

Mateus Bazan Peters Querne

**Estudo *ab initio* de materiais bidimensionais
emergentes**

São Carlos

11 de novembro de 2023

Mateus Bazan Peters Querne

Estudo *ab initio* de materiais bidimensionais emergentes

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos - DF/UFSCAR, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Matheus Paes Lima

São Carlos

11 de novembro de 2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Mateus Bazan Peters Querne, realizada em 28/09/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Matheus Paes Lima (UFSCar)

Prof. Dr. Leandro Seixas Rocha (Mackenzie)

Prof. Dr. Alexandre Cavalheiro Dias (UnB)

Prof. Dr. Rafael Besse (UnB)

Prof. Dr. Victor Lopez Richard (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

Agradecimentos

Mãe, pai, depois de 29 anos a jornada está finalmente se encerrando, do maternal ao doutorado, e que jornada, não? Vocês sempre me apoiaram e sempre estiveram lá por mim, nem sempre foi fácil, no meio do caminho a Lana apareceu e sempre estivemos juntos nessa jornada. Obrigado por tudo!

Falar dessa jornada sem dizer como tudo começou não faria sentido, então gostaria de agradecer a professora mais importante na minha vida, a professora que esteve comigo no primeiro dia em sala de aula e em vários outros momentos. Tia Tê, obrigado por ter me dado a base e a vontade de aprender.

Luis, quem diria que aquele meu primeiro dia de aula em Bauru significaria tantas coisas na minha vida. Você esteve comigo sempre, não importava o quão longe estávamos longe um do outro. Muito obrigado por fazer parte da minha vida e me ajudar e apoiar até aqui.

André, Cassiano, Danilo, Mario, Maycon, Tássia, Alice, Ramon, Thyago, Seiji e Marcos, obrigado por me ajudarem a chegar até aqui, vocês são muito importantes para mim.

Aos amigos que o doutorado me proporcionou, Jean, Natan, Lucas, João e Marco, muito obrigado. Vocês tornaram os dias mais leves e divertidos com as conversas, brincadeiras e piadas.

For 7 months Anderson Janotti and his group were my second family, I am so grateful for their friendship and for treating me like family. Dai, Quang, Ruiqi, Zubair, Abdul, Igor, and, especially, Intuon and Anderson, thank you so much for being there for me. Rick Gray and Graham Guo were 2 of the nicest people I have ever met in my life, thank you so much. Who would have imagine that I would meet a fellow UFSCar student in Newark instead of São Carlos, Jéssica, thank you so much for being my friend, for listening to me and helping me when I needed the most.

Por 4 anos São Carlos foi minha casa e devo muito disso ao meu tio Marcos Moreno e a minha tia Marisa por sempre cuidarem de mim durante esse período, vocês são muito especiais. Não tenho como falar da cidade sem falar do casal mais especial que conheci aqui, Analuci e Wanderlei, obrigado por me tratarem como família e sempre me ajudarem.

Daniel, você foi responsável por me preparar para esse desafio com toda a sua ajuda durante os anos de Udesc e eu sempre serei grato.

Matheus e Juarez, obrigado por toda a paciência durante o período de doutorado

e por todo o ensinamento, isso não seria possível sem vocês.

Julia, sempre pude contar com você, nos momentos difíceis e nos momentos felizes, obrigado por fazer parte da minha vida e sempre me ajudar, independente da situação.

Por fim, gostaria de agradecer a CAPES pela bolsa de estudos e pelo intercâmbio que tornaram esse trabalho possível.

"Os limites só existem se você os deixar existir."

Goku

Resumo

Materiais bidimensionais (2D) atraíram muita atenção na última década devido a suas propriedades não usuais como alto grau de anisotropia e flexibilidade química. Desde o isolamento de uma camada de grafeno, uma grande variedade de materiais 2D foi reportada na literatura com destaque para o siliceno e os dicalcogenetos de metais de transição. Em particular, os monocalcogenetos e os materiais Janus demonstram propriedades atrativas para aplicações optoeletrônicas. Os monocalcogenetos são representados pela fórmula química MQ , em que M é um elemento químico dos grupos III-V (Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As e Sb) e Q é um calcogênio (S, Se e Te), enquanto que os materiais Janus são estruturas assimétricas que possuem superfícies com diferentes terminações, isto é, $S\text{GeGeSe}$, $S\text{SnSnSe}$, $S\text{GeSnS}$ e SeGeSnSe . Neste trabalho, a teoria do funcional da densidade (DFT) foi aplicada através de simulações *ab initio* para estimarmos a estabilidade e as propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas desses materiais. Inicialmente foram estudados os monocalcogenetos dos grupos III-V em estruturas baseadas em 11 diferentes grupos espaciais encontrados na literatura. A partir dessas estruturas, um panorama das estruturas mais estáveis para cada composição, bem como a estabilidade energética e vibracional, além das propriedades eletrônicas desses materiais foi fornecido. Os monocalcogenetos do grupo IV despertaram interesse devido a competição entre as estruturas $P\bar{3}m1$ e $Pmn2_1$ pela preferência energética dos compostos. As estruturas $Pmn2_1$ foram reportadas experimentalmente na literatura, no entanto, mostramos que as estruturas $P\bar{3}m1$ são mais estáveis e possuem propriedades optoeletrônicas diferentes das estruturas já reportadas. A partir das estruturas $P\bar{3}m1$ foram geradas as estruturas Janus com assimetria interna e externa. Foi possível analisar a estabilidade energética, dinâmica e mecânica desses materiais, além de ser possível identificar a assimetria através a análise da carga de Bader.

