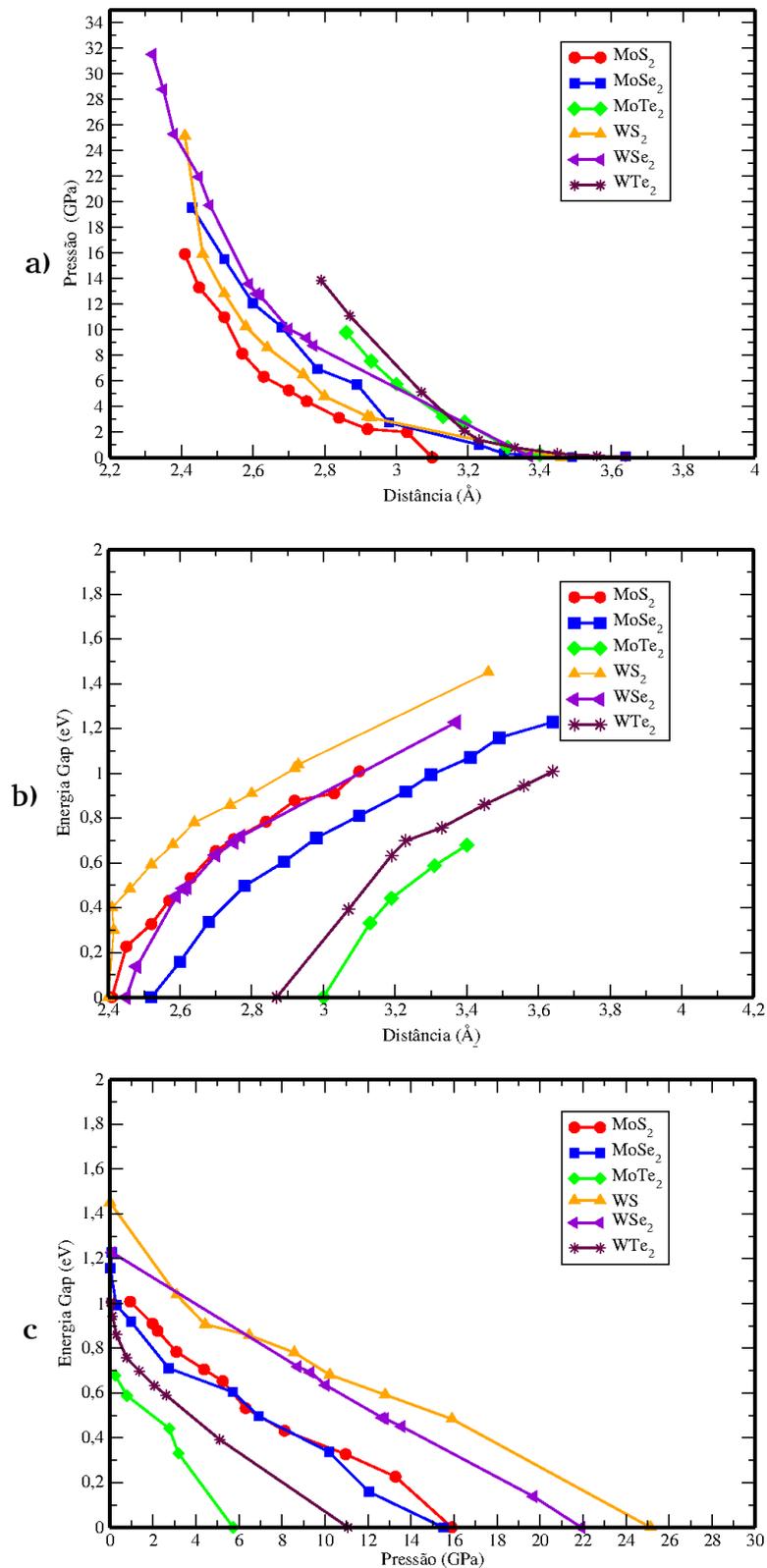


Figura 3.12 Os resultados para quatro camadas de TMDs, a) representa a distância de aproximação média entre as camadas e a pressão aplicada sob a estrutura, b) a relação entre a energia gap para aproximação média realizada, c) a pressão gerada em cada quatro camadas dos materiais TMDs e a energia gap.

3.2.4 Conclusão parcial da compressão sob multicamadas de TMDs

Os resultados analisados da bicamada, tricamadas e quatro camadas dos TMDs, observaram que a estrutura atômica dos materiais teve o mesmo comportamento quando foram submetidos uma compressão sob elas. Em todos os casos avaliados as distâncias entre as camadas internas e as espessuras das camadas que forma o empilhamento dos TMDs apresentaram redução muito semelhante. Com o aumento no número de camadas se observou que apenas os valores referentes a pressão se modifica, conforme mostra a Figura 3.13, que apresenta a pressão de transição SM como função do número de camada. É possível notar que os materiais MoSe_2 e

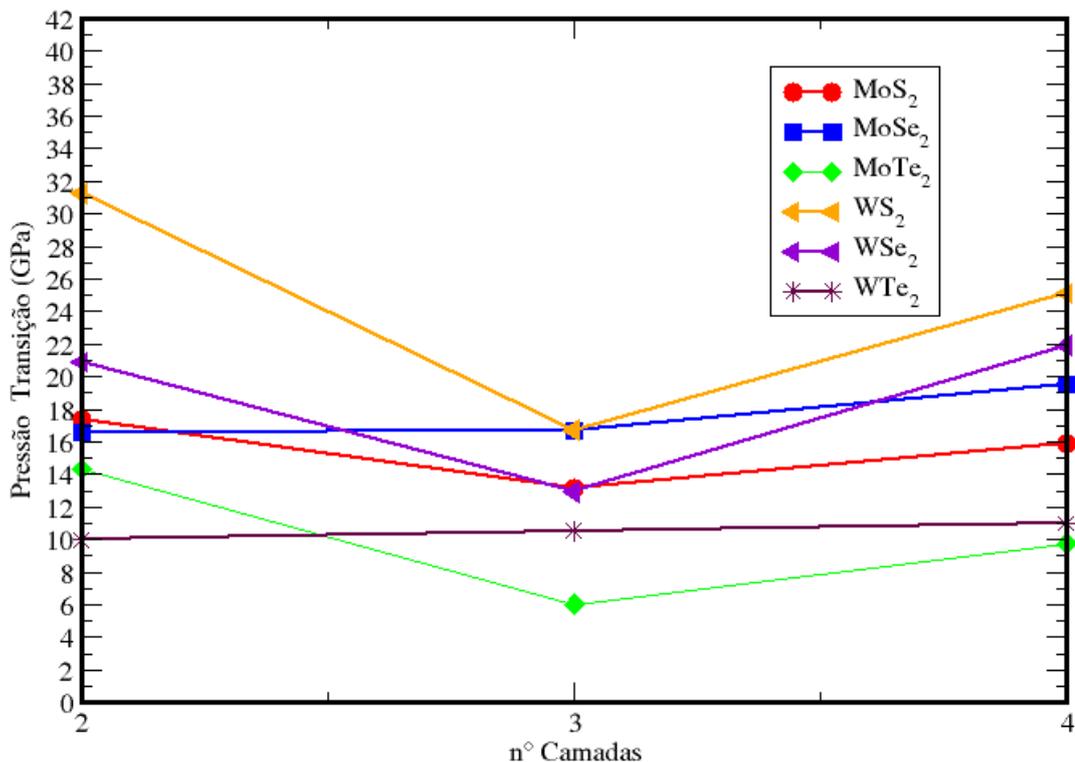


Figura 3.13 Pressão de transição por número de camadas. Os Valores de compressão necessária que se aplicou bicamada, três e quatro camadas para inicia a transição de semicondutor para metálico de cada material dos TMDs.

WTe_2 apresentaram um pequeno aumento da pressão de transição conforme o aumento do número de camada. Os outros materiais apresentam uma queda na pressão de 2 para 3 camadas e um aumento de 3 para 4 camadas. Para o caso da diminuição de pressão na transição de 2 para 3 camadas, é possível que o fato das camadas deslizarem uma sobre as outras tenha algum efeito

nesse fenômeno. O comportamento do empilhamento de quatro camadas foi semelhante com bicamada dos TMDs, mas os valores da pressão para a transição de SM para quatro camadas foram menor em relação a bicamada para os materiais WS_2 , MoS_2 e $MoTe_2$. Para o WSe_2 , WTe_2 e $MoSe_2$ temos resultados ligeiramente parecidos.

Um análise geral dos resultados apresentados até momento mostra que é possível determinar um valor teórico de pressão necessária para que ocorra a transição SM em todos os materiais. Pode-se portanto, concluir que o *gap* destes materiais está ligado diretamente a espessura que a estrutura atômica possui, em cada número de camadas como mostram os trabalhos[87, 88].

A compressão submetida na estrutura de poucas camadas resulta na transição SM, ocorre quando a força aplicada é suficiente para uma redução da espessura total da amostra, permitindo que exista aumento na injeção de carga, antes do segundo platô, na temperatura ambiente como descrito na Figura 2. Este resultado experimental pode corresponder ao fechamento do *gap* na estrutura eletrônica dos resultados teóricos que foram apresentado. Então quando a ponta do AFM aplica uma força sobre a amostra, possibilita uma redução nas distâncias entre calcogênicos conforme a Figura 3.8(b), Estes resultado descreve o comportamento da estrutura eletrônica dos materiais MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 e WSe_2 que foram avaliados experimentalmente.

Os resultados teóricos que foram obtidos da estrutura eletrônica para o fechamento total do *gap* confirma que todos materiais analisados neste trabalho em condições de compressão permite se alterar seu estado de material semiconductor para metal. Esta característica encontrada nos TMDs faz destes materiais promissores o seu uso na fabricação de dispositivos eletrônicos e outras aplicações [89].

3.2.5 Comparação de Vínculos aplicados com restrição de posição ou aplicação de força

Na próxima seção iremos estudar o comportamento dos TMDs sujeitos a hidrogenação e compressão. Antes de avançar para esse estudo com a hidrogenação vamos apresentar as equivalências entre os vínculos mencionados no Capítulo 2 da Seção 2.6.1.1.

A Figura 3.14 apresenta os resultados de *gap* x pressão para os dois vínculos. As duas metodologias foram comparadas com força aplicada, pressão e distância entre camadas, para as mesmas condições que foram submetidas as estruturas MX_2 . Nas curvas deve ser levado em conta que a análise utilizada para o vínculo 2 de força foi realizada para mais situações com aplicação de pressão na estruturas. Por este motivo as curva apresentam diferenças quando comparada como o vínculo 1 da posição. Devido a praticidade de aplicação de pressão no vínculo 2 utilizaremos ele para os cálculos do estudo de pressão e hidrogenação nos TMDs. Os resultados serão apresentados no próximo capítulo.

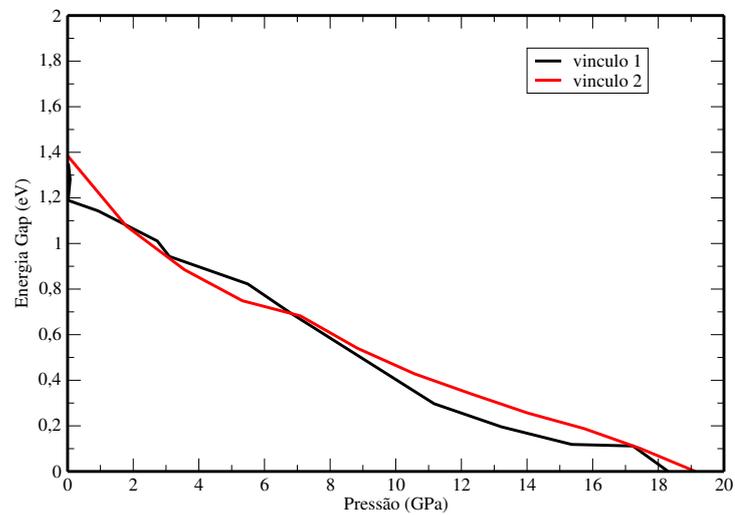


Figura 3.14 Energia de *gap* por pressão. Uma comparação entre os dois modelos de vínculo utilizados para simular a pressão na bicamada do MoS₂. O vínculo 1 (linha preta) é referente a implementação computacional que altera a posição dos átomos. O vínculo 2 na (linha vermelha) é referente implementação na força aplicada diretamente nos átomos da extremidade da bicamada MoS₂.

TMDs com hidrogenação sob pressão

The first and most important quality of all scientific ways of thinking must be the clear distinction between the outer object of observation and the subjective nature of the observer

—MAX PLANCK

Nesse capítulo faremos a análise do efeito de hidrogenação dos TMDs, juntamente com a pressão, nas modificações de suas propriedades eletrônicas. A análise dos resultados que foram obtidos da compressão com hidrogenação dos TMDs foi realizada para as monocamadas, bicamadas e tricamadas. A metodologia utilizada nesse capítulo foi a do vínculo 2 (Figura 2.5), cujo efeito é aplicação direta de uma força nos átomos da extremidade. Avaliamos inicialmente apenas a adsorção de átomos de H nas estruturas e depois o efeito da compressão juntamente com a hidrogenação. TMDs com átomos de H serão representados pela sigla (MX₂-H). A análise do efeito da deformação foi feita para um conjunto de forças iniciando desde a força zero e aumentando gradualmente. Para um completo entendimento do fenômeno de transição SM, nesse caso, utilizamos a estrutura de bandas e a densidade de estados projetadas (PDOS) para caracterizar os sistemas.

Parte dos estudos envolvendo a hidrogenação dos TMDs foi feita com a colaboração da estudante Natália P. Neme. O objetivo desse capítulo é a análise de duas ou mais camadas de TMDs sob pressão onde apenas a primeira camada está hidrogenada.

Nos resultados obtidos para estrutura eletrônicas dos TMDs, nas estruturas MX₂ da bicamada até quatro camadas, foram avaliados a redução da distância entre as camadas devido às deformações aplicadas com redução na espessura total da estrutura atômica MX₂. Esta alteração tem influência direta na redução até o fechamento total do *gap*.

Esses cálculos foram realizados utilizando a teoria do funcional da densidade como implementado no código SIESTA, e com o funcional GGA Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [13]. Foram utilizados pseudopotenciais de norma conservada na forma fatorada de Kleinman-Bylander, e um conjunto de base dupla- ζ composto de pseudofunções atômicas com orbitais de polarização. Uma rede no espaço real é usada com um “mesh cutoff” de 350 Ry. Todas as geometrias foram otimizadas de modo que a força máxima em qualquer átomo fosse menor do que

10 meV/Å. Foi utilizado um grid no espaço recíproco utilizando o esquema de integração de Monkhorst-Pack de $48 \times 48 \times 1$ utilizando o caminho dos pontos de alta simetria Γ -K-M- Γ .

4.1 Monocamada MoS_2

Para a hidrogenação da monocamada foram adicionados átomos de hidrogênio acima de cada a átomos enxofre (S) da camada superior, que está no mesmo eixo de ligação entre o molibdênio (Mo) e enxofre superior, conforme a Figura 4.1. Na estrutura da monocamada MoS_2 os átomos de Mo e S estão ligados devido uma ligação covalentemente, o mesmo tipo de ligação é encontrado entre o átomo enxofre (S) com o átomo hidrogênio (H).

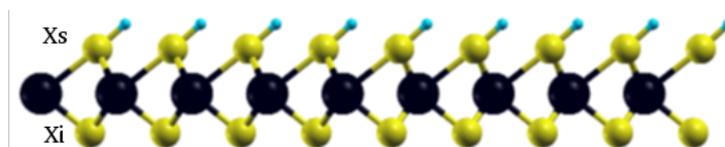


Figura 4.1 A estrutura atômica da monocamada do dissulfeto de molibdênio MoS_2 -H, com átomos hidrogênio, sobre cada átomo de enxofre na estrutura atômica MoS_2 -H. O átomo de molibdênio está representado na cor preta, o enxofre na cor amarela e os hidrogênios na cor azul claro.

Para compressão da monocamada MoS_2 -H, usando o vínculo 2, foram utilizados diferentes valores de força externa. Por conta da mobilidade do hidrogênio, decidimos aplicar a força nos átomos calcogênios (X) na superfície da estrutura X-M-X. Apresentaremos os resultados da compressão utilizando diferentes valores de força de 0.1 eV/Å ($\sim 0.01 \text{ nN}$) até 3.0 eV/Å ($\sim 4.8 \text{ nN}$). Estes valores foram utilizados para todos os materiais com a estrutura MX_2 -H e que estão sendo estudados nesse trabalho.

Como os resultados anteriores mostraram, a redução do *gap* está associada a espessura da monocamada ou distância entre os calcogênios. Assim, é possível fazer uma análise das deformações através da variação da altura (Δh) dos sistemas. A variação da espessura (Δh) da monocamada (e também com mais camadas) foi obtida através da diferença de espessura (h_0) da estrutura MX_2 sem aplicação de força (corresponde a distância entre os calcogênicos) subtraído da altura h obtido com aplicação da força. Nesses casos, excluímos a contribuição do átomo de H para a altura, já que a força foi aplicada nos calcogênios.

A Figura 4.2 apresenta os resultados de força por Δh e pressão $\times h$ para monocamada de MoS_2 -H. O maior valor de pressão aplicado foi de 53.11 GPa, referente a uma força de 2.79 eV/Å (4.5 nN). A estrutura dos átomos da célula unitária X-M-X está apresentando na figura para alguns valores de força. É possível notar que para a monocamada acontecem pequenas deformações com a aproximação entre os átomos de enxofre (S-S). Durante o intervalo de pressão 20.65-24.44GPa, (com as forças 1.41 - 1.60 eV/Å ~ 2.26 - 2.57 nN) corresponde a uma redução de 0.5 Å , após esta redução a estrutura tem um comportamento linear até a força limite.

Outra característica que foi observada na estrutura durante compressão, deve um aumento na área o que caracteriza a deformação pela a força perpendicular ao plano além de reduzir a espessura modificação na área total durante o processo de compressão. Através do gráfico é possível ver que a monocamada em si possui uma dureza com valor elevado e que para o caso de mais camadas a compressão pode atuar mais provavelmente para aproximar as camadas, devido a diferença do tipo de interação entre as camadas e das interações intracamada. A Tabela 4.1 confirma essa ideia. Nela há o cálculo de constantes de elasticidade obtidas através do gráfico de $F \times \Delta h$. Para a monocamada de MoS_2 sem (com) hidrogenação obtivemos um $k_{\text{medio}} \sim 119.1 \text{ N/m}$ ($\sim 107 \text{ N/m}$). É possível ver que a hidrogenação tem um papel de reduzir a constante elástica dos materiais. Para a monocamada de MoS_2 a redução é de aproximadamente 44.9%. Há um comportamento similar para 2 e 3 camadas também que serão apresentados posteriormente.

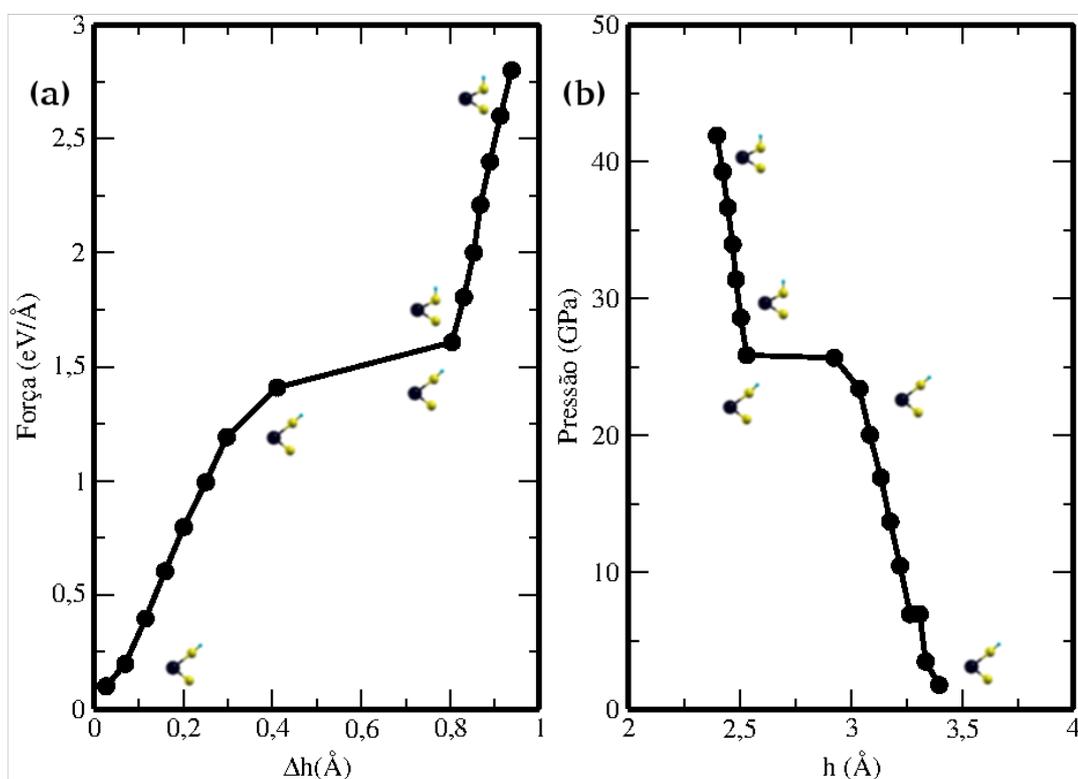


Figura 4.2 A gráfico (a) apresenta os valores de força para cada variação na espessura (Δh) da monocamada MoS_2 . O gráfico (b) são os resultados do aumento da pressão e a redução entre os átomos de calcogênicos que corresponde a espessura total da monocamada.

A análise realizada durante o processo de compressão na estrutura $\text{MoS}_2\text{-H}$, e os demais materiais que foram avaliados dos TMDs, não apresentaram nenhuma alteração na sua simetria. Como podemos observar na Figura 4.3 a simetria da monocamada do $\text{MoS}_2\text{-H}$ e todos outras materiais $\text{MX}_2\text{-H}$ se mantiveram como trigonal prismática (2H). Mostrando que o material em seu estado puro é semicondutor e a transição de SM é possível. Se considerarmos a conservação da simetria durante a compressão a transição poderá ocorrer através de duas maneiras: uma

pela hidrogenação na superfície da estrutura $2\text{H-MoS}_2\text{-H}$ e com aplicação de deformações na estrutura da monocamada MoS_2 .

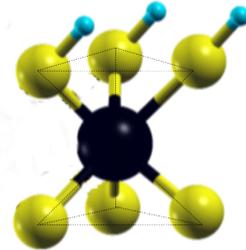


Figura 4.3 A estrutura da monocamada com hidrogenação da célula unitária do tipo trigonal prismática (1H). Os átomos de hidrogênio (H) estão na cor azul claro, com os átomos de Molibdênio (Mo) na cor amarelo e enxofre (S) da cor amarelo.

Com base em todas as informações que foram mencionadas no comportamento na estrutura da monocamada MoS_2 sob deformações, estudaremos quais alterações que ocorreram na estrutura eletrônica deste material devido a ligação do átomo X_S de enxofre (S) se liga ao átomo de hidrogênio (H). A Figura 4.4 apresenta a estrutura eletrônica (estrutura de bandas com densidade de estados projetada (PDOS)) dos casos sem hidrogenação e com hidrogenação com força nula e demais casos com hidrogenação e força diferente de zero. Para os gráficos de PDOS estão representados pela densidade de estado total (DOS), na linha preta, densidade de estados (DOS) do átomo de Mo (linha vermelha) e a linha verde DOS dos átomos de S. A curva da densidade de estados com a contribuição do H foi multiplicado 10 vezes em relação aos outros DOS para facilitar a visualização (linha azul).