Palavras-chaves: Monocalcogenetos, Janus, Sistemas Bidimensionais, Propriedades Optoeletrônicas.

Abstract

Two-dimensional (2D) materials have attracted much attention in the last decade due to their unusual properties such as high degree of anisotropy and chemical flexibility. Since the isolation of a graphene layer, a wide variety of 2D materials have been reported in the literature, especially silicene and transition metal dichalcogenides. In particular, monochalcogenides and Janus demonstrate attractive properties for optoelectronic applications. Monochalcogenides are represented by the chemical formula MQ , where M is a chemical element from groups III-V (Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As and Sb) and Q is a chalcogen (S, Se and Te), while Janus are asymmetric structures that have characteristics on the sides of the layer of the material, i.e. $S\text{GeGeSe}$, SSnSnSe , $S\text{GeSnS}$ and SeGeSnSe . In this work, the density functional theory (DFT) was applied through *ab initio* simulations to estimate the stability and the optoelectronic properties of these materials. Initially the monochalcogenides of groups III-V were studied in structures based in 11 different space groups found in the literature. From these structures, an overview of the most stable structures for each composition, as well as the energetic and vibrational stability, in addition to the electronic properties of these materials, was provided. Group IV monochalcogenides aroused interest due to the competition between structures $P\bar{3}m1$ and $Pmn2_1$ for the energetic preference of the compounds. The structures $Pmn2_1$ were experimentally reported in the literature, however, we show that the structures $P\bar{3}m1$ are more stable and have optoelectronic properties different from the structures already reported. From structures $P\bar{3}m1$, Janus structures with internal and external asymmetry were generated. It was possible to analyze the energetic, dynamic and mechanical stability of these materials, in addition to being possible to identify the asymmetry through the Bader charge analysis.

Key-words: Monochalcogenides, Janus, Two-Dimensional Systems, Optoelectronic Properties.

Lista de ilustrações

Figura 2.1 – Figura esquemática demonstrando a equivalência do cálculo das propriedades calculadas via equação de Schrödinger com o formalismo menos complexo de KS da DFT. Retirado da referência (QUERNE; VIEIRA, 2019).	38
Figura 2.2 – Aproximação da densidade local representada esquematicamente.	39
Figura 3.1 – Representação bola e vareta dos grupos espaciais e seus elementos. A cor azul representa os elementos dos grupos III-V e a cor amarela representa os calcogênios.	44
Figura 3.2 – Energia relativa calculada considerando o sistema de referência o grupo espacial de menor energia para os grupos III (esquerda), IV (centro), V (direita).	45
Figura 3.3 – As duas estruturas de mais baixa energia dos grupos III (esquerda), IV (centro) e V (direita).	46
Figura 3.4 – Estrutura de banda de fônons calculada para ALS do grupo III; GeS e SnS do grupo IV; e AsS e SbS do grupo V.	47
Figura 3.5 – Estrutura de banda de fônons calculada para todos os compostos MQ do grupo III.	47
Figura 3.6 – Estrutura de banda de fônons calculada para todos os compostos MQ do grupo IV.	48
Figura 3.7 – Estrutura de banda de fônons calculada para todos os compostos MQ do grupo V.	49
Figura 3.8 – Estrutura de banda eletrônica calculada para ALS do grupo III; GeS e SnS do grupo IV; e AsS e SbS do grupo V.	52
Figura 3.9 – Estrutura de banda eletrônica calculada para todos os compostos MQ do grupo III.	53
Figura 3.10–Estrutura de banda eletrônica calculada para todos os compostos MQ do grupo IV.	54
Figura 3.11–Estrutura de banda eletrônica calculada para todos os compostos MQ do grupo V.	55
Figura 3.12–Estrutura de banda eletrônica calculada para todos os compostos MQ do grupo III. As linhas sólidas representam a estrutura de banda calculada com o funcional PBESol, enquanto que as linhas tracejadas representam a estrutura de banda calculada com o PBESol+SOC. As linhas pontilhadas indicam o nível de Fermi, definido como zero para todos os materiais.	56