O MoS_2 monocamada tem *gap* direto 1.61 eV. Quando a estrutura MoS_2 se liga com os átomos de H ($X_S\text{-H}$), o nível mais baixo da banda de condução surge cruzando nível de Fermi. De modo que a hidrogenação no MoS_2 apresenta uma transição SM. Pode-se observar que a densidade de estado do átomo de H esta sobrepondo a PDOS do átomo de Mo pela linha vermelha, devido o multiplicado que foi realizado no PDOS do átomo de H e pelo motivo que H contribui com um elétron em relação aos PDOS do Mo e S. A linha verde é a PDOS dos átomos de enxofre que estão abaixo do estado do Mo. Conforme foi aumentando a compressão na estrutura da monocamada $\text{MoS}_2\text{-H}$, podemos observar que a densidade de estados do átomo de H deixa de passar pelo nível de Fermi, apresentando apenas projeções de DOS dos átomos de Mo e S. Há uma mudança bastante razoável nas bandas quando se aproxima as camadas. É possível notar que para forças muito grandes, há uma maior contribuição no nível de Fermi para o átomos de Mo. Contudo, para forças intermediárias, até $1.2\text{eV}/\text{Å}$, todos os átomos participam com estados no nível de Fermi. É possível notar uma mudança de orientação no átomos de H depois dessa força, o que pode indicar um tipo diferente de ligação covalente. Podemos comparar esses resultados com H para forças altas com o caso sem H apresentado na Figura 4.5.

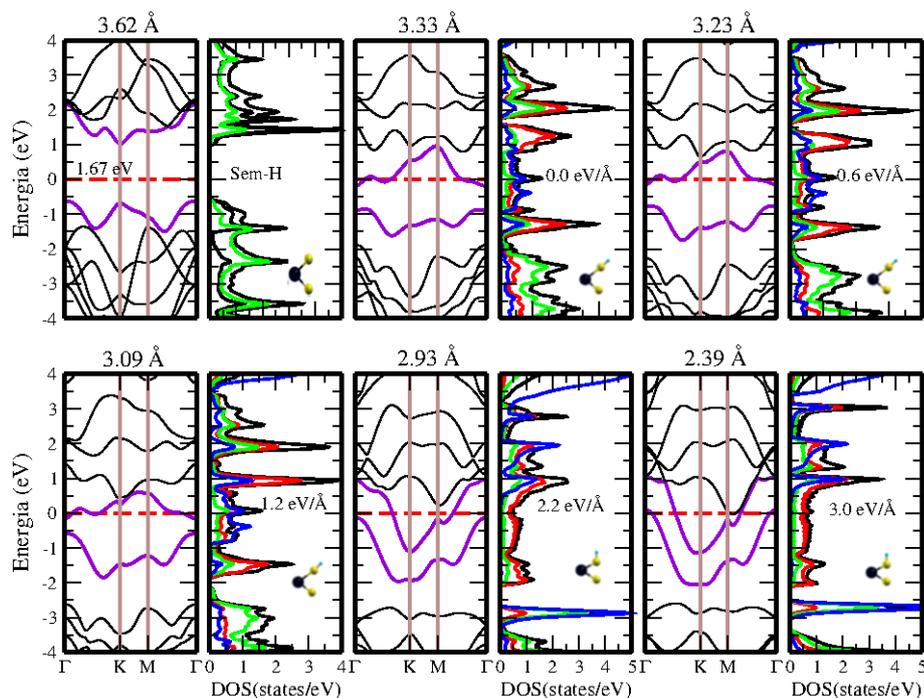


Figura 4.4 Estruturas de bandas da monocamada inicia com o resultado sem pressão, na sequencia com a hidrogênção $\text{MoS}_2\text{-H}$ e depois segue com o aumento na força aplicada sob a estrutura. Os níveis de fermi foram translado para o zero e representado pela linha horizontal tracejada vermelha. As linhas perpendiculares de marrom são os pontos M e K da primeira zona de Brillouin. O nível superior e inferior das bandas de valência e condução estão na cor roxa. A densidade de estados total está representada pela linha preta, a linha vermelha é o estado do átomo de molibdênio (Mo) e linha de verde e o átomo de enxofre (S).

A estrutura de bandas apresentada é para uma força de $3.68 \text{ eV/\AA} \sim (5.89 \text{ nN})$. Para essa força houve uma aproximação entre os enxofres (s) da extremidade para 2.70 \AA . É possível notar que para esse valor de força há uma transição SM para a monocamada, com contribuições maiores para o átomo de Mo.

Então comparando a estrutura eletrônica da monocamada do MoS_2 sem átomo H para uma pressão de 58.86 GPa , e uma distância entre os enxofres (S) de 2.70 \AA , com a estrutura da monocamada $\text{MoS}_2\text{-H}$ que teve uma redução nas distâncias para 2.34 \AA para uma pressão aplicada de 53.11 GPa , podemos observar que as condições de pressão são aproximadamente semelhantes com diferentes deformações. Transições SM em monocamadas de MoS_2 já foram reportadas na literatura em diversos estudos usando diferentes metodologias [90].

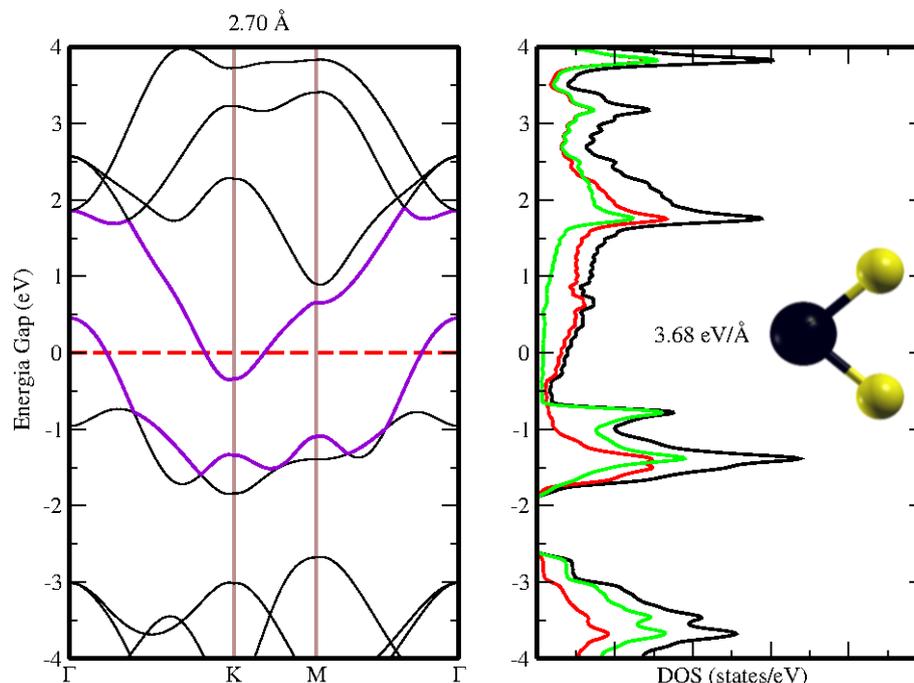


Figura 4.5 As estruturas de banda da monocamada MoS_2 , o nível de Fermi foi translado para o zero, representado pela linha horizontal tracejada vermelha. A linha perpendicular de marrons são os pontos M e K no espaço k da primeira zona de Brillouin. O nível superior é inferior das bandas de valência e condução estão na cor roxa. A energia de estado total da estrutura atômica é a linha de preto, a linha vermelha é o estado do átomo de molibdênio (Mo) e linha de verde e átomo de enxofre (S). As estruturas atômicas referente a força aplicada e aproximação entre os átomos enxofre estão em conjunto no PDOS.

4.2 Bicamada e Três Camadas de $\text{MoS}_2\text{-H}$

4.2.1 Análises das alterações estruturais em Bicamadas MoS_2 com hidrogenação

Inicialmente serão apresentados os resultados para a bicamada e posteriormente de três camadas de $\text{MoS}_2\text{-H}$. Primeiramente analisaremos as alterações que ocorrem nos aspectos estruturais devido a hidrogenação e as deformações que serão impostas. O empilhamento utilizado para aplicação de pressão para bicamada e tricamada foi o empilhamento AB que é o mesmo do *bulk* (ver Figuras 4.6 e 4.11(a)).

A Figura 4.7 apresenta o comportamento da Força versus Δh e pressão versus h para bicamada $\text{MoS}_2\text{-H}$. A primeira camada durante todo o processo foi comprimida pela a camada superior. A força atua nos átomos X_S e a barreira (força em $z = 0$) é aplicada nos átomos X_I . As deformações entre as camadas para a hidrogenação não foram semelhantes como foi mostrado na bicamada MoS_2 sem hidrogênio.

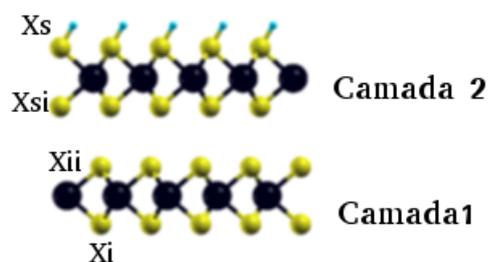


Figura 4.6 O empilhamento da bicamada MoS_2 do tipo AB, com os átomos de hidrogênio (H) ligados aos átomos de enxofre superior (X_s). A camada inferior de enxofres da primeira camada foi identificada como (x_i). A camada superior de S da camada inferior são os átomos de enxofre interno inferior (X_{ii}), na segunda camada os átomos de S inferior são referenciados como X_i .

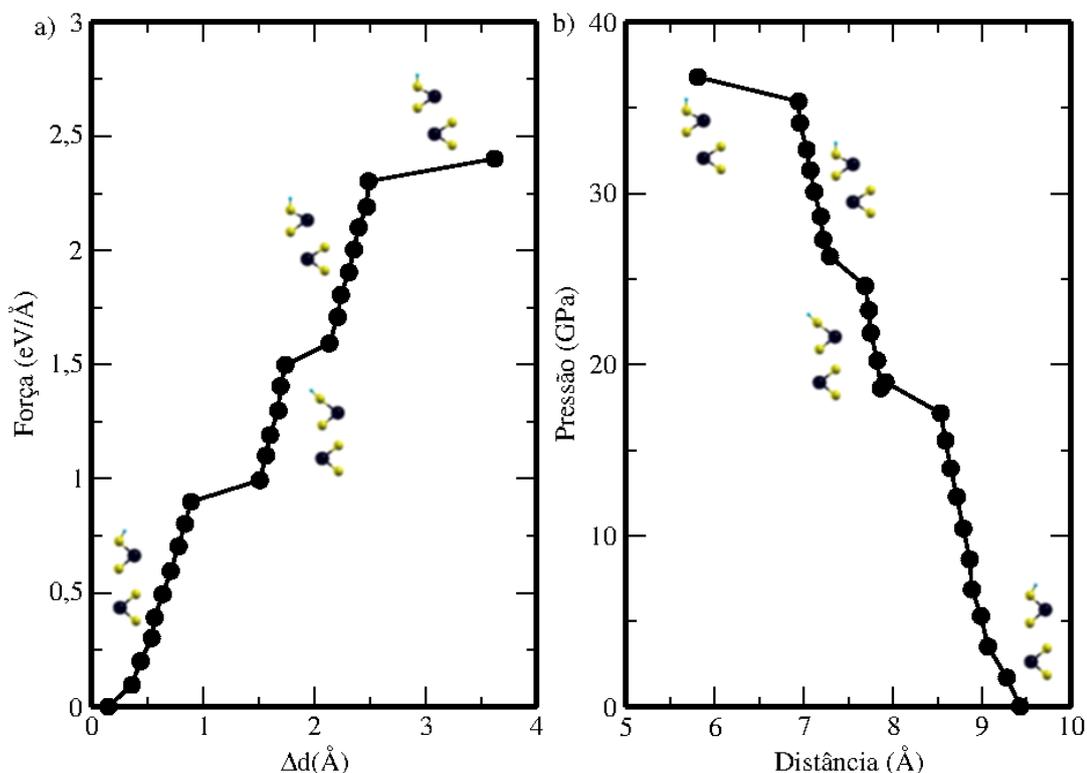


Figura 4.7 O gráfico (a) mostra os valores de força que foram aplicados na camada superior da estrutura da bicamada $\text{MX}_2\text{-H}$, a redução na variação da espessura Δh . O gráfico (b) são os valores da compressão aplicada na bicamada $\text{MoS}_2\text{-H}$ a redução na espessuras h da estrutura atômica total

Para pressões acima de 20GPa (forças maiores que $1.3 \text{ eV/\AA} \sim 21.84 \text{ nN}$) há um deslizamento entre as camadas. Com o aumento da força até $2.4 \text{ eV/\AA} (\sim 3.9 \text{ nN})$, a bicamada apresentou uma redução significativa em sua espessura. E para uma compressão de aproximadamente 35GPa ($2.5 \text{ eV/\AA} \sim 28.45 \text{ nN}$) temos um empilhamento do tipo AA entre os átomos de Mo, conforme mostra Figura 4.8.

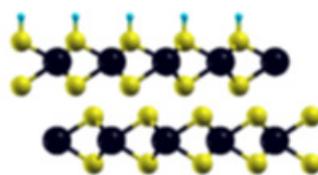


Figura 4.8 A estrutura da bicamada do $\text{Mo}_2\text{-H}$, ocorrendo um deslizamento da camada superior promovida pela interação elétrica entre as camadas de enxofre internos.

O deslizamento da segunda camada ocorreu devido a interações coulombiana entre os calcogênios internos provocado pela aproximação entre as camadas. A alteração no empilhamento pode ser observada na Figura 4.9 para bicamada $\text{MoS}_2\text{-H}$ quando visualizamos a estrutura atômica olhando de cima. Podemos ver mudança nos átomos de Molibdênio, da segunda camada, conforme se aumentou a pressão na superfície da estrutura atômica da bicamada MoS_2 . Percebe-se que o átomo de hidrogênio modifica sua posição durante o processo de compressão uniaxial na bicamada $\text{MoS}_2\text{-H}$. O mesmo comportamento é encontrado para três camadas quando a estrutura atômica é observada de cima.

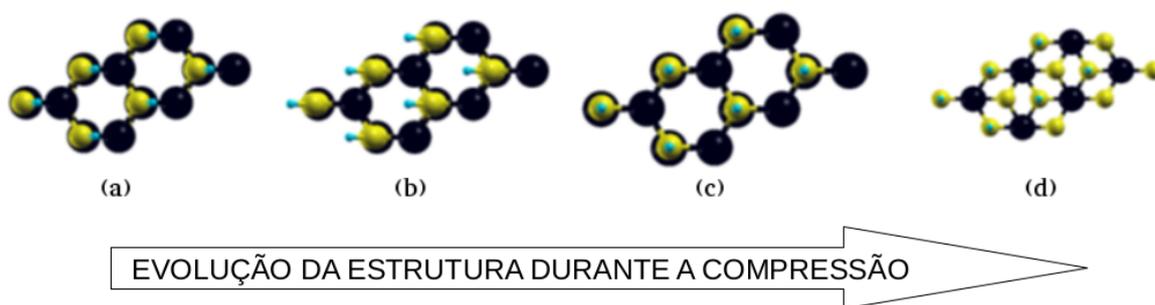


Figura 4.9 Uma vista superior da bicamada MoS_2 é as modificações que foram ocorrem durante o processo de compressão. Na figura (a) a estrutura da bicamada não existe compressão, na figura (b) quando existe uma compressão de 12.28 GPa sobre a estrutura atômica iniciando a redução na espessura da bicamada e os átomos de hidrogênio (H) modificando suas posições atômicas. Na figura (c) a estrutura da bicamada está como uma pressão 21.84 GPa a pressão que se iniciou o deslizamento da segunda camada é os H novamente alternado sua posições atômicas. A figura (d) quando foi aplicado a maior pressão de 36.79 GPa mostrando que os átomos de enxofre da segunda camada se deslocaram, o átomo de enxofre no meio do hexágono são os S superior da primeira camada. Como podemos observar que as outra figura a primeira camada se encontra em baixo da segunda camada pode ser visualizada.

Podemos fazer novamente a análise de como a constante elástica na direção de compressão se altera com o número de camadas e com a hidrogenação. Para todos materiais os resultados dos valores da constante k , foram obtido considerado deformações abaixo de 10%. Para garantir que os resultados de deformações estão dentro do regime elástico. A Tabela 4.1 apresenta todos os esses valores. É possível notar que a constante k diminui com o número de camadas, tanto

para o caso com hidrogenação quanto para o caso sem hidrogênio. Isso acontece devido ao aumento da espessura com o número de camadas e devido aos diferentes tipos de deformações que serão realizados. Por exemplo, no caso da monocamada as deformações alteram ligações covalentes entre os átomos de Mo e S: Quanto mais de uma camada é avaliada, inicialmente apenas deformações em ligações do tipo vdW são feitas, e isso diminui a distância entre as camadas. Num regime de baixas deformações, portanto, a constante de mola deveria ser menor quando se tem mais que uma camada. É possível analisar o sistema de uma ou mais camadas como sistemas de massa-mola em série. Nesse sentido, a deformação intracamada teria uma mola com constante k_{ic} maior. Com duas camadas temos 2 constantes k_{ic} intracamada mais uma constante k_{ec} que vem da interação entre as camadas, de modo $k_{ic} > k_{ec}$. Para 2 camadas temos 3 molas em série, para 3 camadas temos 5 molas em série, e assim sucessivamente. A constante elástica equivalente seria dada por $\frac{1}{k_{eq}} = \sum_i \frac{1}{k_i}$. A associação de molas em série resulta em molas com constante elástica equivalente que é mais deformável e portanto, menores. A Tabela 4.1 apresenta ainda a diminuição da constante elástica com a hidrogenação. Para apenas uma camada temos uma diminuição de 11.2% no valor da constante elástica, seguido de 63.5% para duas camadas e 76.36% para três camadas.

Tabela 4.1 Os valores aproximados da constante elástica que foram obtidos através dos resultados de força por Δh . Para a monocamada, bicamada e três camadas das estruturas atômicas MoS_2 sem hidrogênio, e da estrutura MoS_2 -H com adição de hidrogênio na superfície superior.

Número de camada	MoS_2 (k=N/m)	MoS_2 -H (k=N/m)
1	119.11	107.00
2	43.28	15.81
3	26.22	3.87

4.2.1.1 Análises das alterações estruturais em Tricamadas de MoS_2 com hidrogenação

Vamos discutir agora algumas alterações estruturais para o caso da tricamada. Para tricamada variamos a força aplicada entre $0.0 \text{ eV}/\text{Å}$ até $2.5 \text{ eV}/\text{Å}$. O mesmo comportamento de deslizamento da bicamada foi observado para três camadas de MoS_2 -H. Contudo, para a tricamada, é a camada do meio que sofre um deslizamento, conforme mostra a Figura 4.10.

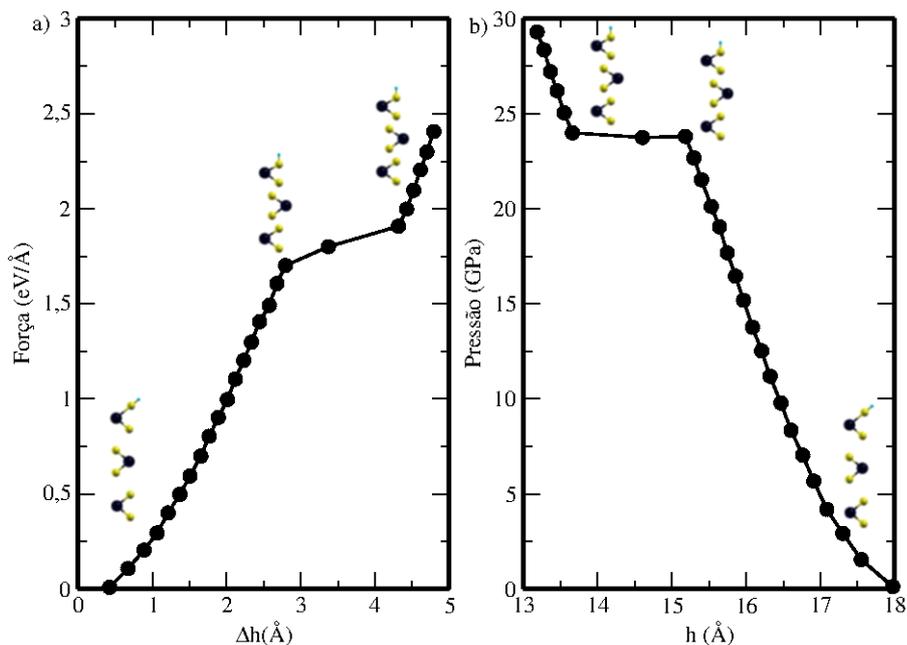


Figura 4.10 O gráfico (a) esquerda temos força versus variação da altura (Δh) para três camadas $\text{MX}_2\text{-H}$. O gráfico (b) são os valores da compressão aplicada nas três camadas $\text{MoS}_2\text{-H}$ mostrando a redução na espessura h .

Durante o processo de compressão diferentes variações das espessuras intracamada foram observadas. Há um comportamento para diminuição de espessura, devido a diminuição entre as distâncias entre as camadas, até próximo de $1.7\text{eV}/\text{Å}$. Nesse ponto que acontece o deslizamento da segunda camada sobre as outras, mantendo os empilhamentos até a força máxima aplicada. No intervalo de força aplicada entre $1.5\text{eV}/\text{Å}$ até $2.0\text{eV}/\text{Å}$ ($\sim 3.37\text{ nN}$) com pressão de 31.00 GPa . Um efeito tipo prensa mecânica é observado, como mostra a Figura 4.11(a). Para forças maiores $2.0\text{eV}/\text{Å}$ ($\sim 3.37\text{ nN}$), a estrutura das três camadas $\text{MoS}_2\text{-H}$ atinge um empilhamento do tipo AA entre os átomos de Mo, como observado para as bicamadas (Figura 4.11(b)).

Estas alterações no empilhamento da bicamada e três camadas $\text{MoS}_2\text{-H}$ foram devido a compressão aplicada na estrutura atômica e pode ser observado nos outros TMDs. Anteriormente, na avaliação de três camadas dos MX_2 , mostramos qual é a pressão necessária para a transição SM e já era reportado na literatura que a estrutura MX_2 apresenta uma possível alteração no empilhamento. Isso se confirma para três camadas e bicamada MoS_2 . Esse comportamento será apresentado para outros TMDs em outra seção.

4.2.2 Estrutura Eletrônica Bi e Tricamadas

As estruturas eletrônicas e densidade de estados projetada (PDOS) com a contribuição de cada camada estão apresentadas nas Figuras 4.12. Os resultados pdos da bicamada e três camadas inicia com a estrutura MoS_2 sem hidrogênio, seguido da estrutura $\text{MoS}_2\text{-H}$ e consecutiva-

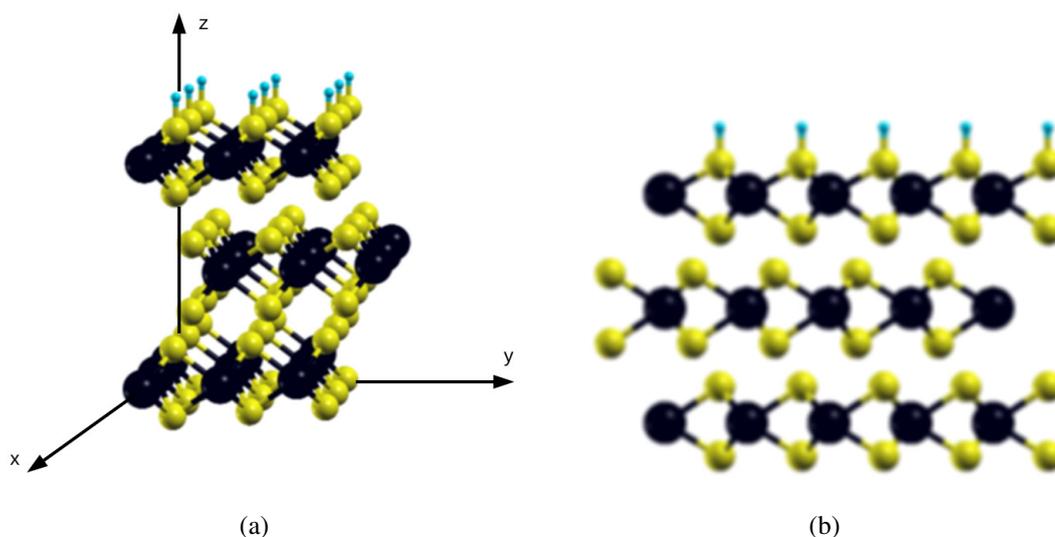


Figura 4.11 (a) A figura de três camadas $\text{MoS}_2\text{-H}$ com uma pressão de 31.0 GPa na direção do eixo z, realizado uma compressão denominada como efeito pressa das camadas externa pressionado a segunda camada e provocando o deslizamento da segunda camada nas direção dos eixos x e y. (b) O deslizamento da segunda camada do empilhamento de três camadas do $\text{MoS}_2\text{-H}$, proporcionada pela compressão na estrutura atômica. Reorganizaram a segunda camada em uma posição atômica diferente da condição inicial. Na qual os átomos de molibdênio (Mo) de todas camadas se encontra um sobre outro. Diferente da posição inicial que os átomos de Mo estavam na mesma direção vertical dos átomos de enxofre.

mente com aplicação da força. A densidade de estados total (DOS) está representada pela linha preta. A projeção da segunda camada que está ligada ao átomo de H está representado na linha da cor vermelha e a cor azul é usada para projeção do estado do átomo de H. Em verde temos a pdos para a camada inferior. Assim como na monocamada a densidade de estados do átomo de hidrogênio foi multiplicado 10 vezes para facilitar a visualização.

A estrutura eletrônica da bicamada em seu estado puro teve um *gap* direto de 1.40 eV, quando se adiciona átomos de H na sua superfície o *gap* se torna nulo. É possível observar para esse caso que não existe contribuição no nível de Fermi para a camada inferior (PDOS verde). Os estados que contribuem para o nível de Fermi são todos da camada ligada ao átomos de H. Há uma contribuição também desse átomo no nível de Fermi. A hidrogenação causa uma alteração na BC sugerindo que o nível mais baixo da banda cruza o nível de Fermi. A medida que se aumenta a força, estados da BV se aproximam do nível de Fermi, apresentando cruzamento pelo ponto Γ . É possível inferir, portanto, que durante a compressão no experimento o processo de metalização aconteça de cima para baixo se iniciando com a hidrogenação e, com a aproximação, tornando metálica outras camadas.

Para uma força de 1.3 eV/Å (~ 2.1 nN) temos uma redução entre as camadas de 1.22Å resultando em uma pressão 20.0 GPa. Então pode se observar uma alteração entre dois níveis das extremidade inferior da BC cruzando o nível de fermi no ponto K com formato de pará-

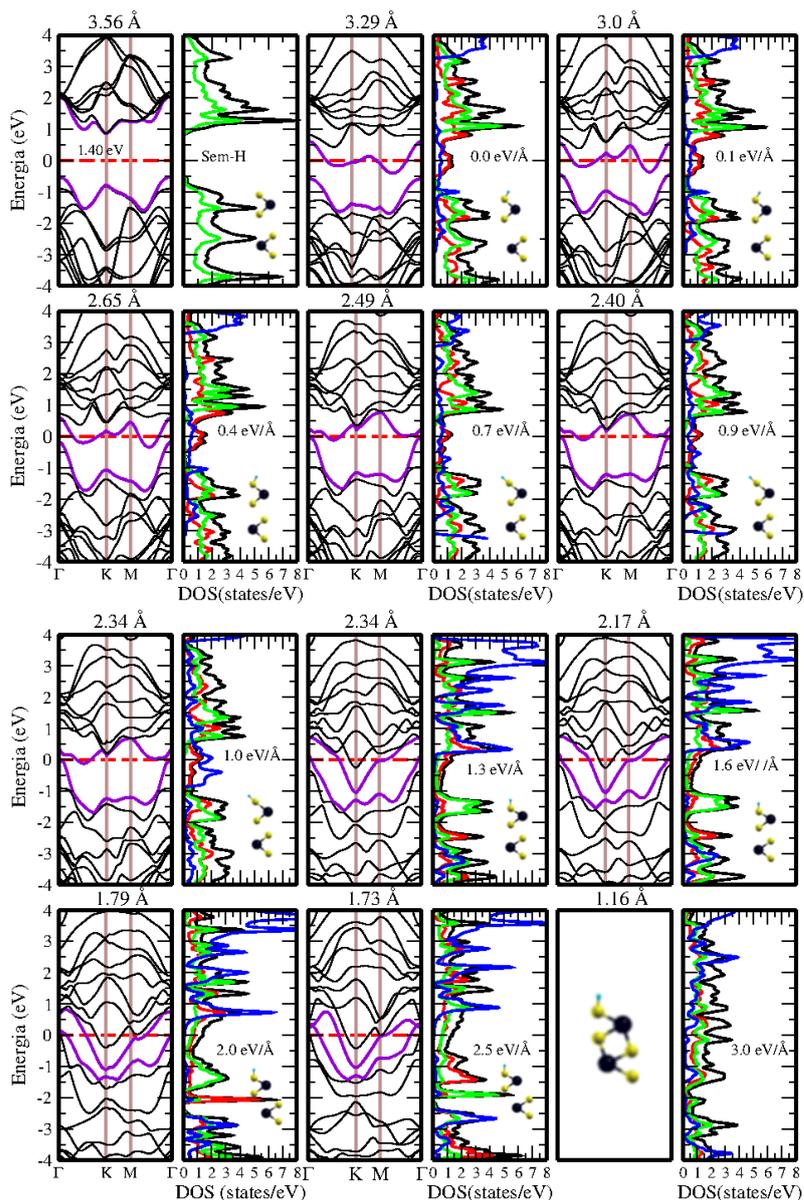


Figura 4.12 As estruturas eletrônicas da bicamada MoS₂ e MoS₂-H com aplicação de força até 3.0 eV/Å. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de Fermi. A projeção da densidade de estados (PDOS) é referente a cada camada, DOS total (linha preta), camada superior com H (linha laranja), camada do meio (linha vermelha) e camada inferior (linha verde). A PDOS do átomo de H foi multiplicada por 10 e está na cor azul.

bola e o nível da extremidade superior da BV, cruzando o nível de Fermi no ponto Γ com o formato de poço. Esta mesma característica foi encontrada anteriormente para a estrutura da bicamada MoS₂ sob compressão uniaxial. O resultado para 3.0 eV/Å (~4.85 nN) mostra que uma aproximação entre as camadas internas da bicamada com uma distância de aproximadamente 1.16 Å, gerando uma estrutura diferentemente hibridizada, com características metálicas.

As Figuras 4.13 (a) e (b) apresentam melhor essa estrutura. Como foi mostrado na Figura 1.4 o caminho cristalográfico é percorrido em célula hexagonal entre os pontos Γ , K e M, como podemos perceber na Figura 4.13 (c) a célula unitária não apresenta mais o formato hexagonal. Esta deformação na bicamada $\text{MoS}_2\text{-H}$ acontece para uma pressão de 39.66 GPa. Esta condição foi encontrada apenas para a bicamada do $\text{MoS}_2\text{-H}$. Apesar de existir sob pressão, a estrutura volta à geometria do MoS_2 depois de se retirar os vínculos.

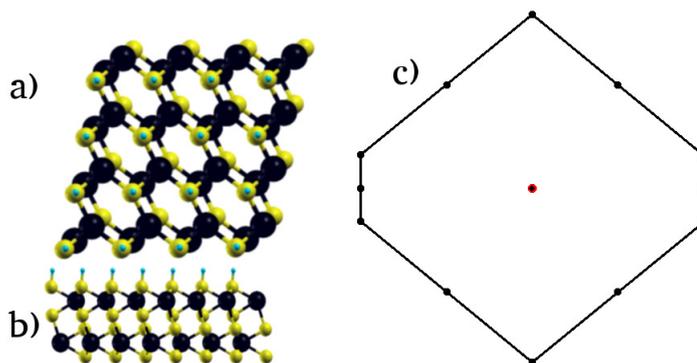


Figura 4.13 A estrutura da bicamada $\text{MoS}_2\text{-H}$ com força de $3.0 \text{ eV}/\text{\AA}$ é uma pressão de 39.66 GPa. Mostra na figura **a** uma vista superior da deformação que ocorreu na estrutura. Na figura **b** é uma vista lateral da bicamada $\text{MoS}_2\text{-H}$, mostrando que a camada inferior de átomos de enxofre da segunda camada se ligam a átomos de molibdênio da primeira camada. A figura **c** é a referente espaço recíproco da primeira zona de Brillouin desta estrutura.

A estrutura eletrônica para três camadas do $\text{MoS}_2\text{-H}$ apresentou comportamento análogo ao da bicamada. As diferenças estão na força de transição SM para as camadas inferiores. A estrutura eletrônica de três camadas MoS_2 tem *gap* indireto entre os pontos Γ -K menor que a bicamada de MoS_2 com uma diferença de energia 0.20 eV. Quando se adiciona átomos de H na superfície de três camadas do MoS_2 , o nível mais baixo da BC cruza o nível de Fermi entre os pontos Γ -K e Γ -M na primeira zona de Brillouin. Ocorrendo a primeira transição de SM, proporcionado pela contribuição entre a camada superior ligada ao átomo de H, como mostra a projeção da linha laranja que corresponde ao estado da terceira camada e a linha azul na projeção do estado do átomo de H.

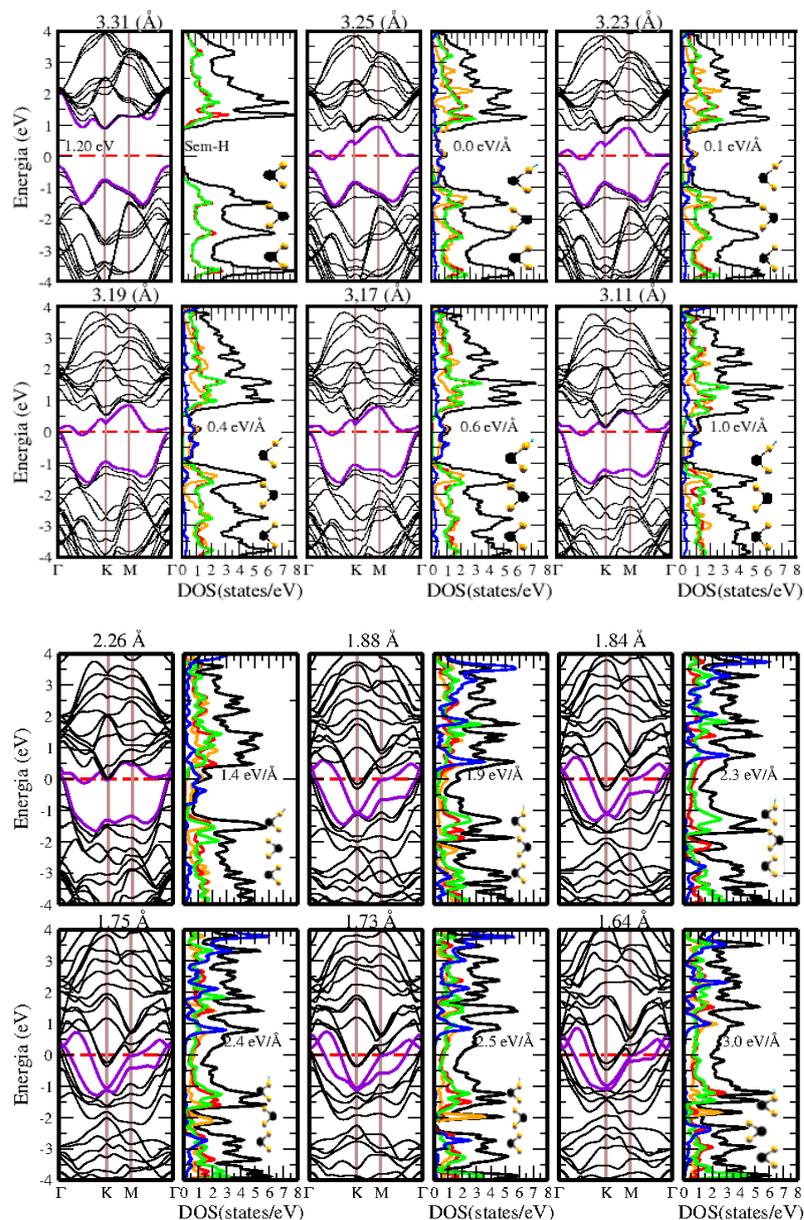


Figura 4.14 As estruturas eletrônicas da três camadas MoS₂ e MoS₂-H com aplicação de força até 3.0 eV/Å . O nível de Fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de Fermi. A projeção da densidade de estados (PDOS) é referente a cada camada, DOS total (linha preta), camada superior com H (linha laranja), camada do meio (linha vermelha) e camada inferior (linha verde). A PDOS do átomo de H foi multiplicada por 10 e está na cor azul.

Com aumento da força na extremidade superior na estrutura atômica MoS₂-H, a distância média entre as camadas vão se reduzindo. Como pode ser observar nas Figuras 4.14. A consequência da compressão na estrutura MoS₂-H é que o nível superior da BV se aproxima do

nível de Fermi. Quando a força aplicada na estrutura é 1.0 eV/Å ($\sim 1.65 \text{ nN}$), gerando uma pressão 17.37 GPa , os níveis das extremidades das BC e BV ultrapassam o nível de Fermi. Nesta condições podemos perceber que existe uma projeção de estado da terceira camada sobrepondo o estado da segunda camada. Então se inicia a transição SM pela deformação, junto da transição SM promovida pela adsorção. Podemos observar na Figura 4.14, que a transição SM pelo strain aplicado no empilhamento de três camadas do $\text{MoS}_2\text{-H}$ quando atinge uma força 1.9 eV/Å ($\sim 3.2 \text{ nN}$), com uma pressão 30.00 GPa a as bandas do nível inferior da BC, tem um formado de uma parábola tocando a nível superior da BV, no ponto K, na zona primeira zona de Brillouin. Neste ponto qual existe apenas contribuição do PDOS das três camadas, quando a estrutura eletrônica tanto para bicamada como três camadas do $\text{MoS}_2\text{-H}$ apresenta a transição SM. Em ambas o átomo de H modifica sua posição atômica ficando perpendicular ao átomo de enxofre no qual ele se encontra ligado. De 1.9 eV/Å até 3.0 eV/Å , pressão de 37.37 GPa , na estrutura de bandas mais estados da banda da BC cruza o nível de Fermi. Ficando mais evidente a participação de estados referentes às três camadas que compõem $\text{MoS}_2\text{-H}$. Para o caso que aplicamos uma força de 3.0 eV/Å na bicamada MoS_2 , que a estrutura se modificou, com três camadas se observou um comportamento diferente. A segunda camada que está se deslocando para direita, teve um deslocamento no sentido oposto para esquerda.

4.3 Análise da hidrogenação para outros TMDs

O procedimento de análise sobre as alterações com a hidrogenação e aplicação de deformações na monocamada, bicamada e três camadas da estrutura atômica $\text{MoS}_2\text{-H}$, também foi realizado para os demais materiais TMDs. Nessa seção apresentaremos os resultados para os outros materiais seguindo a linha de raciocínio apresentada para o MoS_2 . Por ser uma discussão extensa, grande parte dos resultados obtidos serão apresentados no Apêndice C. Apresentaremos também uma discussão para todos os materiais em uma força específica de 2.5 eV/Å ($\sim 4.06 \text{ nN}$).

De maneira geral, todos os materiais apresentaram uma fenomenologia semelhante ao apresentado para o MoS_2 . A Figura 4.15 apresenta os dados de pressão versus h para as monocamadas de todos os materiais e corrobora essa afirmação. Todas as estruturas tem pequena redução na sua espessura conforme se aumenta a compressão na monocamada $\text{MX}_2\text{-H}$. Há um ponto em que, para uma pressão próxima, há uma variação razoável de espessura. Provavelmente oriunda de mudança de orientação do átomos de H nas estruturas. Como cada material possui uma contante elástica diferente (ver Tabela 4.2), os pontos onde esse comportamento acontece é diferente.

Todas os materiais apresentaram transição SM, devido a hidrogenação e devido às deforma-

ções na monocamada $\text{MX}_2\text{-H}$.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de constantes elásticas obtidas para cada material e sua dependência com o número de camadas. As Figuras C.1, C.4, C.7, C.10 e C.13, apresentadas no Apêndice C, mostram, para todos os materiais, os gráficos de força versus Δh e pressão versus h , de onde foram calculadas as constantes elásticas. Para todos os materiais as constantes elásticas seguem o que já foi discutido anteriormente no que diz respeito ao aumento do número de camadas. Em geral, os TMDs com átomos de W são mais duros que os com átomos de Mo. As exceções são o caso de 3 camadas MoTe_2 que tem uma maior constante elástica do que os materiais com WTe_2 , o $\text{MoTe}_2\text{-H}$ com a metodologia utilizada para se determinar o valor de constante elástica. Apresentou dois valores, o primeiro resultado 37.09 N/m foi obtido considerado 10% da deformação conforme outros materiais. O qual corresponde a um valor baixo em relação aos demais materiais. O valor o segundo resultado está próximo dos valores que foram encontrado para outros materiais, então foi considerado os pontos na segunda inclinação do gráfico C.4 que está representado, no apêndice C nos resultados MoTe_2 . Demonstrado que a deformação está mais coerente com os demais materiais.

A partir dos resultados apresentados para o MoS_2 (Tabela 4.1) é possível concluir que a hidrogenação altera a resistência dos TMDs, permitindo aplicar uma força de menor magnitude e obter uma redução maior entre as distâncias entre as camadas na espessura total da estrutura. Esta alteração pode ser observada também quando comparamos a distância média entre as camadas das estruturas com Hidrogênio e sem hidrogênio como mostra os resultados da estrutura eletrônica da bicamada $\text{MoS}_2\text{-H}$ na Figura 4.12 e os resultados que estão no Apêndice C.

Tabela 4.2 Os valores aproximados da constante elástica que forma obtido através do resultado de força por Δh . Todos os resultados estão com a unidade de medida (N/m). Para a monocamada, bicamada e três camadas da estruturas atômicas MX_2 com hidrogênio que foram adicionado na superfície da camada de calcogênio superior dos TMDs.

Número de camadas	$\text{MoS}_2\text{-H}$	$\text{MoSe}_2\text{-H}$	$\text{MoTe}_2\text{-H}$	$\text{WS}_2\text{-H}$	$\text{WSe}_2\text{-H}$	$\text{WTe}_2\text{-H}$
1	107.00	94.16	37.09 / 90.41	129.14	114.62	84.81
2	15.81	14.68	6.17	12.07	9.28	10.55
3	3.83	3.70	3.84	5.49	4.00	2.00

Discutiremos a seguir os resultados de estrutura eletrônica com as estruturas de bandas e PDOS para todos os TMDs. Na seção 3.1 já discutimos o efeito do número de camadas para o gap para os seis TMDs estudados. No Apêndice C, seção C.6.1, apresentamos novamente as bandas junto com suas densidades de estados, enquanto na seção C.6.3 apresentamos o efeito da hidrogenação junto com a pressão para uma determinada força.

Para a monocamada, temos um *gap* direto entre as BC e BV no ponto K da primeira zona de

Brillouin. ocorre quando se troca o átomo de Mo pelo W. Quando se adiciona o hidrogênio nos calcogenetos da monocamada MX_2 , esses ficam mais distantes um do outro, como mostra os valores de distância apresentados juntos com a estrutura de bandas (ver Figuras C.16 e C.19). Além disso, para todos os materiais, o nível inferior da BC cruza o nível de Fermi ocorrendo a transição SM devido a hidrogenação. Como podemos observar a densidade de estados no nível de Fermi é alterada, aparecendo estados de toda a estrutura, mostrando que toda a camada apresenta um comportamento metálico com contribuição de todos os átomos. O efeito das deformações na monocamada, para uma força próxima de 1.0 eV/\AA ($\sim 1.6 \text{ nN}$), estão evidenciados na Figura C.22. É possível notar uma diminuição da contribuição dos calcogenetos para os estados que cruzam o nível de Fermi e é possível notar que a contribuição dos átomos de H se tornam nula. As bandas que cruzam o nível de Fermi são provenientes, principalmente, dos metais de transição (Mo e W). Esse efeito foi apresentado anteriormente para o MoS_2 (Figura 4.4).

Na Figura 4.15 é possível notar, para as bicamadas e para as tricamadas de TMDs com hidrogenação, o efeito de deslizamento entre as camadas. Esse efeito é evidenciado pela diminuição de espessura mesmo para pressões ligeiramente próximas na forma de um platô. Esse efeito não aparece para o WS_2 e WSe_2 bicamada para o alcance de forças utilizados. Alguns materiais apresentam mais de um platô, como é o caso, para bicamada, do MoS_2 e do MoSe_2 . Para tricamada os deslizamentos parecem ser ainda mais diferentes. Alguns casos apresentam diminuição da espessura e outros casos temos um pequeno aumento para pressões diferentes. Para o material $\text{MoTe}_2\text{-H}$ apenas um platô é observado e corresponde à redução total da espessura da estrutura. O deslocamento na segunda camada dos materiais MoSe_2 , MoTe_2 e WTe_2 foram iguais aos encontrados para a estrutura da bicamada do $\text{MoS}_2\text{-H}$ (Figura 4.8). A bicamada do WS_2 foi o único material que, com o aumento do valor da pressão aplicada, não houve redução brusca na sua espessura. As estruturas eletrônicas da bicamada dos TMDs estão apresentadas na Figura C.17, em seu estado puro. Percebemos que o *gap* se matem decrescente com a estrutura com o mesmo metal alterando os calcogênios como na monocamada e três camadas (Figura C.18). A transição eletrônica dos WTe_2 se manteve com um *gap* direto no ponto K. Como foi apresentado para estrutura eletrônica sem pressão no início das análises (Figura 3.3). Para os demais materiais, temos *gap* indireto entre os pontos Γ e K.

Quando se adicionou átomos de hidrogênio na superfície das estruturas da bicamada dos TMDs todos os materiais apresentaram transição SM. Contudo é possível notar, de acordo com o caso do MoS_2 , que a transição por hidrogenação se deve apenas a camada hidrogenada. No caso da bicamada e da tricamada, as camadas inferiores apresentam ainda comportamento semicondutor (ver Figuras C.20 e C.21). Com aplicação de força, o comportamento metálico das outras camadas aparece com o surgimento de estados de outras camadas no nível de Fermi como decorrência da aproximação entre as camadas. Todos os resultados estão apresentados nas Figuras C.23 e C.24. A força utilizada para fazer os gráficos foi de 2.5 eV/\AA ($\sim 4.05 \text{ nN}$).

A pressão relacionada com essa força é ligeiramente diferente para cada material (por conta da diferença na área da célula unitária). Para os materiais MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 e WTe_2 temos 36.79, 33.39, 28.46, 37.58, 34.73 e 29.79GPa, respectivamente.