Figura 3.13–Estrutura de banda eletrônica calculada para todos os compostos MQ do grupo IV. As linhas sólidas representam a estrutura de banda calculada com o funcional PBESol, enquanto que as linhas tracejadas representam a estrutura de banda calculada com o PBESol+SOC. As linhas pontilhadas indicam o nível de Fermi, definido como zero para todos os materiais.	57
Figura 3.14–Estrutura de banda eletrônica calculada para todos os compostos MQ do grupo V. As linhas sólidas representam a estrutura de banda calculada com o funcional PBESol, enquanto que as linhas tracejadas representam a estrutura de banda calculada com o PBESol+SOC. As linhas pontilhadas indicam o nível de Fermi, definido como zero para todos os materiais.	58
Figura 3.15–Densidade de estados calculadas com o funcional PBESol para os MQ do grupo III. Cada painel apresenta a densidade de estados total (DOS) e a densidade de estados em cada orbital para todos os átomos. O nível de Fermi é definido como zero.	60
Figura 3.16–Densidade de estados calculadas com o funcional PBESol para os MQ do grupo IV. Cada painel apresenta a densidade de estados total (DOS) e a densidade de estados em cada orbital para todos os átomos. O nível de Fermi é definido como zero.	61
Figura 3.17–Densidade de estados calculadas com o funcional PBESol para os MQ do grupo V. Cada painel apresenta a densidade de estados total (DOS) e a densidade de estados em cada orbital para todos os átomos. O nível de Fermi é definido como zero.	62
Figura 3.18–Alinhamento de banda para os monocalcogenetos MQ não metálicos calculadas com o funcional XC HSE06.	63
Figura 3.19–Classificação das heterojunções semicondutoras formadas por combinações de monocamadas dos monocalcogenetos dos grupos III-V. A regra de Anderson foi aplicada no alinhamento de banda calculado com o funcional XC híbrido HSE06.	64
Figura 4.1 – Representação de bola e vareta das estruturas do tipo SiTe- <i>type</i> , grupo espacial $P\bar{3}m1$, (à esquerda) e tipo Ph- <i>like</i> , grupo espacial $Pmn2_1$, (à direita) dos compostos MQ 2D investigados.	70
Figura 4.2 – Parâmetros estruturais para os monocalcogenetos MQ do grupo IV: (a) parâmetro de rede a_0 para estruturas SiTe- <i>type</i> ; (b) parâmetros de rede a_0 e b_0 para estruturas Ph- <i>like</i> ; (c) comprimentos de ligação MQ, d_{MQ} para estruturas SiTe- <i>type</i> e Ph- <i>like</i> ; (d) ângulos internos, θ , para estruturas Ph- <i>like</i> ; (e) parâmetro de anisotropia (b_0/a_0), e (f) comprimentos de ligação MQ e ângulos internos.	71

Figura 4.3 – Entalpias de formação calculadas para os monocalcogenetos do grupo IV nas estruturas SiTe- <i>type</i> e Ph- <i>like</i>	73
Figura 4.4 – Dispersões de fônons calculadas (usando o funcional GGA-PBE) para os monocalcogenetos do grupo IV em estruturas (a) SiTe- <i>type</i> e (b) Ph- <i>like</i> . As linhas pontilhadas em zero indicam o limite de frequência real/imaginário.	74
Figura 4.5 – Estruturas de bandas eletrônicas para os monocalcogenetos do grupo IV nas estruturas (a) SiTe- <i>type</i> e (b) Ph- <i>like</i> . As linhas sólidas representam a estrutura da banda calculada com o funcional híbrido HSE06, enquanto a linha tracejada verde representa a estrutura da banda calculada com SOC+HSE06. As linhas pontilhadas indicam o nível de Fermi, definido como zero para todos os materiais.	76
Figura 4.6 – Densidade de estados calculadas com o funcional PBE para os MQ SiTe- <i>type</i> . Cada painel apresenta a densidade de estados total (DOS) e a densidade de estados em cada orbital para todos os átomos. O nível de Fermi é definido como zero.	78
Figura 4.7 – Densidade de estados calculadas com o funcional PBE para os MQ Ph- <i>like</i> . Cada painel apresenta a densidade de estados total (DOS) e a densidade de estados em cada orbital para todos os átomos. O nível de Fermi é definido como zero.	79
Figura 4.8 – Coeficiente de absorção α para (a) GeS e (b) GeTe nas estruturas SiTe- <i>type</i> e Ph- <i>like</i> . A polarização do coeficiente de absorção para SiS da estrutura Ph- <i>like</i> é mostrado em (c), e os <i>band gaps</i> fundamentais e ópticos, E_g e E_g^{opt} , para todos os compostos MQ do grupo IV são mostrados em (d).	81
Figura 4.9 – Coeficiente de absorção α para todos os compostos MQ em ambas estruturas SiTe- <i>type</i> e Ph- <i>like</i> . Os compostos baseados em Si não possuem coeficiente de absorção na fase SiTe- <i>type</i> devido ao seu comportamento metálico ou <i>gap</i> próximo a zero.	82
Figura 4.10–Partes real e imaginária do índice de refração, n (linhas sólidas) e k (linhas tracejadas), para (a) GeS, (b) GeSe, e (c) GeTe nas estruturas SiTe- <i>type</i> e Ph- <i>like</i>	83
Figura 4.11–Partes real e imaginária do índice de refração, n (linhas sólidas) e k (linhas tracejadas), para todos os compostos MQ nas estruturas SiTe- <i>type</i> e Ph- <i>like</i> . Os compostos baseados em Si não possuem índice de refração na fase SiTe- <i>type</i> devido ao seu comportamento metálico ou <i>gap</i> próximo a zero.	84