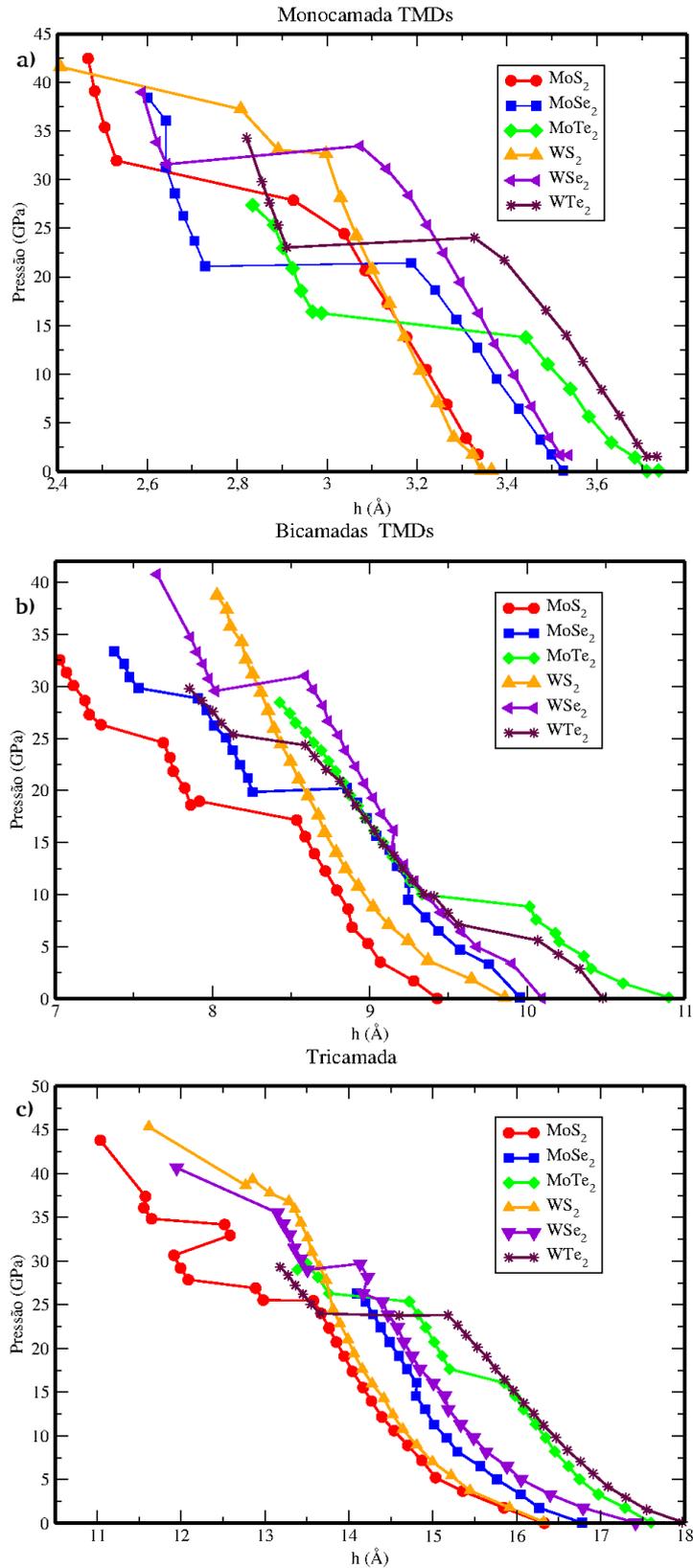


Figura 4.15 Comportamento da estrutura atômica durante aplicação da compressão, para os empilhamentos na a) monocamada, b) bicamada e c) tricamada dos TMDs com hidrogenação e a redução na espessura (h) da estrutura conforme cada material. Os gráficos de pressão por espessura cada material está representado por símbolo e cor que se encontrada que foi especificado na legenda.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

There's Plenty of Room at the Bottom.

—RICHARD FEYNMAN

Nesta dissertação, estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais de nanomateriais bi-dimensionais da família do dicalcogenetos de metal de transição. O estudo foi proposto com o objetivo de descrever experimentos de injeção de carga, utilizando microscopia de varredura por sonda, nesses materiais. Os experimentos mostraram um aumento na injeção de carga com o aumento da força, em monocamadas e poucas camadas dos TMDs. O aumento da injeção de carga pode ser um indicativo de aumento de condutividade desses materiais. Do ponto de vista teórico, esse aumento pode ser entendido como uma diminuição do *gap* do material induzido por deformações ou por algum outro processo, como adsorção de átomos de hidrogênio ou através de mudança de fase, 2H para 1T, por exemplo.

Nesse trabalho testamos duas dessas hipóteses: através das deformações e da adsorção de átomos de H. Os cálculos foram realizados para monocamadas até quatro camadas dos TMDs. Utilizando cálculos DFT, implementamos uma sub-rotina que, através de vínculos, simula deformações nos TMDs através de paredes rígidas. Dois tipos de vínculos foram testados. O primeiro vínculo faz uma restrição sobre as posições dos átomos e o segundo vínculo aplica uma força diretamente nos átomos de interesse. Avaliamos, então, o efeito das deformações (com o primeiro vínculo), da hidrogenação e da combinação de hidrogenação com deformações (com o segundo vínculo).

Os resultados mostram uma sensibilidade à pressão nestes materiais com a redução e o fechamento total no *gap* dependendo do material e das pressões aplicadas. As transições SM ocorrem devido a aproximação entre as camadas e a variação entre a espessura total h entre as camadas sob uma deformação uniaxial (ver Figura 4.16 para bicamada MX_2). Há também uma transição possível simplesmente pela adsorção do hidrogênio nos calcogenênios dos TMDs. A explicação interessante vem quando combinamos os dois mecanismos e quando descrevemos sistemas com mais de uma camada. O processo de transição do sistema (com mais de uma camada) se inicia com a adsorção do H, onde apenas a camada ligada ao H se comporta como metálica. Se adicionarmos a deformação uniaxial nesse sistema hidrogenado, com a aproximação das camadas e deformação nas camadas inferiores, o sistema todo passa a ser metálico.

Isso mostra uma fenomenologia bastante rica e que pode ajudar a entender os experimentos que foram realizados. Vejamos, os gráficos experimentais à temperatura ambiente que mostram o aumento da injeção de carga (ver Figura 2) nos TMDs são compostos de dois platôs. Podemos entender o aumento da injeção de carga do primeiro platô como o processo de hidrogenação. Se a hidrogenação adiciona estados no nível de Fermi a injeção de cargas teria um papel de ocupar esses estados. Caso essa ocupação tenha uma saturação, o primeiro platô viria daí. Há, no entanto, um novo aumento de injeção de carga que inicia perto de 300nN. Esse novo aumento na injeção viria do segundo tipo de transição através da deformação das camadas inferiores e da aproximação entre as camadas, atingindo novamente um segundo platô. A hipótese da hidrogenação não é mal fundamentada, de fato os experimentos com temperaturas elevadas podem corroborar essa interpretação. Quando se aquece a amostra à temperatura acima de 120° é muito provável que as moléculas adsorvidas na superfície do material ganhem energia e fiquem indisponíveis para fazer ligação. Os experimentos à temperatura de 120° e 180° mostram que a injeção de carga só se inicia de fato em uma força superior à 400nN. Tendo uma injeção de carga constante durante até esse ponto. Ora, isso pode ser um indicativo que a hipótese da hidrogenação possa ser razoável. Portanto, os resultados teóricos apresentados podem ajudar a entender melhor os experimentos de AFM realizados por nossos colaboradores.

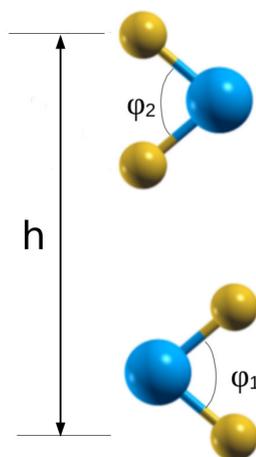


Figura 4.16 A Figura mostra um empilhamento da bicamada de uma forma genérica para todos os materiais TMDs. Com a distância entre os átomos de calcogênios que está representado na cor amarelo dourado correspondente a espessura total da estrutura MX_2 . E o ângulo que forma entre o átomo de metal na cor azul centralizado entre dois calcogênio.

A metodologia empregada nesse trabalho permite estudar uma série de fenômenos que envolve deformações nos variados materiais que existem. Em se tratando de materiais 2D o número de materiais é bastante grande. Todas as análises realizadas nas estruturas, para os casos MX_2 como $\text{MX}_2\text{-H}$, foram feitas sem considerar nenhuma imperfeição na rede cristalina dos TMDs. Uma das perspectivas futuras é avaliar esse efeito de imperfeições na rede cristalinas.

Uma continuação natural dos estudos é analisar a estrutura eletrônica de heteroestruturas de TMDs sob pressão. A Figura 4.17 apresenta uma heteroestrutura da bicamada composta por MoS₂ e WS₂. As heteroestruturas dos materiais 2D tem atraído um grande interesse da nanociência e física da matéria condensada. Devidas as propriedades apresentadas por esse material como suas propriedades eletrônicas e suas aplicação em spintrônica. Outro fator que desperta um grande interesse na heteroestrutura é a possibilidade em definir novas categorias de materiais 2D. Esta combinação de empilhamento de camadas atômica de material diferente não se limita apenas aos TMDs, pode ser comparada entre outros materiais como grafeno e nitreto de boro e vários outros materiais [8–10, 91].

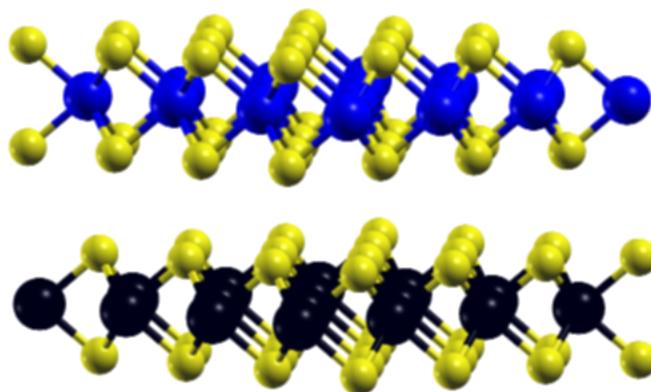


Figura 4.17 Um heteroestrutura composta por camada do MoS₂ e WS₂, a camada inferior corresponde a monocamada do MoS₂ os átomos amarelo corresponde a elemento químico enxofre (S) os metais (M = Mo e W) está representado consecutivamente como átomo preto molibdênio (Mo) e os átomos azul são o tungstênio.

Uma classe de material que tem despertado também um grande interesse são os materiais isolantes topológicos (IT). Entre os materiais IT o seleneto de bismuto Bi₂Se₃ e telureto de bismuto Bi₂Te₂ tem despertado um grande interesse nas suas propriedades físicas. Esse materiais tem simetria trigonal, o bismuto (Bi) age como doador de elétrons e interagem com outros materiais que aceita elétrons como os calcogenetos que foram abordado como Se e Te. Os isolantes topológicos também são interesse para as perspectivas desse trabalho.

Bibliografia

- [1] Maurício Vasconcelos Bessa. Controle de propriedades eletromecânicas de dicalcogenetos de metais de transição por microscopia de varredura por sonda. Master's thesis, Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, UFOP, FIMAT, 2019.
- [2] Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, Lain-Jong Li, Kian Ping Loh, and Hua Zhang. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5:263 EP –, Mar 2013. Review Article.
- [3] Wonbong Choi, Nitin Choudhary, Gang Hee Han, Juhong Park, Deji Akinwande, and Young Hee Lee. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 20(3):116 – 130, 2017.
- [4] NESTOR JAVIER FAJARDO REINA. Estrutura Eletrônica em Materiais Bidimensional: Dicalcogenetos de Metal De Transição (TMDs) E Bicamada De Sílica (SiO₂). Master's thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, UFMG, 2016.
- [5] Ashok Kumar and P K Ahluwalia. Semiconductor to metal transition in bilayer transition metals dichalcogenides mx_2 . *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(6):065015, 2013.
- [6] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., Mineola, first edition, 1996.
- [7] Xiaofeng Fan, C.-H. Chang, W. T. Zheng, Jer-Lai Kuo, and David J. Singh. The electronic properties of single-layer and multilayer mo_2 under high pressure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(19):10189–10196, 2015.
- [8] APM Barboza, AP Gomes, BS Archanjo, PT Araujo, A Jorio, AS Ferlauto, H Chacham, BRA Neves, et al. Deformation induced semiconductor-metal transition in single wall carbon nanotubes probed by electric force microscopy. *Physical review letters*, 100(25):256804, 2008.

- [9] Ana PM Barboza, Matheus JS Matos, Helio Chacham, Ronaldo Junio Campos 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*, 2018.
- [10] Luiz Gustavo Pimenta Martins, Matheus J. S. Matos, Alexandre R. Paschoal, Paulo T. C. Freire, Nadia F. Andrade, Acrisio L. Aguiar, Jing Kong, Bernardo R. A. Neves, Alan B. de Oliveira, Mario S. C. Mazzoni, Antonio G. Souza Filho, and Luiz Gustavo Cancado. Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene. *Nature Communications*, 8(1):96, 2017.
- [11] Won Seok Yun, S. W. Han, Soon Cheol Hong, In Gee Kim, and J. D. Lee. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: $2h - mX_2$ semiconductors ($m = mo, w; x = s, se, te$). *Phys. Rev. B*, 85:033305, Jan 2012.
- [12] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [13] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [14] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, 92:246401, Jun 2004.
- [15] Xidong Duan, Chen Wang, Anlian Pan, Ruqin Yu, and Xiangfeng Duan. Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges. *Chem. Soc. Rev.*, 44:8859–8876, 2015.
- [16] Xiaoyin Li, Shunhong Zhang, and Qian Wang. Topological insulating states in 2d transition metal dichalcogenides induced by defects and strain. *Nanoscale*, 9:562–569, 2017.
- [17] Hyun Jeong, Hye Min Oh, Seungho Bang, Hyeon Jun Jeong, Sung-Jin An, Gang Hee Han, Hyun Kim, Seok Joon Yun, Ki Kang Kim, Jin Cheol Park, Young Hee Lee, Gilles Lerondel, and Mun Seok Jeong. Metal–insulator–semiconductor diode consisting of two-dimensional nanomaterials. *Nano Letters*, 16(3):1858–1862, 2016. PMID: 26886870.
- [18] Pradyumna Goli, Javed Khan, Darshana Wickramaratne, Roger K. Lake, and Alexander A. Balandin. Charge density waves in exfoliated films of van der waals materials: Evolution of raman spectrum in tise2. *Nano Letters*, 12(11):5941–5945, 2012. PMID: 23092208.

- [19] Yungang Zhou, Zhiguo Wang, Ping Yang, Xiaotao Zu, Li Yang, Xin Sun, and Fei Gao. Tensile strain switched ferromagnetism in layered nbs₂ and nbse₂. *ACS Nano*, 6(11):9727–9736, 2012. PMID: 23057936.
- [20] Chen Chen, Heung-Sik Kim, Alemayehu S. Admasu, Sang-Wook Cheong, Kristjan Haule, David Vanderbilt, and Weida Wu. Trimer bonding states on the surface of the transition-metal dichalcogenide TaTe₂. *Phys. Rev. B*, 98:195423, Nov 2018.
- [21] Priya Johari and Vivek B. Shenoy. Tunable dielectric properties of transition metal dichalcogenides. *ACS Nano*, 5(7):5903–5908, 2011. PMID: 21707067.
- [22] F. Güller, V. L. Vildosola, and A. M. Llois. Spin density wave instabilities in the nbs₂ monolayer. *Phys. Rev. B*, 93:094434, Mar 2016.
- [23] Marco Esters, Richard G. Hennig, and David C. Johnson. Dynamic instabilities in strongly correlated vse₂ monolayers and bilayers. *Phys. Rev. B*, 96:235147, Dec 2017.
- [24] C. Kreis, S. Werth, R. Adelung, L. Kipp, M. Skibowski, E. E. Krasovskii, and W. Schattke. Valence and conduction band states of hfs₂ : from bulk to a single layer. *Phys. Rev. B*, 68:235331, Dec 2003.
- [25] Won Seok Yun and J. D. Lee. Strain-induced magnetism in single-layer mos₂: Origin and manipulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(5):2822–2827, 2015.
- [26] Qiu Jin, Ning Liu, Biaohua Chen, and Donghai Mei. Mechanisms of semiconducting 2h to metallic 1t phase transition in two-dimensional mos₂ nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(49):28215–28224, 2018.
- [27] Yifu Yu, Gwang-Hyeon Nam, Qiyuan He, Xue-Jun Wu, Kang Zhang, Zhenzhong Yang, Junze Chen, Qinglang Ma, Meiting Zhao, Zhengqing Liu, Fei-Rong Ran, Xingzhi Wang, Hai Li, Xiao Huang, Bing Li, Qihua Xiong, Qing Zhang, Zheng Liu, Lin Gu, Yonghua Du, Wei Huang, and Hua Zhang. High phase-purity 1t'-mos₂- and 1t'-mose₂-layered crystals. *Nature Chemistry*, 10(6):638–643, 2018.
- [28] Hai Li, Jumiati Wu, Zongyou Yin, and Hua Zhang. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer mos₂ and wse₂ nanosheets. *Accounts of Chemical Research*, 47(4):1067–1075, 2014. PMID: 24697842.
- [29] Goki Eda, Hisato Yamaguchi, Damien Voiry, Takeshi Fujita, Mingwei Chen, and Manish Chhowalla. Photoluminescence from chemically exfoliated mos₂. *Nano Letters*, 11(12):5111–5116, 2011. PMID: 22035145.

- [30] M. Kan, J. Y. Wang, X. W. Li, S. H. Zhang, Y. W. Li, Y. Kawazoe, Q. Sun, and P. Jena. Structures and phase transition of a mos₂ monolayer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(3):1515–1522, 2014.
- [31] Yinsheng Guo, Dezheng Sun, Bin Ouyang, Archana Raja, Jun Song, Tony F. Heinz, and Louis E. Brus. Probing the dynamics of the metallic-to-semiconducting structural phase transformation in mos₂ crystals. *Nano Letters*, 15(8):5081–5088, 2015. PMID: 26134736.
- [32] Sang Wook Han, Won Seok Yun, J. D. Lee, Y. H. Hwang, J. Baik, H. J. Shin, Wang G. Lee, Young S. Park, and Kwang S. Kim. Hydrogenation-induced atomic stripes on the 2h–mos₂ surface. *Phys. Rev. B*, 92:241303, Dec 2015.
- [33] Kyung Yeol Ma, Seong In Yoon, A-Rang Jang, Hu Young Jeong, Yong-Jin Kim, Pramoda K. Nayak, and Hyeon Suk Shin. Hydrogenation of monolayer molybdenum diselenide via hydrogen plasma treatment. *J. Mater. Chem. C*, 5:11294–11300, 2017.
- [34] Yi Ding, Yanli Wang, Jun Ni, Lin Shi, Siqi Shi, and Weihua Tang. First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like mx₂ (m=mo, nb, w, ta; x=s, se, te) monolayers. *Physica B: Condensed Matter*, 406(11):2254 – 2260, 2011.
- [35] Rafael Silva Alencar, Karlo David Sabóia, Denis Machon, G Montagnac, V Meunier, Odair Ferreira, Alfonso San-Miguel, and A Filho. Atomic-layered mos₂ on sio₂ under high pressure: Bimodal adhesion and biaxial strain effects. *Physical Review Materials*, 1, 07 2017.
- [36] Yanzong Wang, Baolin Wang, Rui Huang, Benling Gao, Fanjie Kong, and Qinfang Zhang. First-principles study of transition-metal atoms adsorption on mos₂ monolayer. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 63:276 – 282, 2014.
- [37] Xiao-Li Fan, Yu-Rong An, and Wen-Jun Guo. Ferromagnetism in transitional metal-doped mos₂ monolayer. *Nanoscale Research Letters*, 11(1):154, Mar 2016.
- [38] Sandhya Susarla, Praveena Manimunda, Ygor Morais Jaques, Jordan A. Hachtel, Juan Carlos Idrobo, Syed Asif Syed Amnulla, Douglas Soares Galvão, Chandra Sekhar Tiwary, and Pulickel M. Ajayan. Deformation mechanisms of vertically stacked ws₂/mos₂ heterostructures: The role of interfaces. *ACS Nano*, 12(4):4036–4044, 2018. PMID: 29620885.
- [39] Lili Yu, Yi-Hsien Lee, Xi Ling, Elton J. G. Santos, Yong Cheol Shin, Yuxuan Lin, Madan Dubey, Efthimios Kaxiras, Jing Kong, Han Wang, and Tomás Palacios.

- Graphene/mos2 hybrid technology for large-scale two-dimensional electronics. *Nano Letters*, 14(6):3055–3063, 2014. PMID: 24810658.
- [40] Lei Liu, Y. P. Feng, and Z. X. Shen. Structural and electronic properties of h-bn. *Phys. Rev. B*, 68:104102, Sep 2003.
- [41] Deniz Çakır, Hasan Sahin, and François M. Peeters. Tuning of the electronic and optical properties of single-layer black phosphorus by strain. *Phys. Rev. B*, 90:205421, Nov 2014.
- [42] Regiane Nascimento, Elizane E. Moraes, Matheus J.S. Matos, David Prendergast, Taíse Matte Manhabosco, Alan B. de Oliveira, Helio Chacham, and Ronaldo J.C. Batista. Graphene/h-bn in-plane heterostructures: Stability, electronic and transport properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 0(ja):null, 0.
- [43] Andres Castellanos-Gomez, Menno Poot, Gary A. Steele, Herre S. J. van der Zant, Nicolás Agrait, and Gabino Rubio-Bollinger. Elastic properties of freely suspended mos2 nanosheets. *Advanced Materials*, 24(6):772–775, 2012.
- [44] Babu Ram and Abhishek K. Singh. Strain-induced indirect-to-direct band-gap transition in bulk SnS_2 . *Phys. Rev. B*, 95:075134, Feb 2017.
- [45] Xiangying Su, Weiwei Ju, Ruizhi Zhang, Chongfeng Guo, Yongliang Yong, Hongling Cui, and Xiaohong Li. Band gap modulation of transition-metal dichalcogenide MX_2 nanosheets by in-plane strain. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 84:216 – 222, 2016.
- [46] Swastibrata Bhattacharyya and Abhishek K. Singh. Semiconductor-metal transition in semiconducting bilayer sheets of transition-metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, 86:075454, Aug 2012.
- [47] Sujay B. Desai, Gyungseon Seol, Jeong Seuk Kang, Hui Fang, Corsin Battaglia, Rehan Kapadia, Joel W. Ager, Jing Guo, and Ali Javey. Strain-induced indirect to direct bandgap transition in multilayer WSe_2 . *Nano Letters*, 14(8):4592–4597, 2014. PMID: 24988370.
- [48] Krishna P. Dhakal, Shrawan Roy, Houk Jang, Xiang Chen, Won Seok Yun, Hyunmin Kim, JaeDong Lee, Jeongyong Kim, and Jong-Hyun Ahn. Local strain induced band gap modulation and photoluminescence enhancement of multilayer transition metal dichalcogenides. *Chemistry of Materials*, 29(12):5124–5133, 2017.
- [49] A. Kumar and P. K. Ahluwalia. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1h-MX_2 ($m = \text{Mo, W}$; $x = \text{s, se, te}$) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. *The European Physical Journal B*, 85(6):186, Jun 2012.

- [50] Yafei Li, Zhen Zhou, Shengbai Zhang, and Zhongfang Chen. Mos2 nanoribbons: High stability and unusual electronic and magnetic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 130(49):16739–16744, 2008. PMID: 19007118.
- [51] C. Ataca and S. Ciraci. Functionalization of single-layer mos2 honeycomb structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(27):13303–13311, 2011.
- [52] Jianqi Zhu, Zhi-Chang Wang, Huijia Dai, Qinqin Wang, Rong Yang, Hua Yu, Mengzhou Liao, Jing Zhang, Wei Chen, Zheng Wei, Na Li, LuoJun Du, Dongxia Shi, Wenlong Wang, Lixin Zhang, Ying Jiang, and Guangyu Zhang. Boundary activated hydrogen evolution reaction on monolayer mos2. *Nature Communications*, 10(1):1348, 2019.
- [53] Yongqing Cai, Zhaoqiang Bai, Hui Pan, Yuan Ping Feng, Boris I. Yakobson, and Yong-Wei Zhang. Constructing metallic nanoroads on a mos2 monolayer via hydrogenation. *Nanoscale*, 6:1691–1697, 2014.
- [54] Gi Wan Jeon, Kyu Won Lee, and Cheol Eui Lee. Ferromagnetism in monolayer mos2 dictated by hydrogen adsorption sites and concentration. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 104:309 – 313, 2018.
- [55] Hongxing Li, Min Huang, and Gengyu Cao. Stability, bonding and electronic structures of halogenated mos2 monolayer: A first-principles study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 91:8 – 14, 2017.
- [56] Goki Eda, Takeshi Fujita, Hisato Yamaguchi, Damien Voiry, Mingwei Chen, and Manish Chhowalla. Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer mos2. *ACS Nano*, 6(8):7311–7317, 2012. PMID: 22799455.
- [57] Yung-Chang Lin, Dumitru O. Dumcenco, Ying-Sheng Huang, and Kazu Suenaga. Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered mos2. *Nature Nanotechnology*, 9:391 EP –, Apr 2014. Article.
- [58] Klaus Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4a):1318–1343, 2006.
- [59] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045–1097, Oct 1992.
- [60] Fernando Nogueira, Miguel A L Marques, and Carlos Fiolhais. *A primer in density functional theory*. Lecture Notes in Physics. Springer, Berlin, 2003.

- [61] F. Giustino. *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [62] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [63] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [64] Michael L. Sinnott. The principle of least nuclear motion and the theory of stereoelectronic control. volume 24 of *Advances in Physical Organic Chemistry*, pages 113 – 204. Academic Press, 1988.
- [65] C J Ballhausen and A E Hansen. Electronic spectra. *Annual Review of Physical Chemistry*, 23(1):15–38, 1972.
- [66] J R Mohallem. Effective three-body born-oppenheimer hamiltonian including adiabatic corrections. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32(15):3805–3811, aug 1999.
- [67] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 34:1293–1322, Nov 1929.
- [68] Joseph O. Hirschfelder. Quantum theory of matter, second edition, john c. slater, mcgraw-hill, new york (1968). *AICHE Journal*, 15(1):3–3, 1969.
- [69] Eyyup Tel, Muhittin Sahan, Halide Sahan, Hasancan Alkanli, and Yusuf Kavun. Nuclear density, exciton number and binding energy calculations of strontium isotopes. *AIP Conference Proceedings*, 2042(1):020058, 2018.
- [70] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [71] MATHEUS JOSUÉ DE SOUZA MATOS. *ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL E GRAFENO : RESPOSTA DIELÉTRICA, EMPILHAMENTO E ESTRUTURA ELETRÔNICA*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, UFMG, 2014.
- [72] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980.
- [73] S. A. Vitiello. Efficient implementation of the hellmann–feynman theorem in a diffusion monte carlo calculation. *The Journal of Chemical Physics*, 134(5):054102, 2011.

- [74] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56:340–343, Aug 1939.
- [75] Eduardo A. Castro and Francisco M. Fernandez. Comment on the off-diagonal hellmann-feynman formula. *The Journal of Chemical Physics*, 73(9):4711–4711, 1980.
- [76] Leslie Greengard. Fast algorithms for classical physics. *Science*, 265(5174):909–914, 1994.
- [77] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- [78] J.A. Wilson, F.J. Di Salvo, and S. Mahajan. Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides. *Advances in Physics*, 24(2):117–201, 1975.
- [79] Philipp Tonndorf, Robert Schmidt, Philipp Böttger, Xiao Zhang, Janna Börner, Andreas Liebig, Manfred Albrecht, Christian Kloc, Ovidiu Gordan, Dietrich R. T. Zahn, Steffen Michaelis de Vasconcellos, and Rudolf Bratschitsch. Photoluminescence emission and raman response of monolayer mos₂, mose₂, and wse₂. *Opt. Express*, 21(4):4908–4916, Feb 2013.
- [80] Sungjin Wi, Hyunsoo Kim, Mikai Chen, Hongsuk Nam, L. Jay Guo, Edgar Meyhofer, and Xiaogan Liang. Enhancement of photovoltaic response in multilayer mos₂ induced by plasma doping. *ACS Nano*, 8(5):5270–5281, 2014. PMID: 24783942.
- [81] Ting Hu, Rui Li, and Jinming Dong. A new (2 × 1) dimerized structure of monolayer 1t-molybdenum disulfide, studied from first principles calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 139(17):174702, 2013.
- [82] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, C. Langreth, and B. I. Lundqvist. van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Letters*, 92(24):246401, 2004.
- [83] Guillermo Román-Pérez and José M. Soler. Efficient implementation of a van der waals density functional: Application to double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 103(9):096102, Aug 2009.
- [84] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1425–1428, May 1982.
- [85] K. K. Kam and B. A. Parkinson. Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group vib transition metal dichalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(4):463–467, 1982.

- [86] W. Sienicki and T. Hryniewicz. Tungsten diselenide heterojunction photoelectrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 43(1):67 – 72, 1996.
- [87] David Lloyd, Xinghui Liu, Jason W. Christopher, Lauren Cantley, Anubhav Wadehra, Brian L. Kim, Bennett B. Goldberg, Anna K. Swan, and J. Scott Bunch. Band gap engineering with ultralarge biaxial strains in suspended monolayer mos₂. *Nano Letters*, 16(9):5836–5841, 2016. PMID: 27509768.
- [88] Rudren Ganatra and Qing Zhang. Few-layer mos₂: A promising layered semiconductor. *ACS Nano*, 8(5):4074–4099, 2014. PMID: 24660756.
- [89] Sagar Patil, Arti Harle, Shivaram Sathaye, and Kashinath Patil. Development of a novel method to grow mono-/few-layered mos₂ films and mos₂–graphene hybrid films for supercapacitor applications. *CrystEngComm*, 16:10845–10855, 2014.
- [90] Emilio Scalise, Michel Houssa, Geoffrey Pourtois, Valery Afanas’ev, and André Stesmans. Strain-induced semiconductor to metal transition in the two-dimensional honeycomb structure of mos₂. *Nano Research*, 5(1):43–48, Jan 2012.
- [91] Ana P. M. Barboza, Matheus J. S. Matos, Helio Chacham, Ronaldo J. C. Batista, Alan B. de Oliveira, Mario S. C. Mazzoni, and Bernardo R. A. Neves. Compression-induced modification of boron nitride layers: A conductive two-dimensional bn compound. *ACS Nano*, 12(6):5866–5872, 2018. PMID: 29787237.
- [92] Donald E. Knuth. The T_EXbook. In *Computers and Typesetting*, volume A. Addison-Wesley, Reading, 1986.
- [93] Michael Goossens, Frank Mittelbach, and Alexander Samarin. *The L^AT_EX Companion*. Addison-Wesley, Reading, 1994.
- [94] T. Garandel, R. Arras, X. Marie, P. Renucci, and L. Calmels. Electronic structure of the Co(0001)/Mos₂ interface and its possible use for electrical spin injection in a single Mos₂ layer. *Phys. Rev. B*, 95:075402, Feb 2017.
- [95] Yandong Ma, Ying Dai, Meng Guo, Chengwang Niu, Jibao Lu, and Baibiao Huang. Electronic and magnetic properties of perfect, vacancy-doped, and nonmetal adsorbed mose₂, mote₂ and ws₂ monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:15546–15553, 2011.
- [96] Heejun Yang, Sung Wng Kim, Manish Chhowalla, and Young Hee Lee. Structural and quantum-state phase transitions in van der waals layered materials. *Nature Physics*, 13:931 EP –, Jul 2017.

- [97] Erich Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997–1000, Mar 1984.
- [98] Jin-Wu Jiang. Graphene versus mos2: A short review. *Frontiers of Physics*, 10(3):287–302, Jun 2015.
- [99] Ali Hussain Reshak and Sushil Auluck. Band structure and optical response of $2h$ - MoX_2 compounds ($x = \text{S, se, and te}$). *Phys. Rev. B*, 71:155114, Apr 2005.
- [100] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically thin mos₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105:136805, Sep 2010.
- [101] S. Lebègue and O. Eriksson. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. *Phys. Rev. B*, 79:115409, Mar 2009.
- [102] Daniel Sánchez-Portal, Pablo Ordejón, Emilio Artacho, and José M. Soler. Density-functional method for very large systems with lcao basis sets. *International Journal of Quantum Chemistry*, 65(5):453–461, 1997.
- [103] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979.
- [104] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892–7895, Apr 1990.
- [105] N. Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, Jan 1991.
- [106] Alex Zunger and Marvin L. Cohen. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. *Phys. Rev. B*, 18:5449–5472, Nov 1978.
- [107] Masayuki Hasegawa and Kazume Nishidate. Semiempirical approach to the energetics of interlayer binding in graphite. *Phys. Rev. B*, 70:205431, Nov 2004.
- [108] J. F. Janak. Proof that $\frac{\partial e}{\partial n_i} = \epsilon$ in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 18:7165–7168, Dec 1978.
- [109] Pier Luigi Silvestrelli. Van der waals interactions in dft made easy by wannier functions. *Phys. Rev. Lett.*, 100:053002, Feb 2008.
- [110] George Maroulis. A study of basis set and electron correlation effects in the ab initio calculation of the electric dipole hyperpolarizability of ethene ($\text{h}_2\text{c}=\text{ch}_2$). *The Journal of Chemical Physics*, 97(6):4188–4194, 1992.

- [111] E. Zaremba and W. Kohn. Van der waals interaction between an atom and a solid surface. *Phys. Rev. B*, 13:2270–2285, Mar 1976.
- [112] Julia Gusakova, Xingli Wang, Li Lynn Shiau, Anna Krivosheeva, Victor Shaposhnikov, Victor Borisenko, Vasilii Gusakov, and Beng Kang Tay. Electronic properties of bulk and monolayer tmds: Theoretical study within dft framework (gvj-2e method). *physica status solidi (a)*, 214(12):1700218, 2017.
- [113] Wei Li Ong, Hejin Huang, Juanxiu Xiao, Kaiyang Zeng, and Ghim Wei Ho. Tuning of multifunctional cu-doped zno films and nanowires for enhanced piezo/ferroelectric-like and gas/photoresponse properties. *Nanoscale*, 6:1680–1690, 2014.
- [114] J.A. Wilson and A.D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73):193–335, 1969.
- [115] L. F. Mattheiss. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Phys. Rev. B*, 8:3719–3740, Oct 1973.

Apêndice

Nothing takes place in the world whose meaning is not that of some maximum or minimum.

—LEONHARD EULER

A.1 Apêndice I

A.1.1 Energia de Hartree-Fock

O desenvolvimento para minimização da energia total de Hartree-Fock e uma continuação, da teoria do Orbital Molecular que foi desenvolvida originalmente por Hartree, Slater, Roothan, Löwdin, primeiramente iniciaremos com o princípio variacional.

$$E = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \quad (\text{A.1})$$

a condição

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 \quad (\text{A.2})$$

A energia total E é o valor entre os elétrons para sistema N -elétrons utilizado o operador \hat{A} a partir do produto de Hartree.

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = A\chi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (\text{A.3})$$

Por definição \hat{A} é um operador de projeção conhecido como anti-simetrizador.

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_P \lambda_P \hat{P} \quad (\text{A.4})$$

O operador permutação \hat{P} e $\lambda_P = (-1)^{\varepsilon_P}$ com ε_P é o número de transposição de \hat{P} que atua também como operador de troca, como o desenvolvimento do sistema corresponde a posições atômica de Born-Oppenheimer $\hat{P} = P_r$ e $\lambda_P = (-1)^r$.

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{r=1}^{N!} (-1)^r P_r \quad (\text{A.5})$$

desta maneira se $\hat{P}\hat{A} = (-1)^r\hat{A}$

então

$$\hat{A}\hat{P}_r = \hat{P}_r\hat{A} \quad (\text{A.6})$$

$$\hat{A}^2 = \left[\frac{1}{N!} \left\{ \sum_{P_r} (-1)^r P_r \right\} \hat{A} \right] = \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A} \right] \quad (\text{A.7})$$

Portanto operador A é um operador idempotente

$$\hat{A}^2 = \hat{A} \quad (\text{A.8})$$

Como operador \hat{A} é anti-simétrico

$$\hat{A}\hat{A}^* = \hat{A}^*\hat{A} = I \quad (\text{A.9})$$

Utilizaremos um operador Γ totalmente simétrico as coordenadas x_1 correspondente a interação entre núcleo e elétron.

$$A\Gamma = \Gamma A \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} &= \int \cdots \int dx_1, \dots, dx_N \phi^*(x_1 \dots x_N) \Gamma \phi(x_1 \dots x_N) \\ &= \int \cdots \int dx_1, \dots, dx_N [A\chi(x_1 \dots x_N)]^* \Gamma [A\chi(x_1 \dots x_N)] \\ &= \int \cdots \int dx_1, \dots, dx_N \chi^*(x_1 \dots x_N) A^2 \Gamma \chi(x_1 \dots x_N) A^2 \\ &= \int \cdots \int dx_1, \dots, dx_N \chi^*(x_1 \dots x_N) \sum_{r=1}^{N!} (-1)^r P_r \Gamma \chi(x_1 \dots x_N) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Então

$$\begin{aligned} \Gamma &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \right) \quad (\text{A.12}) \\ &= \sum_{i=1}^N \int \cdots \int dx_1, \dots, dx_N \phi^*(x_1 \dots x_N) \sum_{i=1}^{N!} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \right] \phi(x_1 \dots x_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \int \cdots \int dx_1, \dots, dx_N \phi^*(x_1 \dots x_N) \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \right] \sum_{r=1}^{N!} (-1)^r P_r \phi_1(1) \end{aligned}$$

$$= \sum_{i=1}^N \int \cdots \int dx_1, \dots, dx_N \phi^*(x_1 \dots x_N) \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \right] \sum_{r=1}^{N!} (-1)^r P_r \phi_1(1) \dots \phi_N(N) \sum_{i=1}^N H_i \quad (\text{A.13})$$

$$H_i = \int dx_i \phi_i^*(i) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \right] \phi_i(i) \quad (\text{A.14})$$

Determinar agora interação entre os elétrons i e j .

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{i=1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{A.15}) \\ &= \int \cdots \int dx_1, dx_2 \dots dx_N \Phi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N \int \cdots \int dx_1, dx_2 \dots dx_N \phi_1^*(1) \dots \phi_N(N) \frac{1}{|r_i - r_j|} \sum_{r=1}^{N!} (-1)^r P_r \phi_1(1) \dots \phi_N(N) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N \int \cdots \int dx_1, dx_2 \dots dx_N \phi_1^*(1) \dots \phi_i^*(i) \phi_j^*(j) \dots \phi_N(N) \frac{1}{|r_i - r_j|} \phi_1(1) \dots \\ &\quad \dots [\Phi_i(i) \phi_j(j) - \phi_i(j) \phi_j(i)] \dots \phi_N(N) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N \left[\int \cdots \int dx_1 \phi_1^* \phi_1(1) \right] \cdots \iint dx_i dx_j \phi_i^* \phi_j^*(j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \phi_i(i) \phi_j(j) \\ &\quad - \iint dx_i dx_j \phi_i^*(i) \phi_j^*(j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \phi_i^*(j) \phi_j^*(i) \cdots \int dx_N \phi_N^*(N) \phi_N(N) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A.16}) \end{aligned}$$

A interação entre os $N=2$ elétrons assume o termo.

$$= \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A.17})$$

Os termos acima pode permite duas permutação diferente de zero $N-2$ fatores unitários restando apenas J_{ij} e K_{ij} .

$$\begin{aligned}
E = & 2 \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \frac{(2N!)}{(2N!)} 8 \sum_{j,i} \sum_{i>j}^N \iint dx_i dx_j \frac{\phi_i^*(i) \phi_j(j)^* \phi_i(i) \phi_j(j)}{|r_i - r_j|} \\
& - \frac{1}{2} \frac{(2N!)}{(2N!)} 4 \sum_{j,i} \sum_{i>j}^N \iint dx_i dx_j \frac{\phi_i^*(i) \phi_j^*(j) \phi_i(j) \phi_j(i)}{|r_i - r_j|}
\end{aligned} \tag{A.18}$$

$$E = 2 \sum H_i + \sum (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{A.19}$$

Os termos J_{ij} e K_{ij} corresponde a operador de coulombiano e energia exchange, esse termos satisfazem a seguinte desigualdade

$$0 \leq K_{ij} \leq J_{ij} \leq \frac{1}{2}(J_{ij} + J_{ji})$$

Implementação dos Vínculos de Aplicação de Pressão

B.1 Restrição de Posição

```

!
! Copyright (C) Universidade Federal de Ouro Preto
!
! Universidade Federal de Minas Gerais
! Matheus J.S. Matos
! Mario S.C. Mazzoni
! Wellington D. de Freitas
! This file is distributed under the terms of the
! GNU General Public License: see COPYING in the top directory
! or http://www.gnu.org/copyleft/gpl.txt.
! See Docs/Contributors.txt for a list of contributors.
!
c $Id: constr.f,v 1.6 2003/06/23 09:46:16 ordejon Exp $
      subroutine constr( cell, na, isa, amass, xa, stress, fa, ntcon )
c *****
c User-written routine to implement specific geometric constraints,
c by orthogonalizing the forces and stress to undesired changes.
c Arguments:
c real*8  cell(3,3)    : input lattice vectors (Bohr)
c integer na           : input number of atoms
c integer isa(na)     : input species indexes
c real*8  amass(na)   : input atomic masses
c real*8  xa(3,na)    : input atomic cartesian coordinates (Bohr)
c real*8  stress( 3,3) : input/output stress tensor (Ry/Bohr**3)
c real*8  fa(3,na)    : input/output atomic forces (Ry/Bohr)
c integer ntcon       : total number of positions constr. imposed
c *****
      use fdf
      use sys,      only : die
      use parallel, only : IONode
      use units,    only : Ang, eV
!      use siesta_geom, only : xcal, xca2, nisa1, nisa2

      implicit      none
      integer       na, isa(na), ntcon, ia, napressure1, napressure2
      double precision amass(na), cell(3,3), fa(3,na),
      .             stress(3,3), xa(3,na)
      type(block_fdf)      :: bfdf
      type(parsed_line), pointer :: pline
      real, dimension(:), allocatable :: xcal(:), xca2(:)
      integer, dimension(:), allocatable :: nisa1, nisa2
c Write here your problem-specific code.

```

!Implementacao vinculo pressao tipo Metais de Transição Dicalcogenados (TMDs) bi e multilayers

```

napressure1 = fdf_integer('Pressurebyconstrainedz1',0)
napressure2 = fdf_integer('Pressurebyconstrainedz2',0)

!      nullify( xca1, xca2, nisa1,nisa2 )
allocate(nisa1(napressure1),nisa2(napressure2))
allocate(xca1(napressure1),xca2(napressure2))
!      call re_alloc( nisa1, 1, napressure1, 'nisa1', 'coord' )
!      call re_alloc( xca1, 1, 3, 1, napressure1, 'xca1', 'coord' )
!      allocate(xca1(napressure1),xca2(napressure2))

if (fdf_block('Pressurebyconstrainedatomicposition1',bdfd)) then
  do ia= 1, napressure1
    if (.not. fdf_bline(bdfd,pline))
.      call die('routine: ERROR in ' //
.          'Pressurebyconstrainedatomicposition1 block')
    xca1(ia) = fdf_bvalues(pline,2)
    nisa1(ia) = fdf_bintegers(pline,1)
  enddo

else
  call die("routine: You must specify the atomic coordinates")
endif

if (fdf_block('Pressurebyconstrainedatomicposition2',bdfd)) then
  do ia= 1, napressure2
    if (.not. fdf_bline(bdfd,pline))
.      call die('routine: ERROR in ' //
.          'Pressurebyconstrainedatomicposition2 block')
    xca2(ia) = fdf_bvalues(pline,2)
    nisa2(ia) = fdf_bintegers(pline,1)
  enddo

else
  call die("routine: You must specify the atomic coordinates")
endif

if ( IONode ) then
write(*,'(a)') ''
write(*,'(a)') 'Pressure by constrained atomic position'
write(*,'(a)') 'Atoms Z1 plane, Atoms Z2 plane'
write(*,*) napressure1,napressure2
write(*,'(a)') 'Z1 (bohr), Index'
do ia= 1, napressure1
  write(*,*) xca1(ia)*Ang, nisa1(ia)
enddo
write(*,'(a)') 'Z2 (bohr), Index'
do ia= 1, napressure2
  write(*,*) xca2(ia)*Ang, nisa2(ia)
enddo
end if

! Write forces before constraints
if ( IONode ) then
write(*,'(a)') 'force before (eV/Ang), Index'
do ia= 1, napressure1

```

```

        write(*,*) fa(3,nisal(ia))*Ang/eV, nisal(ia)
    enddo
write(*,'(a)') 'force before (eV/Ang), Index'
do ia= 1, napressure2
    write(*,*) fa(3,nisa2(ia))*Ang/eV, nisa2(ia)
enddo
end if
! Applying constraints

do ia=1,napressure1
    if (( xa(3,nisal(ia)) .gt. xcal(ia)*Ang ) .and.
.      (fa(3,nisal(ia)) .gt. 0.) ) fa(3,nisal(ia))=0.
enddo
do ia=1,napressure2
    if (( xa(3,nisa2(ia)) .lt. xca2(ia)*Ang ) .and.
.      (fa(3,nisa2(ia)) .lt. 0.) ) fa(3,nisa2(ia))=0.
enddo
! Write forces after constraints
if ( IONode ) then
write(*,'(a)') 'force after (eV/Ang), Index'
do ia= 1, napressure1
    write(*,*) fa(3,nisal(ia))*Ang/eV, nisal(ia)
enddo
write(*,'(a)') 'force after (eV/Ang), Index'
do ia= 1, napressure2
    write(*,*) fa(3,nisa2(ia))*Ang/eV, nisa2(ia)
enddo
end if
! we constrain N atoms to not move in one direction
! hence we remove N degrees of freedom
ntcon=napressure1+napressure2
end

```

Resultados da hidrogenação dos TMDs

Inteligência é a capacidade de se adaptar à mudança.

—STEPHEN HAWKING

Neste apêndice será apresentado resultados força aplicada por variação (Δh) da espessura e pressão por espessura para monocamada (h), bicamada e três camadas em conjunto, permitindo realizar comparação entre cada tipo de empilhamento

Será apresentado as estruturas de bandas apenas da bicamada $\text{MX}_2\text{-H}$, pois o comportamento de três camadas foram os mesmos encontrados na bicamada dos $\text{MX}_2\text{-H}$. O resultado que foi apresentado da monocamada $\text{MoS}_2\text{-H}$ é o mesmo comportamento segue para todos os outros materiais TMDs. Pontos relevante considerando neste trabalho foram a transições que ocorrem nos TMDs, pela hidrogenação do átomo de H e aplicação de strain sob a estrutura destes materiais. Assim estas características foram encontrado para todos os caso analisado deste trabalho. A única alteração que ocorreu foi para aplicação de strain que já foi discutida antes e altera apenas o valor da pressão aplicada para a transição SM de cada material. Os valores pressão aplicados em cada material $\text{MX}_2\text{-H}$ serão reportado, conforme os valores de força na estrutura banda.

Então as estruturas bandas da bicamada de cada material foram padronizados e os resultados de energia de gap, e a projeção da densidade de estado de camada PDOS. Para a estrutura de bandas e a DOS o nível de fermi de todos os resultados foi transladado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. As linha roxas da estrutura de banda são os níveis mais alto da BV e o nível mais baixo da BC, para os resultados estrutura de banda MX_2 sem a presença do átomo do hidrogênio e sem pressão o valor do *gap* estão na própria estrutura de banda (EB). Os valores acima de EB são a distância entre as camadas internas de calcogênios da estrutura da bicamada dos $\text{MX}_2\text{-H}$

A linha preta da PDOS representa a densidade de estados total (TPDOS). As projeções da PDOS foram feitas por camada, e não por elementos químicos, para os resultados da bicamada e três camadas. O interesse é analisar a contribuição referente a cada camada na transição. Assim as linha vermelhas são a projeção da camada que foi hidrogenada com o átomo de H e a linha verde é PDOS da camada sem hidrogênio. A projeção da densidade de estado do hidrogênio foi

multiplicado dez vezes em relação todos outros PDOS e são as linhas azuis.