Figura 4.12–Entalpias de formação calculadas para os monocalcogenetos do grupo IV nas estruturas <i>SiTe-type</i> e <i>Ph-like</i> nas formas de monocamada (sólido) e <i>bulk</i> (tracejado).	85
Figura 4.13–Fatia da densidade de carga para os compostos GeSe (esquerda), SnSe (meio) e SnTe (direita) para as estruturas <i>SiTe-type</i> (cima) e <i>Ph-like</i> (baixo).	87
Figura 5.1 – Representação bola e vareta das estruturas monocalcogenetos Janus. O painel na esquerda mostra a vista superior da estrutura $P\bar{3}m1$, análoga a todos os compostos investigados. O painel central mostra a vista lateral das Janus externas, enquanto o painel da direita mostra a vista lateral das Janus internas. A superfície é composta por átomos S e/ou Se e a região do núcleo é formada por átomos Ge e/ou Sn.	94
Figura 5.2 – Dependência angular do módulo de Young (esquerda) e coeficiente de Poisson (direita) para todos as Janus externas e internas.	96
Figura 5.3 – Estruturas de banda de fônon para as Janus externas e internas. As linhas pontilhadas em zero indicam o limite de frequência real/imaginário.	97
Figura 5.4 – Densidade de estados calculadas com GGA-PBE para as Janus externas e internas. Cada painel apresenta a densidade de estados total (DOS), a soma da densidade de estados local em todos os átomos (LDOS); e densidade de estados local em Q , A , A' e Q' . O nível de Fermi é definido como zero.	100
Figura 5.5 – Excesso de carga calculada a partir da análise da carga de Bader em unidade de carga elementar e é mostrado em vermelho. Valores positivos (negativos) representam o excesso de elétrons (buracos).	101
Figura 5.6 – Estruturas de bandas eletrônicas calculadas com PBE (vermelho) e HSE06 (azul) para as Janus externas e internas. O nível de Fermi é definido como zero.	102
Figura 5.7 – Estruturas de bandas eletrônicas calculadas com PBE (preta-sólida) e PBE+SOC (vermelha-tracejada) para as Janus externas e internas. O nível de Fermi é definido como zero.	103
Figura 5.8 – Potencial Hartree para as Janus externas e internas na direção perpendicular à superfície da monocamada (z) calculado com o funcional de troca e correlação HSE06. A linha vermelha tracejada indica o nível de Fermi e as linhas tracejadas azuis indicam a posição da camada atômica de cada espécie. Também são mostrados os valores da função de trabalho a esquerda (Φ^{QA}) e a direita ($\Phi^{A'Q'}$) em unidades de eV.	104

Figura 5.9 – Alinhamento de banda para Janus externas e internas calculadas com o funcional de troca e correlação HSE06. Para cada composto é apresentado o alinhamento VBM e CBM com os níveis de vácuo das superfícies QA e $A'Q'$ indicados no subscrito de cada composto. . . 105

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Parâmetros estruturais para alguns compostos MQ de mais baixa energia dos grupos III e IV e, em parênteses, os seus valores reportados na literatura. O parâmetro b_0 foi omitido para os materiais hexagonais, uma vez que nessas casos é igual ao parâmetro a_0	51
Tabela 3.2 – Limite superior estimado da eficiência de conversão energética (PCE) para materiais com PCE maiores que 15 % para cada heterojunção do tipo II com o <i>band gap</i> do doador e a condução do alinhamento de banda.	65
Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais para alguns compostos MQ e, em parênteses, os seus valores reportados na literatura.	72
Tabela 4.2 – Parâmetros estruturais para alguns compostos MQ e, em parênteses, os seus valores reportados na literatura.	80
Tabela 4.3 – Propriedades energéticas dos <i>bulks</i> SiTe- <i>type</i> e Ph- <i>like</i> . Energia de esfoliação para as monocamadas congeladas em suas geometrias <i>bulk</i> , E_{exf}^{frozen} , energia de esfoliação para as monocamadas totalmente otimizadas, E_{exf}^{free} , e energia de deformação média, \overline{E}_{def}	86
Tabela 5.1 – Dados estruturais para estruturas QAA'Q' (A e $A' = \text{Ge e/ou Sn}$; Q e $Q' = \text{S e/ou Se}$). Parâmetro de rede, a_0 ; comprimentos de ligação entre $Q-A$ (d_{QA}), $A-A'$ ($d_{AA'}$) e $A'-Q'$ ($d_{A'Q'}$) primeiros sítios vizinhos; ângulo entre $A-A'-A$ ($\theta_{AA'}$) é o mesmo para $A'-A-A'$	94
Tabela 5.2 – As duas constantes elásticas independentes para a célula unitária hexagonal, c_{11} e c_{12}	96
Tabela 5.3 – Propriedades energéticas para todos os compostos investigados. Energia de coesão (E_{coh}) calculada pela equação 5.1; Energia de formação (E_F) calculada pela equação 5.2; Energia relativa à fase tipo fosforeno (Δ_{ph}) calculada pela equação 5.3.	98
Tabela A.1 – Informações relevantes dos projetores PAW selecionados, que incluem nome do projetor PAW-PBE, data de criação do projetor, número de elétrons de valência, Z_{val} , configuração eletrônica dos estados de valência e energia de corte máxima recomendada, ENMAX, para todos os elementos químicos selecionados. Todos os projetos PAW foram obtidos da biblioteca potpaw_pbe_5.4 com a variante GW, exceto Ge.	129
Tabela A.2 – <i>k-grid</i> usado nas simulações do VASP para as estruturas $P\bar{3}m1 \alpha$, $P\bar{3}m1 \beta$, $P\bar{6}m2$, $Pmn2_1$, $Aem2$, $C2/m$	130

Tabela A.3– <i>k-grid</i> usado nas simulações do VASP para as estruturas $P2_1/c$, $P4/nmm$, $P\bar{1}$, $Pbcm$, $Pmnm$	131
Tabela A.4–Comparação do parâmetro de rede e <i>band gap</i> no ponto Γ calculado com os funcionais HSE06, PBE e PBEsol para o composto SiS.	131
Tabela A.5–Parâmetros de rede obtidos para as estruturas 2D otimizadas e a energia relativa as estruturas com base nas de menor energia, essas estruturas estão em negrito.	132
Tabela A.6–Limite superior estimado da eficiência de conversão energética (PCE) calculo para todas as heterojunções do tipo II com o <i>band gap</i> do doador e a condução do alinhamento de banda.	141
Tabela B.1 – Informações mais importantes dos projetores PAW selecionados, que incluem nome do projetor PAW-PBE, data de criação do projetor, número de elétrons de valência, Z_{val} , configuração eletrônica dos estados de valência e energia de corte máxima recomendada, ENMAX, para todos os elementos químicos selecionados. Todos os projetos PAW foram obtidos da biblioteca potpaw_pbe_5.4 com a variante GW, exceto Ge.	145
Tabela B.2 – <i>k-grid</i> usado nas simulações do VASP para todos os compostos em ambas as fases SiTe- <i>type</i> e Ph- <i>like</i>	146
Tabela B.3 – Parâmetros de rede obtidos pela otimização das geometrias 2D (omitindo c_0) e a energia relativa à fase de menor energia.	146
Tabela B.4 – Parâmetro de anisotropia b_0/a_0 , comprimentos de ligação MQ e ângulos internos obtidos pela otimização da geometria 2D.	147
Tabela B.5 – <i>Band gaps</i> fundamental E_g , direto $E_g^{dir.}$ e óptico $E_g^{opt.}$ calculados para todos os compostos em ambas as fases SiTe- <i>type</i> e Ph- <i>like</i>	148
Tabela B.6 – Entalpia de formação para as monocamadas e os <i>bulks</i> em seus diferentes empilhamentos para as fases SiTe- <i>type</i> e Ph- <i>like</i>	149
Tabela C.1 – Especificações chave dos projetores PAW selecionados, incluindo elementos, nome do projetor PAW-PBE, configuração eletrônica da valência, número de elétrons de valência Z_{val} , e máxima energia de corte recomendada ENMAX.	151
Tabela C.2 – Cálculos de átomos livres. Elementos, parâmetro de dispersão Gaussiana σ ; autovalor HOMO E_{HOMO} , ocupação HOMO OCC _{HOMO} ; Energia total E_{tot}	152
Tabela C.3 – Parâmetro de rede e energia total para monocamadas independentes, ou seja, composto; classificação como não Janus, Janus externa/interna ou Ph- <i>like</i> ; grupo espacial, ou seja, fase; parâmetros de rede a_0 e b_0 ; e energia total E_{tot} . O grupo espacial $P\bar{3}m1$ contém simetria de centro de inversão, enquanto $P3m1$ não.	153

Tabela C.4 – Energias usadas para determinar o *band offset* e funções de trabalho calculadas com o funcional de troca e correlação HSE06, ou seja, energias para o máximo da banda de valência (E_{VBM}) e mínimo da banda de condução (E_{CBM}). Níveis de vácuo para QA (V_{vac}^{QA}) e $A'Q'$ ($V_{vac}^{A'Q'}$), suas respectivas funções de trabalho, Φ^{QA} e $\Phi^{A'Q'}$, e a variação da função de trabalho $\Delta\Phi = \Phi^{QA} - \Phi^{A'Q'}$ 154