C.1 Resultados MoSe₂

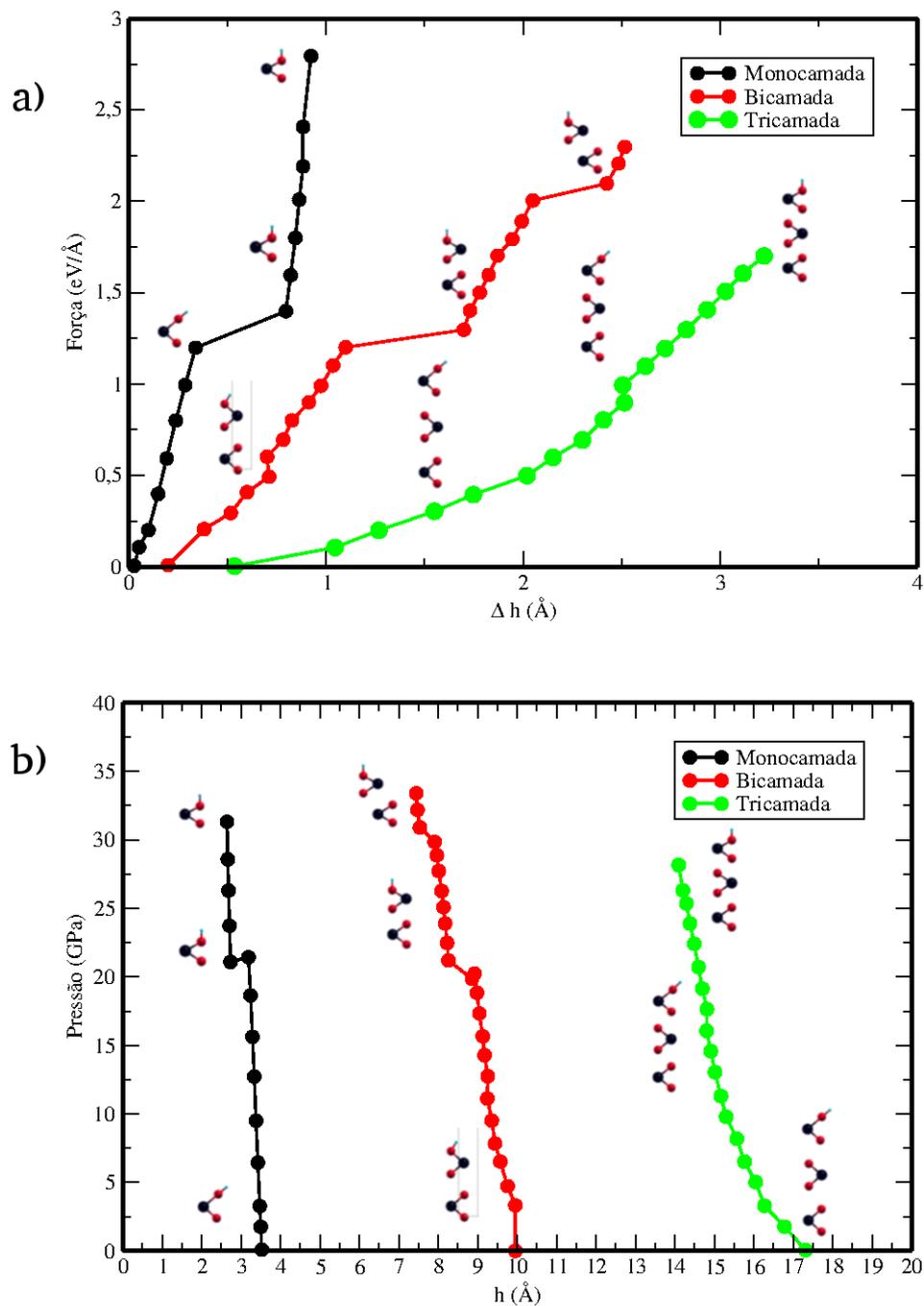


Figura C.1 (a) valores de força que foram aplicada para monocamada, bicamada e três camadas MoSe₂-H, e a redução na variação da espessura Δh . (b) valores da compressão aplicada na monocamada, bicamada e três camadas MoSe₂-H e a redução na espessura h da estrutura atômica total.

Os valores de pressão correspondente as força aplicada, conforme a figura C.2, nos resultados estrutura banda e PDOS são (3.32, 7.82 e 15.65) GPa. Os dois resultado iniciais das estruturas bandas e PDOS, não existe nenhuma força externa atuando o mesmo será adotado para outros materiais, que será apresentado.

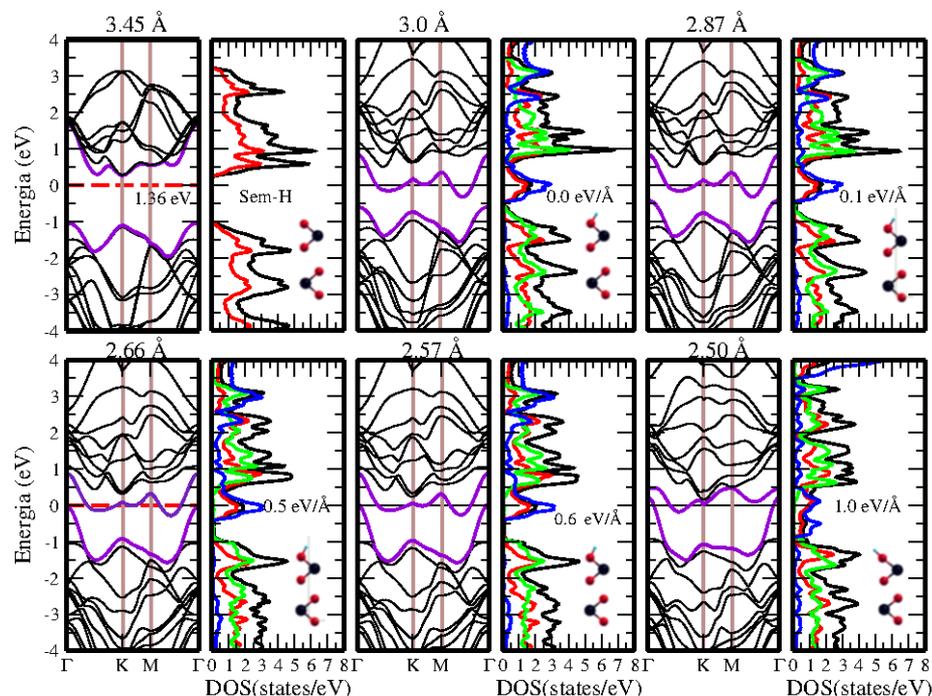


Figura C.2 As estruturas eletrônicas da bicamada MoSe₂ e MoSe₂-H com aplicação de força até 1.0 eV/Å . O nível de fermi está deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A projeção do estado (PDOS) de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (DOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada nas estruturas atômicas com a figura da estrutura da bicamada MoSe₂-H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul.

Os valores de pressão conforme os resultados da figura C.3, são (22.46, 26.26, 27.71, 30.90, 33.39 e 38.72)GPa.

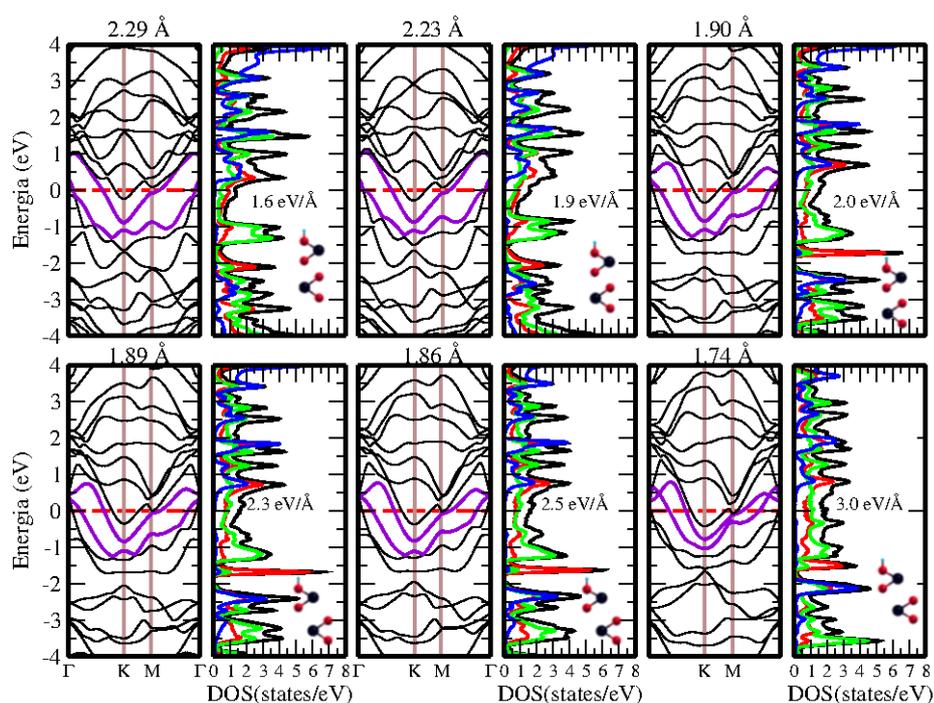


Figura C.3 As estruturas eletrônicas da bicamada MoSe₂ com aplicação de força 1.6 até 3.0 eV/Å . O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A estrutura eletrônica da bicamada MoSe₂ informa o valor do *gap* indireto que ocorrem entre os pontos Γ e K. O valor da aproximação entre as camadas estão acima de cada estrutura de banda. A projeção do estado (PDOS) de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada nas estruturas atômicas com a figura da estrutura da bicamada MoSe₂-H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul.

C.2 Resultados MoTe₂

Conforme foi mencionada a constante elástica da monocamada, foram encontrado dois valores diferentes, conforme a tabela 4.2. No gráfico força versus variação de espessura (Δh), na monocamada se obteve inclinações diferentes. No qual a primeira inclinação, corresponde a coeficiente angular ~ 37.09 . Uma vez que o valor do coeficiente angular desta retas, corresponde a valor aproximado k , os valores foram, considerando deformações inferior a 10%. Como o primeiro valor encontrado e inferior, valores k são menores que outros materiais. Foi avaliada a segunda inclinação, mantendo o mesmo critério, em analisar, os pontos dentro intervalo de deformação próximo dos 10%, o qual se encontrou um valor $k \sim 90.04$ N/m. Este valor está em melhor concordância, entre os demais valores, de constante elástica comparado com a monocamada dos outros TMDs. Mesmo assim será reportado os dois valores de k , que foram encontrados, pois a monocamada do MoTe₂, apresentou esta particularidade. Como este ainda valores não foram comparados com outros metodos, que permita um previsão mais concreta, será mantido os dois valores encontrado para aproximação da constante elástica.

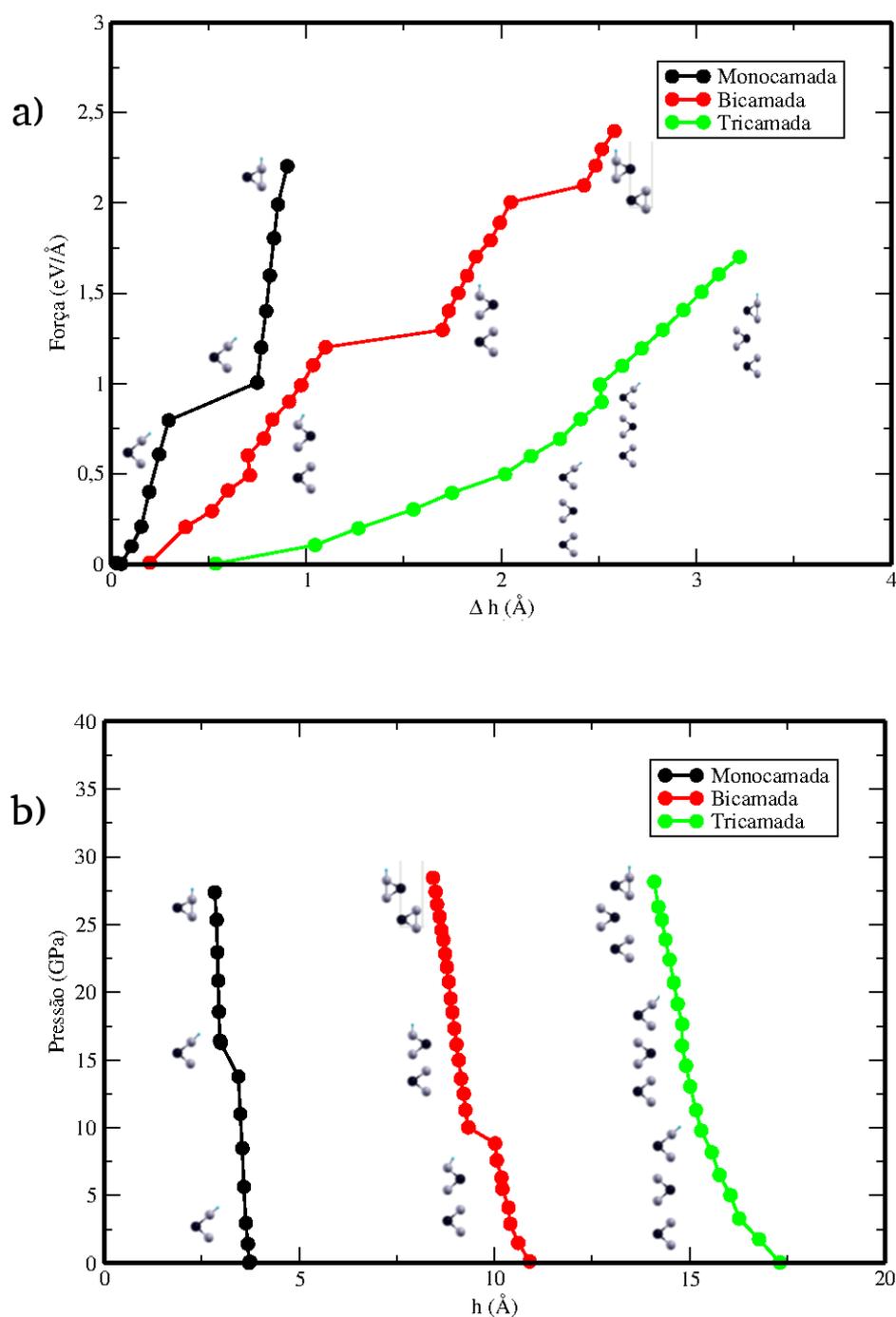


Figura C.4 O gráfico (a) são os valores de força que foram aplicada para monocamada, bicamada e três camadas MoTe₂-H, é a redução na variação da espessura Δh . O gráfico (b) são os valores da compressão aplicada na monocamada, bicamada e três camadas MoTe₂-H é a redução na espessura h da estrutura atômica total.

Os resultados de pressão correspondente os resultados banda e PDOS da figura C.5 são (1.48, 4.11, 5.48 e 10.02) GPa.

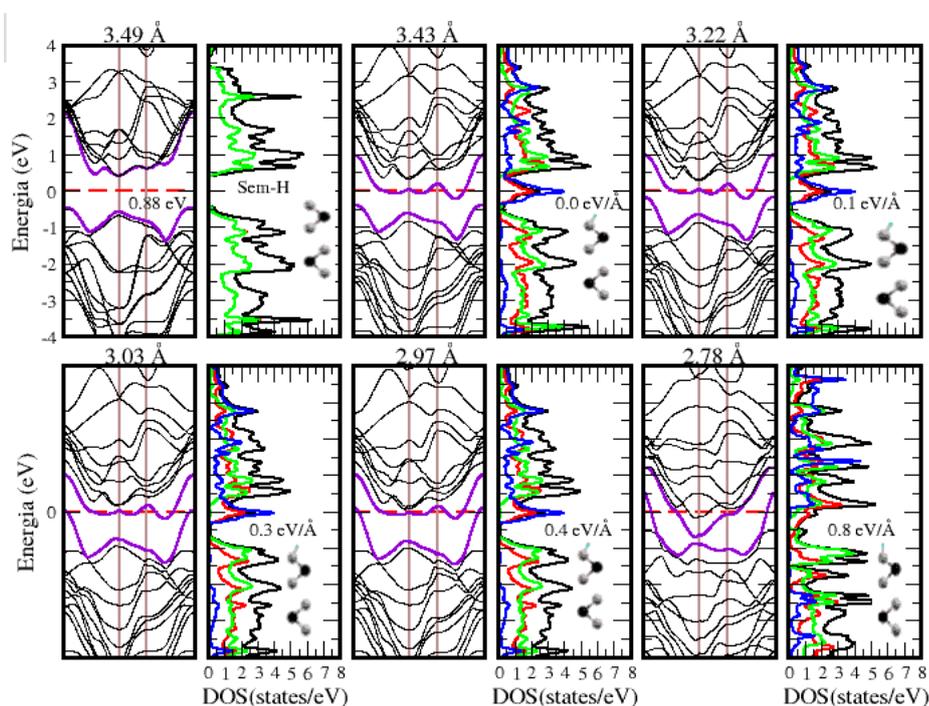


Figura C.5 As estruturas eletrônicas da bicamada MoTe₂ e MoTe₂-H com aplicação de força até 0.8 eV/Å . O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A estrutura eletrônica da bicamada MoTe₂ informa o valor do *gap* indireto que ocorrem entre os pontos Γ e K. O valor da aproximação entre as camadas estão acima de cada estrutura de banda. A projeção dos estados (PDOS)de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada MoTe₂-H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul.

As pressão conforme os resultados da figura C.6, são (12.5, 17.32, 23.87, 24.6, 26.48 e 27.42) GPa.

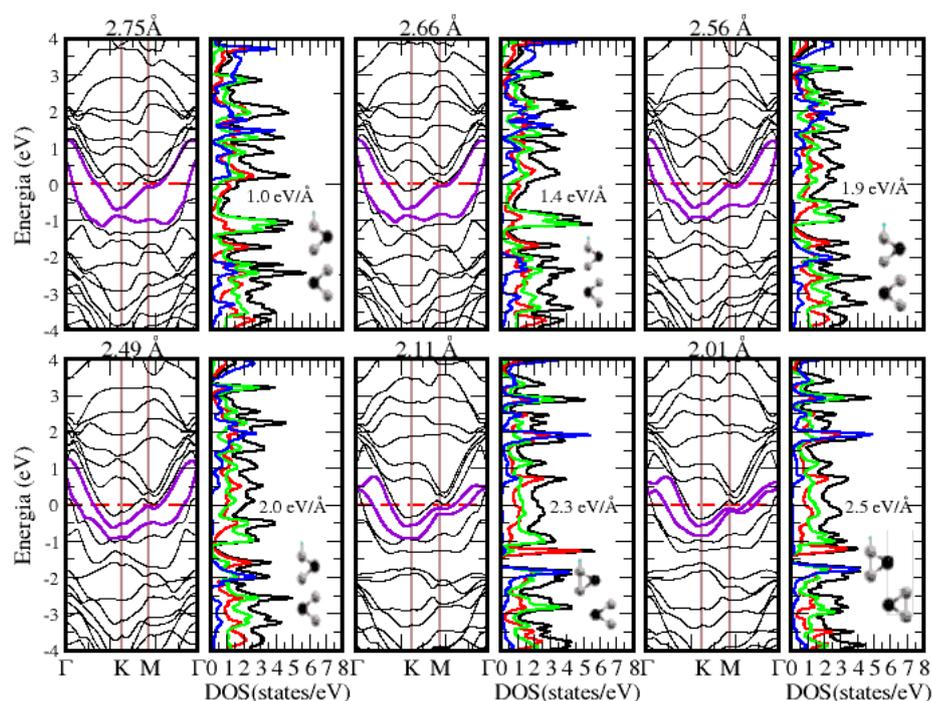


Figura C.6 As estruturas eletrônicas da bicamada MoTe₂ com aplicação de força 1.0 até 2.5 eV/Å . O nível de Fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de Fermi. A projeção dos estados (PDOS) de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada MoTe₂-H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul.

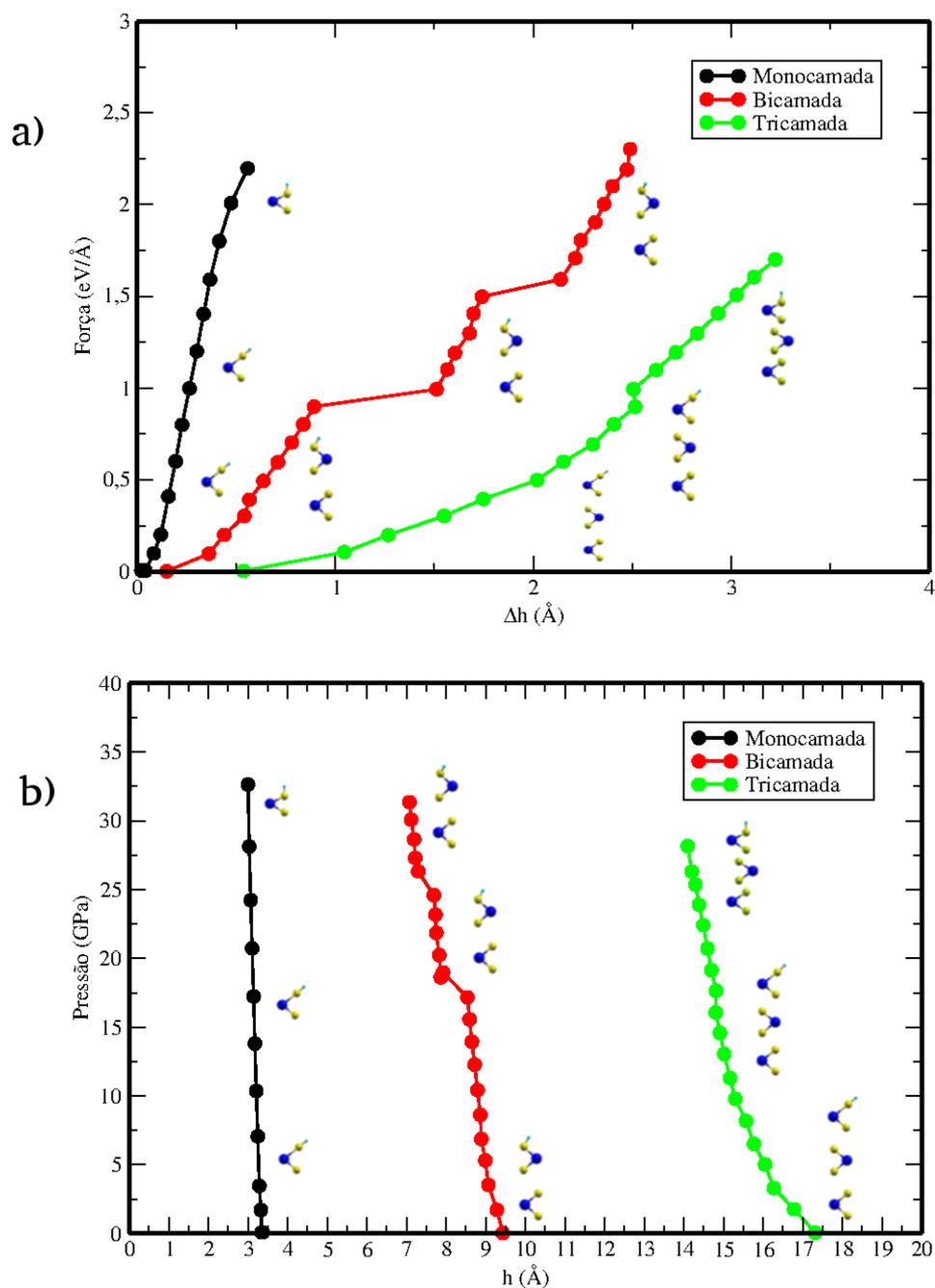
C.3 Resultados WS₂

Figura C.7 O gráfico (a) são os valores de força que foram aplicada para monocamada, bicamada e três camadas WS₂-H, é a redução na variação da espessura Δh . O gráfico (b) são os valores da compressão aplicada na monocamada, bicamada e três camadas WS₂-H é a redução na espessura h da estrutura atômica total.

Os pressão que foram aplicado nas estruturas WS₂, correspondente aos valores de força na

figura C.8, (1.85, 7.1, 17.62 e 24.49) GPa.