Lista de abreviaturas e siglas

2D	Bidimensional
B3LYP	Troca de 3 Parâmetros de Becke e Correlação de Lee-Yang-Parr
<i>Band gap</i>	Lacuna Entre as Bandas de Valência e de Condução
DFT	Teoria do Funcional Densidade
DOS	Densidade de Estados Total
f.u.	Fórmula Unitária
GGA	Aproximação Generalizada de Gradientes
HOMO	Orbital Molecular Mais Alto Ocupado
HSE06	Heyd-Scuseria-Ernzerhof
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximação da Densidade Local
LDOS	Densidade de Estados Local
MQ	Monocalcogenetos
<i>SiTe-type</i>	Monocamanda $P\bar{3}m1$
PAW	Método do Projetor de Ondas Aumentadas
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PBESol	Perdew-Burke-Ernzerhof Para Sólidos
PCE	Eficiência de Conversão Energética
<i>Ph-like</i>	Tipo Fosforeno
PW91	Perdew-Wang
SIC	Correções de Auto-Interação
SIE	Erro de Auto-Interação
SOC	Acoplamento Spin-Órbita

TMS	Dicalcogenetos de Metais de Transição
VASP	<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>
XC	Troca e Correlação

Lista de símbolos

α	Coeficiente de absorção
η	Limite superior para o PCE
ω	Frequência
$ENMAX_{max}$	Maior energia de corte recomendada pelos projetores PAW

Sumário

1	INTRODUÇÃO	29
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	33
2.1	Teoria do funcional da densidade	33
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	33
2.1.2	Teorema de Hohenberg-Kohn	34
2.1.3	Equações de Kohn-Sham	35
2.1.4	Aproximação da densidade local	38
2.1.5	Aproximação generalizada de gradientes	39
2.1.6	Funcionais híbridos	40
2.2	Método do projetor de ondas aumentadas	40
3	UM ESTUDO <i>AB INITIO</i> DOS MONOCALCOGENETOS BIDI- MENSIONAIS DOS GRUPOS III-V	41
3.1	Motivação e resumo	41
3.1.1	Parâmetros computacionais	42
3.2	Resultados e discussões	43
3.2.1	Geometrias iniciais	43
3.2.2	Estabilidade	45
3.2.2.1	Estabilidade energética	45
3.2.2.2	Estabilidade vibracional	46
3.2.3	Propriedades estruturais	49
3.2.4	Propriedades eletrônicas	51
3.2.5	Heteroestruturas	63
3.2.6	Eficiência de conversão energética	64
3.3	Conclusões	66
4	COMPETIÇÃO ENERGÉTICA DAS FASES <i>PH-LIKE</i> E <i>SITE-TYPE</i> DOS MONOCALCOGENETOS DO GRUPO IV	67
4.1	Motivação e resumo	67
4.2	Metodologia	68
4.3	Resultados e discussões	69
4.3.1	Parâmetros estruturais	69
4.3.2	Estabilidade	73
4.3.2.1	Estabilidade energética	73
4.3.2.2	Estabilidade vibracional	74

4.3.3	Propriedades eletrônicas e ópticas	75
4.3.3.1	Propriedades eletrônicas	75
4.3.3.2	Propriedades ópticas	80
4.3.4	<i>Bulk</i> x monocamadas: estabilidade energética	85
4.4	Conclusões	88
5	UMA INVESTIGAÇÃO <i>AB INITIO</i> DE MATERIAIS JANUS DERIVADOS DOS MONOCALCOGENETOS DO GRUPO IV COM FASE $P\bar{3}m1$	91
5.1	Motivação e resumo	91
5.2	Metodologia	92
5.2.1	Parâmetros computacionais	92
5.2.2	Análises	92
5.3	Resultados e discussões	93
5.3.1	Estrutura cristalina	93
5.3.2	Estabilidade estrutural	95
5.3.2.1	Estabilidade mecânica	95
5.3.2.2	Estabilidade dinâmica	97
5.3.2.3	Estabilidade energética	98
5.3.3	Caracterização eletrônica	99
5.3.3.1	Densidade de estados	99
5.3.3.2	Análise da carga de Bader	100
5.3.3.3	Estruturas de banda eletrônica	101
5.3.3.4	Função trabalho	104
5.4	Conclusões	105
6	CONCLUSÕES	107
	REFERÊNCIAS	111
	APÊNDICES	127
	APÊNDICE A – UM ESTUDO <i>AB INITIO</i> DOS MONOCALCOGENETOS BIDIMENSIONAIS DOS GRUPOS III-V	129
A.1	Parâmetros de simulação	129
A.2	Comparação de funcionais	131
A.3	Propriedades estruturais	132
A.4	Eficiência de conversão energética	140

APÊNDICE B – COMPETIÇÃO ENERGÉTICA DAS FASES PH-LIKE E SITE-TYPE DOS MONOCALCOGENETOS DO GRUPO IV 145

B.1	Parâmetros de simulação	145
B.2	Propriedades estruturais	146
B.3	Propriedades ópticas	147
B.4	<i>Bulk</i> x monocamadas	148

APÊNDICE C – UMA INVESTIGAÇÃO *AB INITIO* DOS JANUS Ge_2SSe , Sn_2SSe , GeSnS_2 E GeSnSe_2 DERIVADOS DOS MONOCALCOGENETOS $P\bar{3}m1$ 151

C.1	Parâmetros de simulação	151
C.2	Propriedades energéticas: sistemas de referência	151
C.2.1	Átomos livres	151
C.2.2	Monocamadas	152
C.3	Função trabalho	153

1 Introdução

Os materiais bidimensionais (2D) têm atraído a atenção da comunidade científica desde o isolamento do grafeno por [Novoselov et al. \(2004\)](#) devido às excepcionais propriedades encontradas neste material. Essas propriedades incluem grande rigidez mecânica, uma vez que o grafeno foi o material mais resistente já medido ([LEE et al., 2008](#)), alta condutividade térmica ([BALANDIN et al., 2008](#)) e alta mobilidade de portadores de carga ([MIR; YADAV; SINGH, 2020](#)). As aplicações para o grafeno são distintas, entre elas estão os sensores gasosos ([RICCIARDELLA et al., 2017](#)), sensores para detecção de vírus e parasitas na biomedicina ([FIGUEROA-MIRANDA et al., 2022](#)) e supercapacitores ([URADE; LAHIRI; SURESH, 2023](#)). Apesar de suas propriedades exóticas, o grafeno apresenta uma limitação para aplicações no âmbito da física de semicondutores devido à dificuldade de se controlar e reproduzir de maneira aprimorada um comportamento semicondutor. Nesse cenário, intensificou-se o estudo de materiais 2D para suprir as deficiências do grafeno.

A busca por novos materiais 2D ganhou destaque com os dicalcogenetos de metais de transição (TMD), em especial MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 , que apresentaram características isolantes, semicondutoras e até mesmo supercondutoras ([DAS et al., 2015](#)). O fato de ser possível controlar a lacuna entre as bandas de valência e de condução (*band gap*) desses materiais através de heteroestruturas ([LV et al., 2015](#)) favorece o uso dos TMDs em aplicações fotovoltaicas ([DAS et al., 2019](#)). Outras aplicações para esses materiais estão no uso na nanoeletrônica ([AKINWANDE; PETRONE; HONE, 2014](#)) e dissociação da água ([ZHAO et al., 2019](#)).

Outra classe emergente de materiais são os monocalcogenetos 2D que ganhou destaque devido a sua flexibilidade química e variações nas estruturas cristalinas ([HU et al., 2019](#)). Os monocalcogenetos são representados pela fórmula unitária MQ , em que M representa um elemento químico do grupo III, IV ou V, por exemplo, Al, Si e Sb, enquanto Q representa um calcogênio, podendo ser S, Se e Te. Alguns desses materiais como GaSe, InS, GeSe e SnS já foram sinterizados experimentalmente ([CHANG et al., 2018](#); [LEI et al., 2013](#); [XU et al., 2016](#); [VAUGHN et al., 2010](#); [LI et al., 2013](#); [CHANG; PARKIN, 2020](#)). Entretanto, suas propriedades eletrônicas e suas potenciais aplicações ainda foram pouco exploradas.

Os materiais Janus 2D consistem em estruturas que quebram a simetria de inversão por possuírem diferentes elementos químicos nas superfícies da camada do material ([VU et al., 2021a](#)). O primeiro desafio dessa classe de materiais foi concluído com a realização experimental do material Janus MoSSe que consistia de uma camada interna

de Mo cercado por uma camada de S e outra de Se por [Lu et al. \(2017\)](#). Após a síntese experimental, estudos propondo o uso de Janus monocalcogenetos do grupo III Ga_2SSe , Ga_2STe , e Ga_2SeTe como absorvedores fotovoltaicos e detectores de ultravioletas ([BUI; JAPPOR; HIEU, 2019](#)) e o uso de materiais M_2XY ($\text{M} = \text{Ga}$, e In ; $\text{X}/\text{Y} = \text{S}$, Se e Te) como fotocatalisadores para a separação de moléculas de água ([HUANG; SHI; WANG, 2019](#)) foram publicados. Porém, os Janus monocalcogenetos do grupo IV ainda foram pouco explorados.