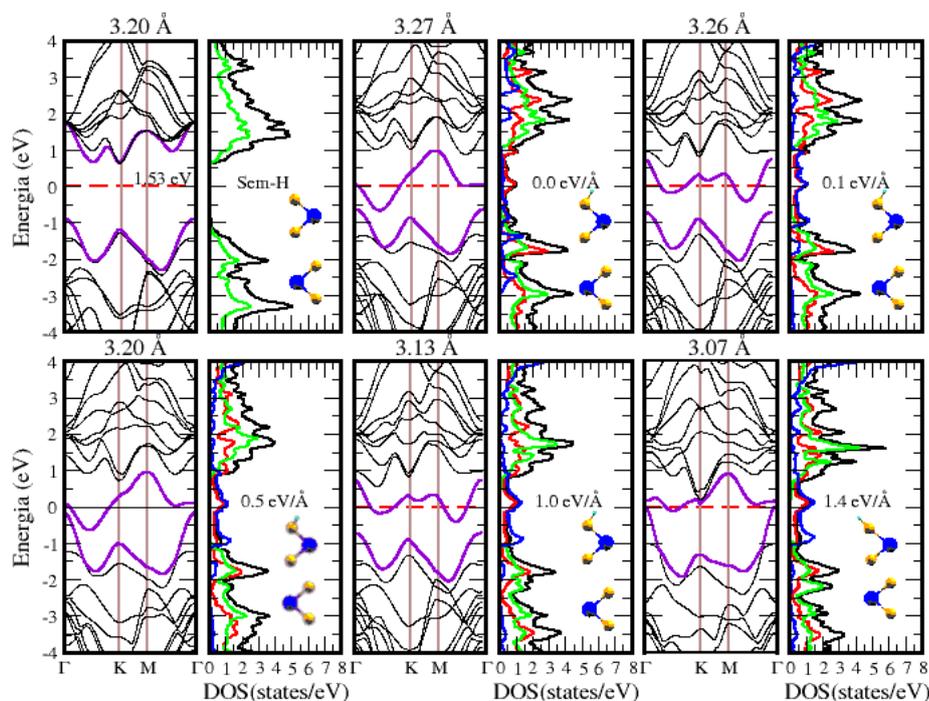


Figura C.8 As estruturas eletrônicas da bicamada WS₂ e WS₂-H com aplicação de força até 1.4 eV/Å . O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A estrutura eletrônica da bicamada WS₂ informa o valor do *gap* indireto que ocorrem entre os pontos Γ e K. O valor da aproximação entre as camadas estão acima de cada estrutura de banda. A projeção do estado (PDOS) de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada WS₂-H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul.

As pressão correspondente a figura C.9, (27.66, 34.26, 35.73, 37.54, 38.74 e 45,25) GPa.

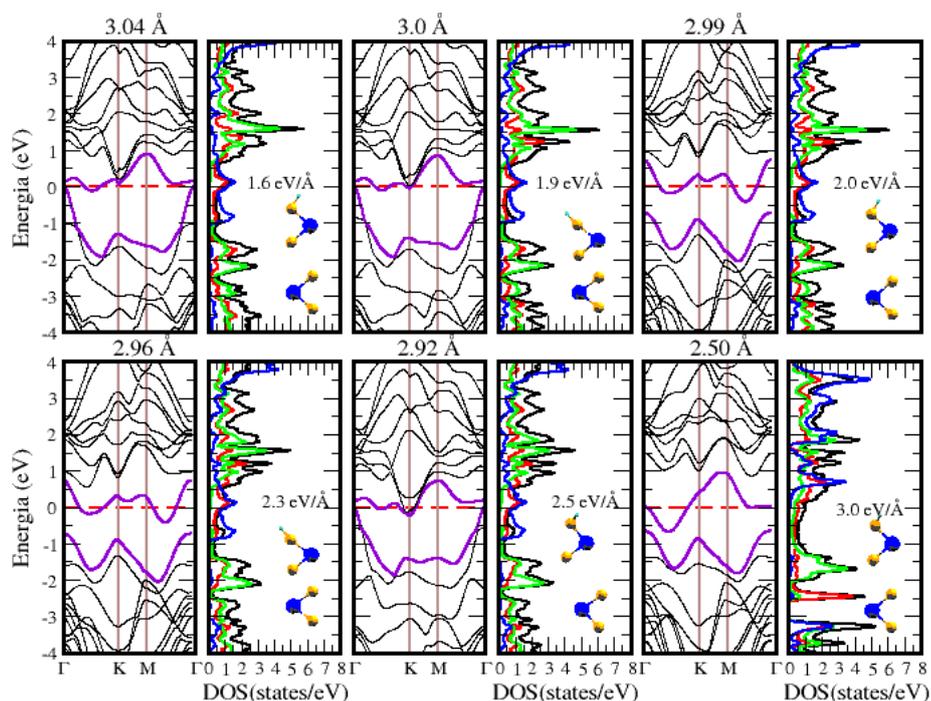


Figura C.9 As estruturas eletrônicas da bicamada WS₂ com aplicação de força 1.6 até 3.0 eV/Å . O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A projeção dos estados (PDOS)de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada WS₂-H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul.

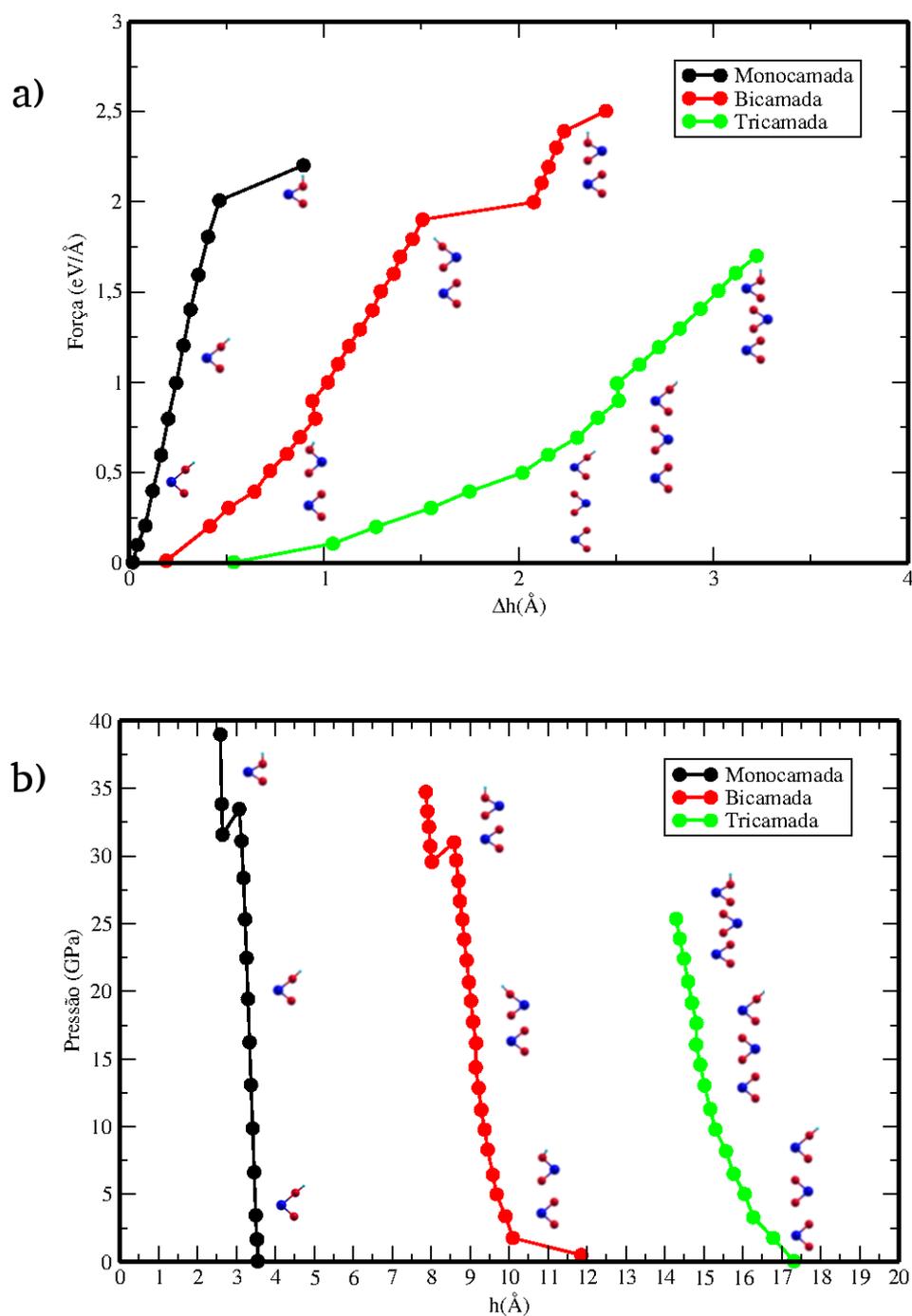
C.4 Resultados WSe₂

Figura C.10 O gráfico (a) são os valores de força que foram aplicada para monocamada, bicamada e três camadas WSe₂-H, é a redução na variação da espessura Δh . O gráfico (b) são os valores da compressão aplicada na monocamada, bicamada e três camadas WSe₂-H é a redução na espessura h da estrutura atômica total.

A sequência de valores de pressão, que estão representado na figura C.11 (1.77, 8.29, 12.85

e 16.17) GPa.

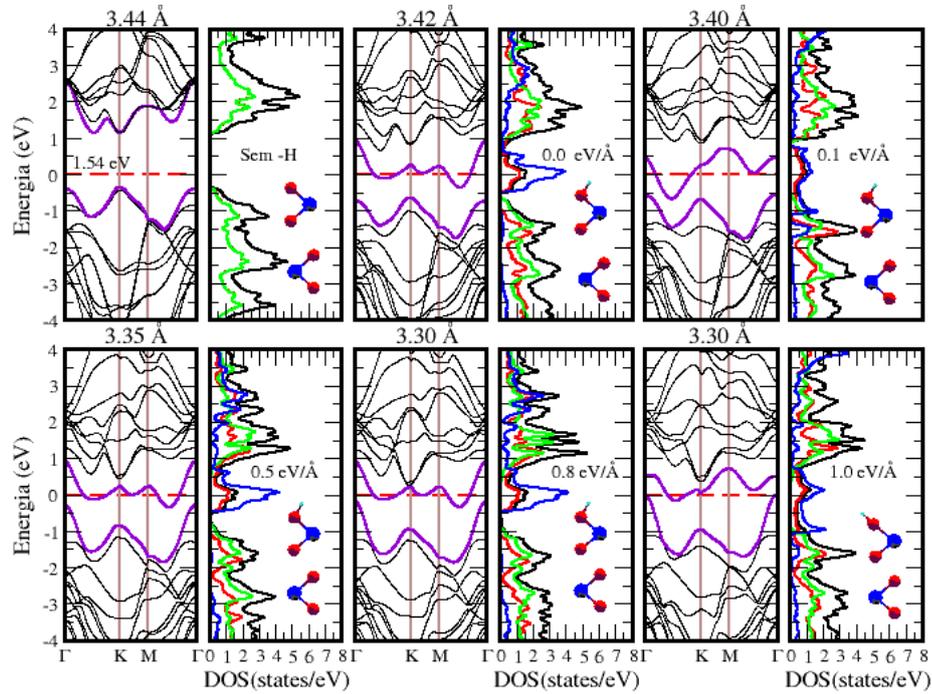


Figura C.11 As estruturas eletrônicas da bicamada WSe₂ e WSe₂-H com aplicação de força até 1.0 eV/Å . O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A estrutura eletrônica da bicamada WSe₂ informa o valor do *gap* indireto que ocorrem entre os pontos Γ e K. O valor da aproximação entre as camadas estão acima de cada estrutura de banda. A projeção dos estados (PDOS)de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada WSe₂-H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul.

Os valores de pressão conforme os resultados da figura C.12 (22.3, 29.7, 31.0, 32.14, 34,73 e 40.77) GPa.

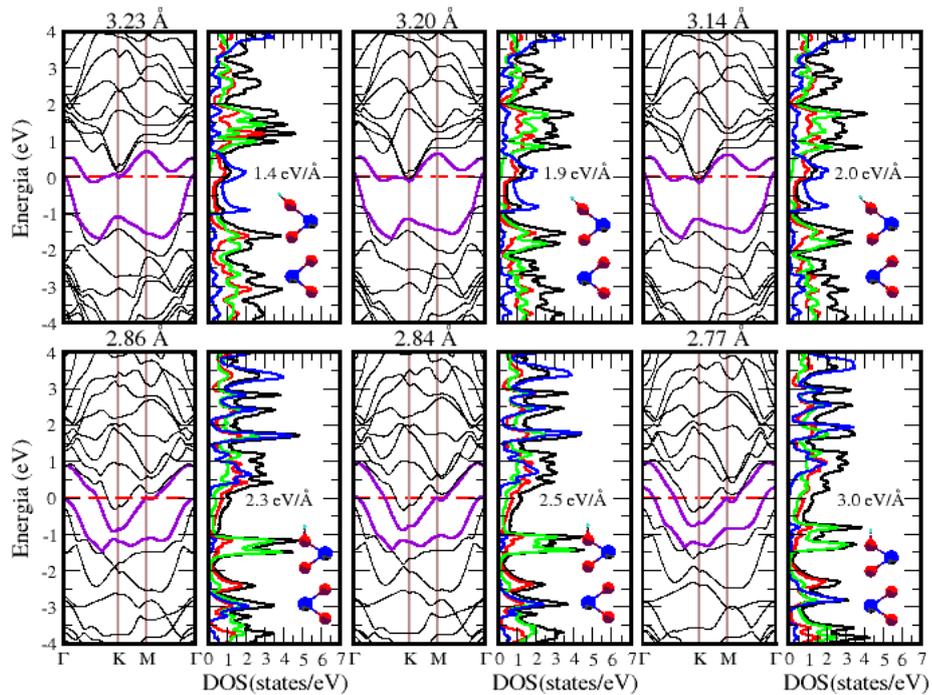


Figura C.12 As estruturas eletrônicas da bicamada WSe₂ com aplicação de força 1.4 até 3.0 eV/Å . O nível de Fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de Fermi. A projeção do estado (PDOS) de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. As linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada WSe₂-H no canto direito inferior. A projeção de estado do átomo de hidrogênio foi multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul.

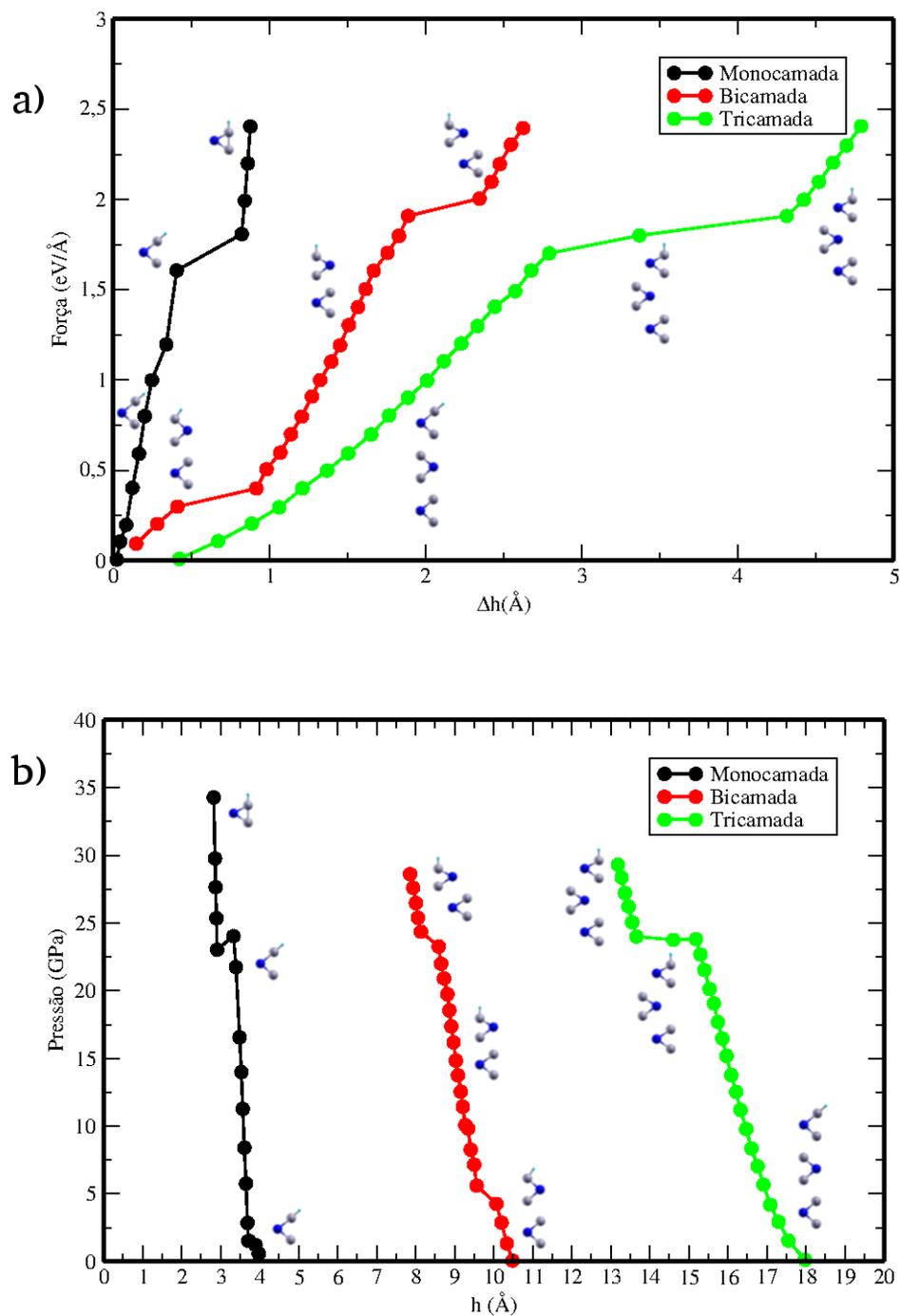
C.5 Resultados WTe₂

Figura C.13 O gráfico (a) são os valores de força que foram aplicada para monocamada, bicamada e três camadas WTe₂-H, é a redução na variação da espessura Δh . O gráfico (b) são os valores da compressão aplicada na monocamada, bicamada e três camadas WTe₂-H é a redução na espessura h da estrutura atômica total.

A pressão correspondente os valor da figura C.13 (1.32, 7.16, 9.82 e 12.54) GPa.

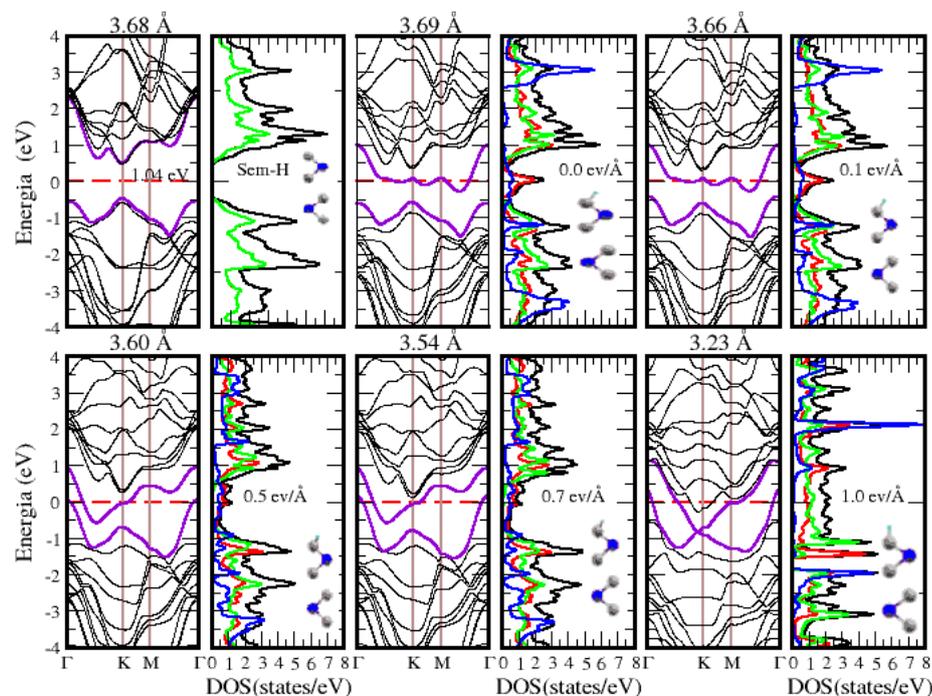


Figura C.14 As estruturas eletrônicas da bicamada WTe₂ e WTe₂-H com aplicação de força até 1.0 eV/Å . O nível de fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de fermi. A estrutura eletrônica da bicamada WTe₂ informa o valor do *gap* direto que ocorrem entre os pontos K. O valor da aproximação entre as camadas estão acima de cada estrutura de banda. A projeção do estado (PDOS) de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figuras do TDOS contém o valor da força aplicada na estrutura atômica com a figura da estrutura da bicamada WTe₂-H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi teve um multiplicado de 10 vezes em relação aos demais estados, que estão na cor azul.

Segue os valores de pressão para figura C.14 (21.0, 22.0, 27.6, 28.6, 29.8, e 34,9) GPa.

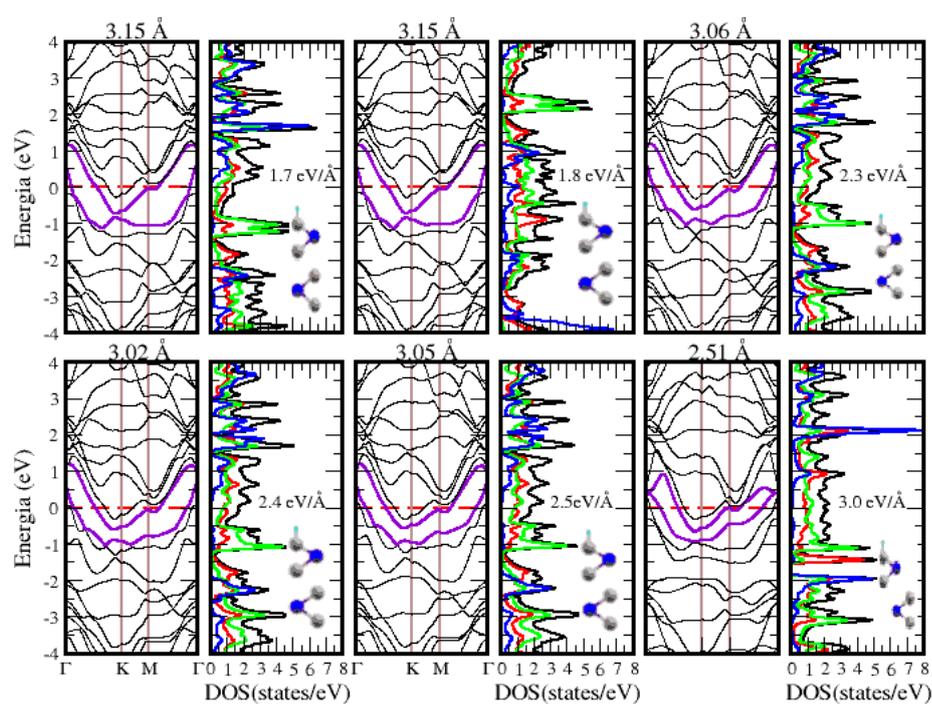


Figura C.15 As estruturas eletrônicas da bicamada WTe₂ com aplicação de força 1.7 até 3.0 eV/Å . O nível de Fermi foi deslocado para o zero que está representado pela linha vermelha tracejada, os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foram alterado pela cor roxa, permitindo uma melhor visualização quando cruza o nível de Fermi. A projeção dos estados (PDOS) de energia são referente a cada camada, a projeção da energia de estado total (TDOS) da estrutura são a linha preta. A linhas vermelha são o PDOS da segunda camada com átomos de hidrogênio e linha verde da primeira camada sem hidrogênio. Todas as figura do TDOS contém o valor da força aplicada na estruturas atômicas com a figura da estrutura da bicamada WTe₂-H no canto direito inferior. A projeção de de estado do átomo de hidrogênio foi multiplicado de 10 vezes em relação ao demais estados, que estão na cor azul.

C.6 Estruturas de bandas dos TMDs com e sem hidrogenação

Os resultados nesta seção serão apresentados, na sequência em conjunto de todos TMDs que foram analisados iniciando na monocamada, bicamada e três camadas consecutivamente, para três tipos de resultados. O primeiro para estrutura sem hidrogênio, o segundo com adicionado molécula H_2 , e o último com aplicação de força $2.5 \text{ eV/\text{Å}}$.

C.6.1 Estrutura de bandas sem hidrogenação

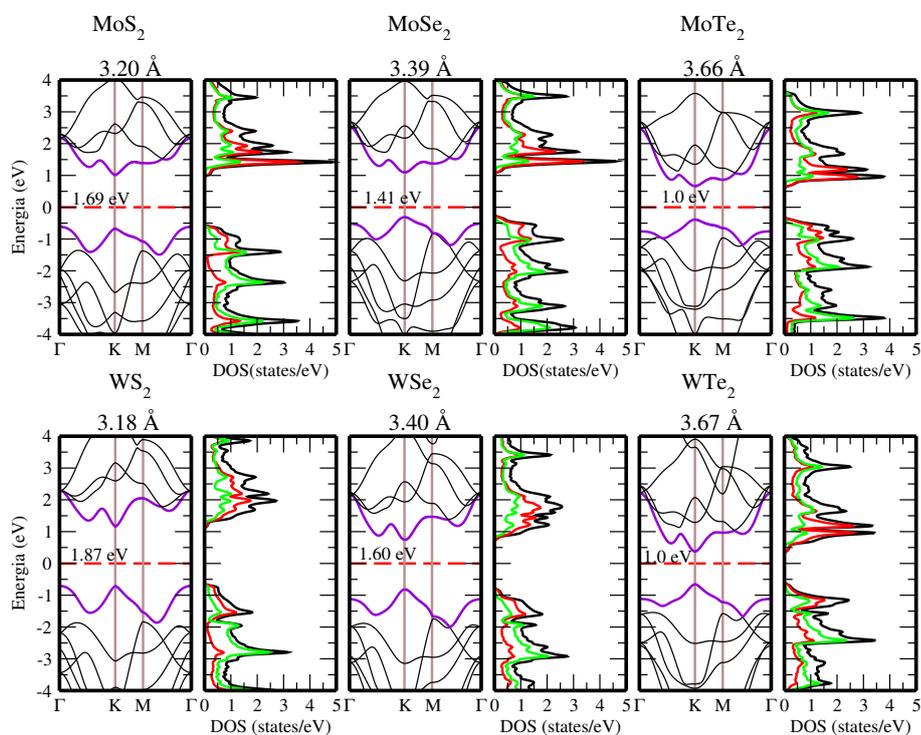


Figura C.16 Estrutura de bandas e PDOS para as monocamadas MX_2 dos TMDs. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para monocamada de MX_2 foi projetada nos metais (linha vermelha), e calcogenetos (linha verde). A DOS total está representada pela linha preta.

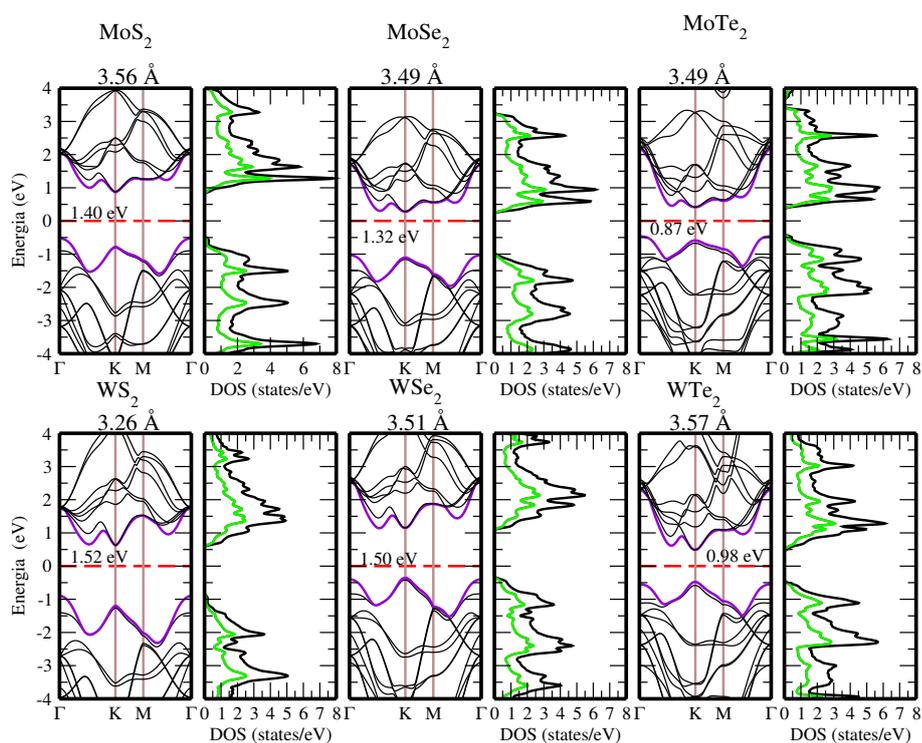


Figura C.17 Estrutura de bandas e PDOS para as bicamadas MX_2 dos TMDs. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para bicamada de MX_2 foi projetada na camadas ligada ao H (linha vermelha), e camada inferior (linha verde). A DOS total está representada pela linha preta.

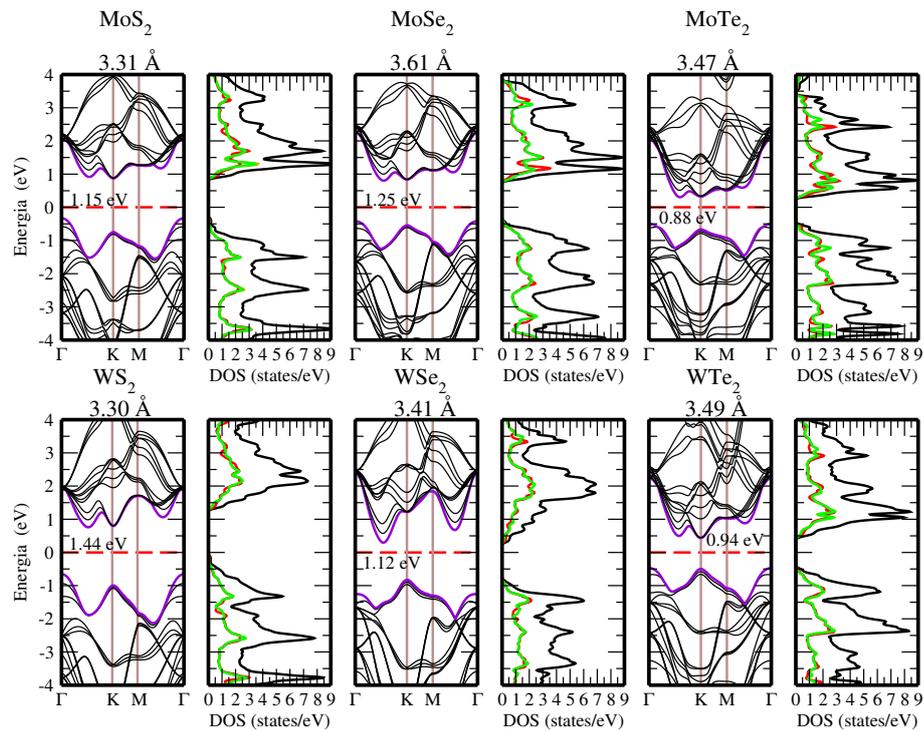


Figura C.18 Estrutura de bandas e PDOS para três camadas MX_2 dos TMDs. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para tricamada de MX_2 foi projetada na camadas superior (linha laranja), camada inferior (linha verde) e a camada do meio (linha vermelha). A DOS total está representada pela linha preta.

C.6.2 Estrutura de bandas com hidrogenação

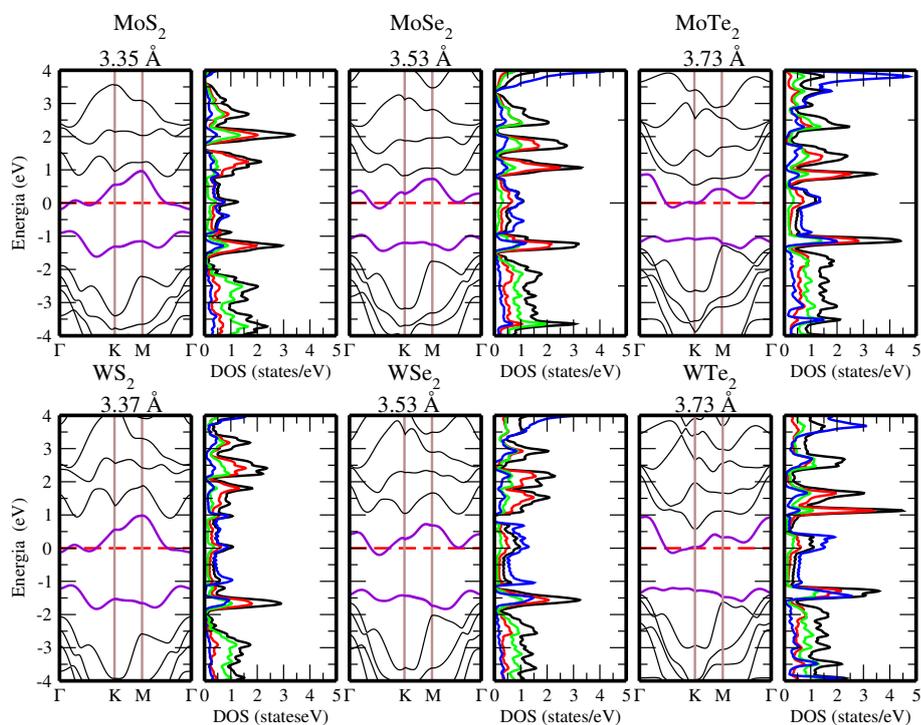


Figura C.19 Estrutura de bandas e PDOS para as monocamadas $\text{MX}_2\text{-H}$ dos TMDs. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para monocamada de MX_2 foi projetada nos metais (linha vermelha), e calcogenetos (linha verde). A DOS total está representada pela linha preta. A projeção do átomo hidrogênio foi multiplicado 10 vezes em relação aos outros PDOS e está representado pela linha azul.

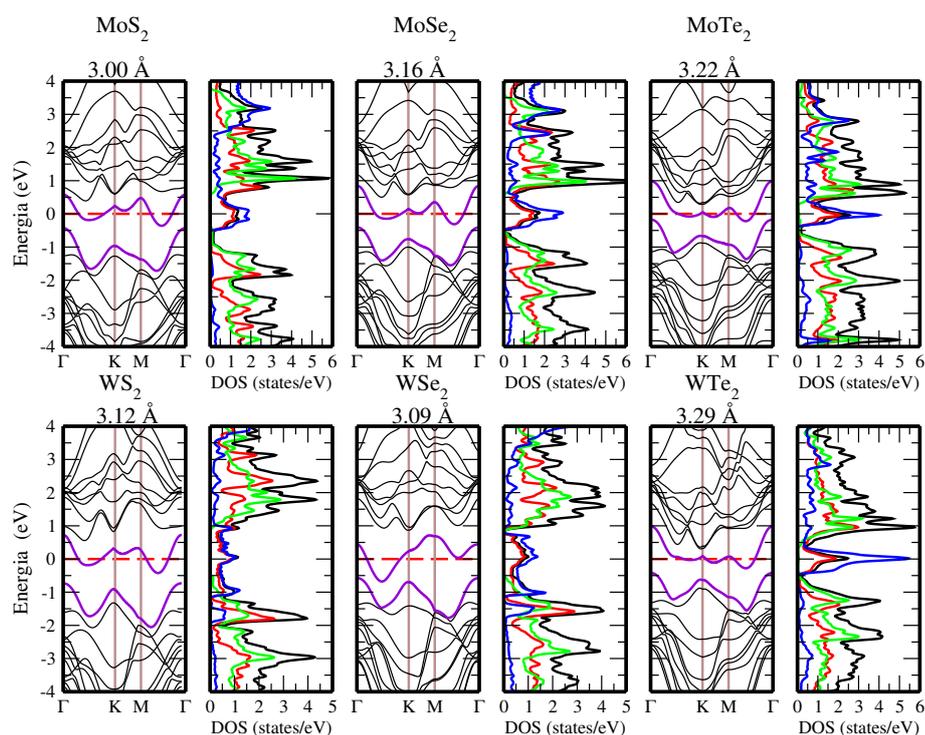


Figura C.20 Estrutura de bandas e PDOS para as bicamadas $\text{MX}_2\text{-H}$ dos TMDs. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para bicamada de MX_2 foi projetada na camadas ligada ao H (linha vermelha), e camada inferior (linha verde). A DOS total está representada pela linha preta. A linha azul é o PDOS do átomo de H. a PDOS do hidrogênio foi multiplicado dez vezes em relação ao demais PDOS.

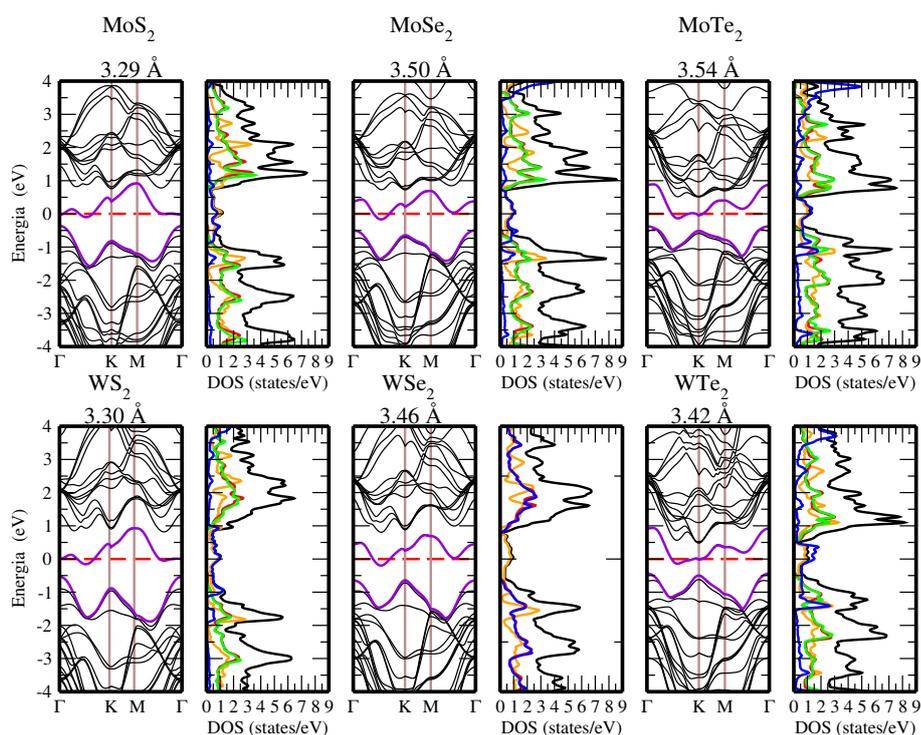


Figura C.21 Estrutura de bandas e PDOS para as tricamadas $\text{MX}_2\text{-H}$ dos TMDs. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior é inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para tricamada de MX_2 foi projetada na camadas ligada ao H (linha laranja), camada inferior (linha verde) e a camada do meio (linha vermelha). A DOS total está representada pela linha preta. A linha azul é o PDOS do átomo de H. a PDOS do hidrogênio foi multiplicado dez vezes em relação ao demais PDOS.

C.6.3 Estrutura de bandas com hidrogenação e pressão

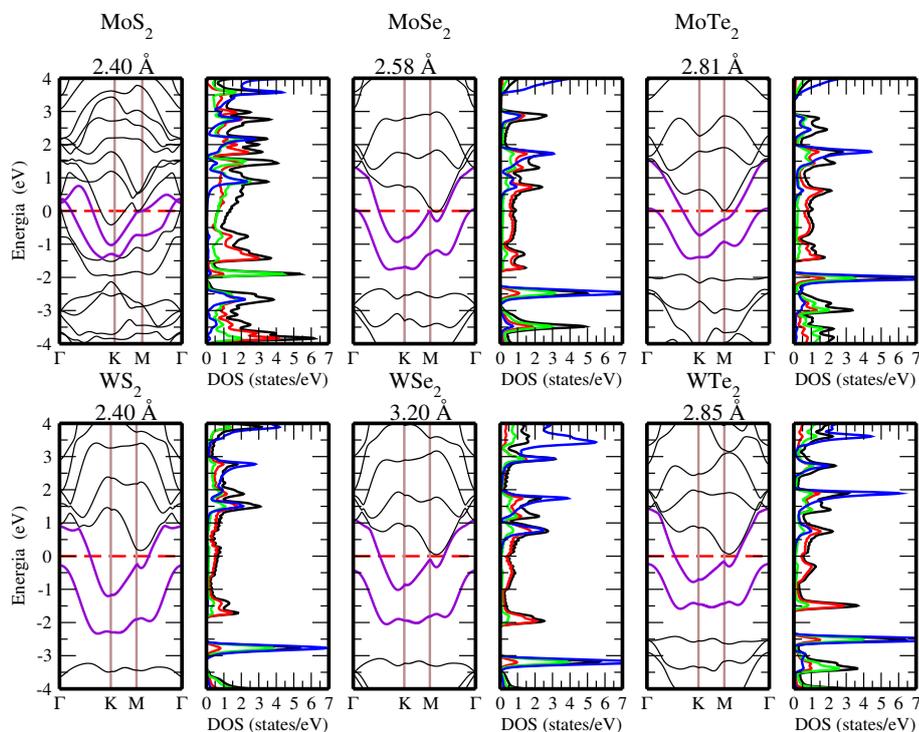


Figura C.22 Estrutura de bandas e PDOS para as monocamadas $\text{MX}_2\text{-H}$ dos TMDs para força 30 eV/\AA . O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para monocamada de MX_2 foi projetada nos metais (linha vermelha), e calcogenetos (linha verde). A DOS total está representada pela linha preta. A projeção do átomo hidrogênio foi avançada 10 vezes em relação aos outros PDOS e está representada pela linha azul.

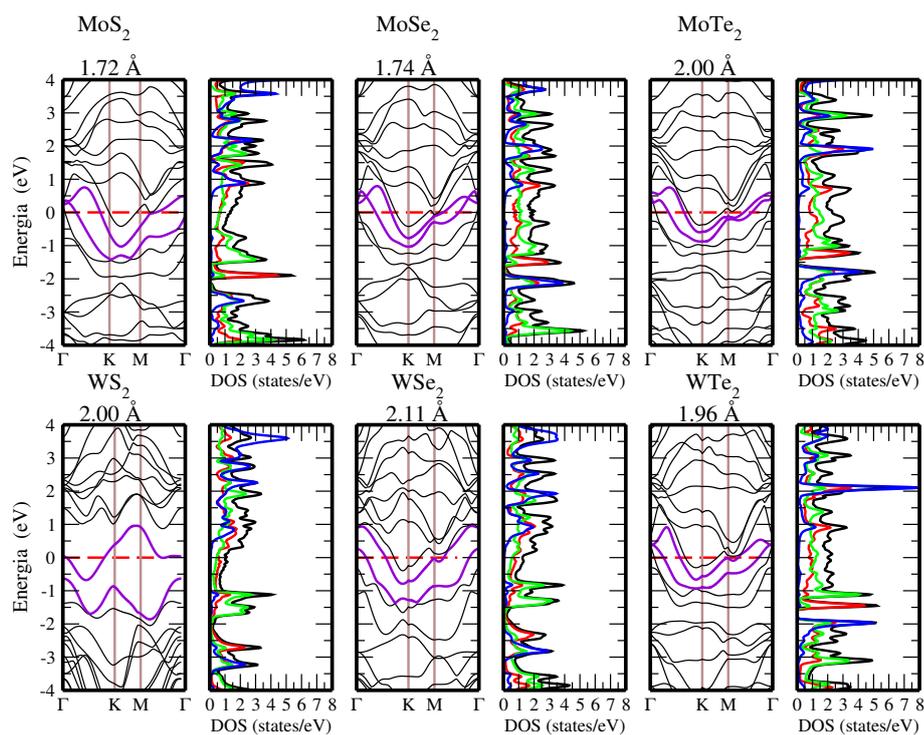


Figura C.23 Estrutura de bandas e PDOS para as bicamadas $\text{MX}_2\text{-H}$ dos TMDs referente a força aplicada nas estruturas $\text{MX}_2\text{-H}$ de $2.5 \text{ eV}/\text{\AA}$. O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para bicamada de MX_2 foi projetada na camada ligada ao H (linha vermelha), e camada inferior (linha verde). A DOS total está representada pela linha preta. A linha azul é o PDOS do átomo de H. a PDOS do hidrogênio foi multiplicado dez vezes em relação ao demais PDOS.

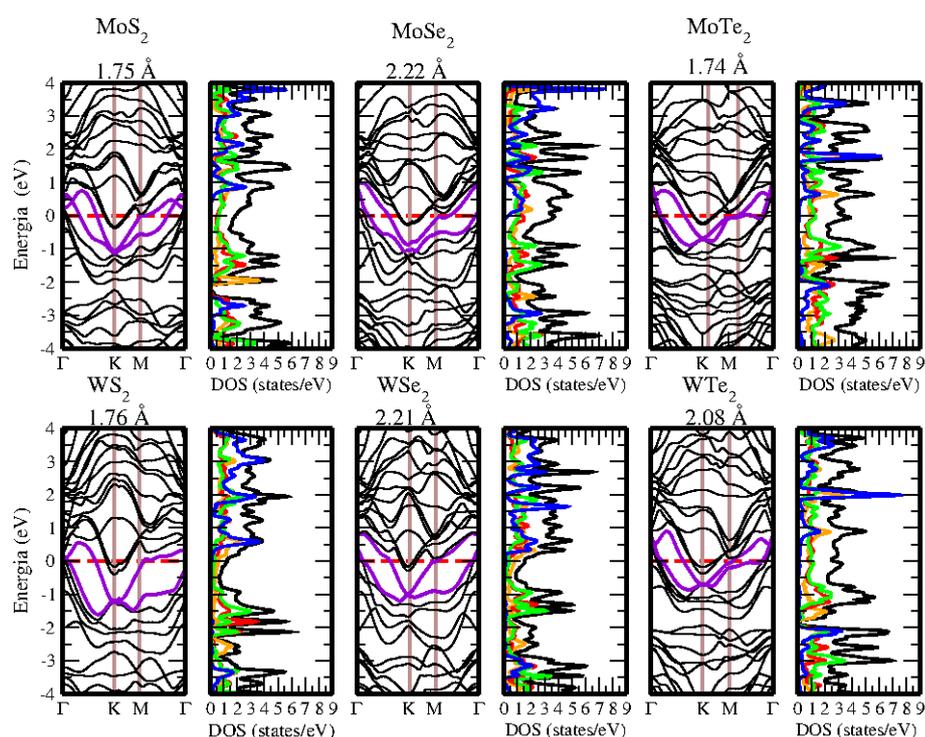


Figura C.24 Estrutura de bandas e PDOS para as tricamadas $\text{MX}_2\text{-H}$ dos TMDs referente a força aplicada nas estruturas $\text{MX}_2\text{-H}$ de 2.5 eV/\AA . O nível de Fermi foi deslocado para o zero e está representado pela linha vermelha tracejada. Os níveis de energia superior e inferior das bandas de BC e BV foi alterado pela cor roxa. A densidade de estados projetada para tricamada de MX_2 foi projetada na camadas ligada ao H (linha laranja), camada inferior (linha verde) e a camada do meio (linha vermelha). A DOS total está representada pela linha preta.