As simulações baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT) ([HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965](#)) assumem grande importância uma vez que as propriedades desses materiais podem ser estudadas e exploradas de maneira teórica, sem a necessidade da síntese experimental, também sendo possível avaliar a possível existência do material através de simulações que determinam a estabilidade energética, vibracional (dinâmica) e mecânica desses materiais. Desta forma, é possível descartar materiais considerados não promissores após a simulação das propriedades desses materiais e focar somente na síntese dos materiais considerados promissores de acordo com as suas propriedades simuladas.

Esse trabalho foi dividido em três etapas: (i) realizamos uma exploração sistemática nas propriedades eletrônicas dos monocalcogenetos 2D dos grupos III, IV e V, identificamos as estruturas de mais baixa energia, verificamos a sua estabilidade e estimamos a eficiência de conversão energética das heterojunções formadas por esses materiais; (ii) realizamos uma comparação entre as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas das fases $P\bar{3}m1$ (SiTe-type – hexagonal) e $Pmn2_1$ (Ph-like – ortorrômbica), bem como propomos o uso do índice de refração como forma de identificar ambas as fases; e (iii) estudamos as estruturas Janus 2D baseadas nos monocalcogenetos do grupo IV $P\bar{3}m1$ para estimar as propriedades eletrônicas desses materiais que apresentam características únicas devido a quebra de simetria de inversão por possuírem diferentes espécies químicas em cada superfície da sua estrutura.

Em síntese, esta tese de doutorado está organizada da seguinte forma: no capítulo 2 os fundamentos teóricos necessário para o funcionamento da simulações *ab initio* necessária para a obtenção das propriedades dos sistemas, ou seja, expomos o problema quântico de muito corpos com a aproximação de Born-Oppenheimer, apresentamos também a teoria do funcional da densidade (DFT) com o formalismo de Kohn-Sham, juntamente com os potenciais de troca e correlação necessários para a sua solução e finalizamos com o método do projetor de ondas aumentadas.

No capítulo 3 apresentamos os monocalcogenetos 2D dos grupos III-V, divididos em 9 compostos por grupo, onde cada composição foi investigada em 11 diferentes estruturas pertencentes a diferentes grupos espaciais. Identificamos as 27 estruturas de mais baixa energia (uma para cada composição) das quais foram caracterizadas as

propriedades eletrônicas. A partir do alinhamento de banda dessas estruturas foram identificadas as heterojunções do tipo I e II por meio da aplicação da regra de Anderson e, dentro das heterojunções do tipo II, a eficiência de conversão energética desses materiais foi estimada, permitindo identificar materiais promissores para aplicações fotovoltaicas.

No capítulo 4 comparamos os grupos espaciais $P\bar{3}m1$ e $Pmn2_1$ dos monocalcogenetos 2D do grupo IV, onde foi identificada uma maior estabilidade dos compostos $P\bar{3}m1$ (SiTe-*type* – hexagonal) frente aos já sintetizados $Pmn2_1$ (Ph-*like* – ortorrômbica). Mostramos que os compostos dos diferentes grupos espaciais possuem propriedades óptica e eletrônicas diferentes, com o composto SiS Ph-*like* apresentando uma anisotropia alta, rendendo uma forte polarização do coeficiente de absorção, enquanto os *band gaps* das estruturas SiTe-*type* se enquadram na faixa de eficiência do pico de absorção solar.

No capítulo 5 estudamos a estabilidade e as propriedades eletrônicas dos materiais Janus 2D baseadas em monocalcogenetos $P\bar{3}m1$ do grupo IV. Por meio da análise da carga de Bader caracterizamos a quebra de simetria de inversão nesses materiais. A análise das estruturas de bandas eletrônicas apresentou alta assimetria elétron-buraco para todos os compostos.

Por fim, no capítulo 6 apresentamos as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Teoria do funcional da densidade

Em 1964 P. Hohenberg e W. Kohn apresentaram a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965; KOHN, 1999; MATTS-SON, 2002; GROSS; DREIZLER, 1995; CAPELLE, 2006; PARR; YANG, 1995) como uma alternativa ao uso de funções de onda na descrição de sistemas quânticos de muitos corpos. Por considerar a densidade como variável chave para os cálculos de estrutura eletrônica, a DFT se tornou um das principais ferramentas para este tipo de cálculo.

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em um sistema quântico não relativístico formado por N elétrons e M núcleos, a equação de Schrödinger independente do tempo é definida como:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = \mathcal{E}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.1)$$

com Ψ , \mathbf{r} e \mathbf{R} indicando a função de onda de muitos corpos e as posições dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O Hamiltoniano muitos corpos é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_{Z_i}} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_j e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

em que m_Z e Z representam a massa e carga dos núcleos, respectivamente, enquanto que m_e e e são a massa e carga dos elétrons. Analisando os termos presentes na equação, o primeiro descreve a energia cinética dos núcleos; o segundo caracteriza a energia cinética dos elétrons; o terceiro representa as interações núcleo-núcleo; o quarto as interações elétron-núcleo e o último termo corresponde às interações elétron-elétron. Mesmo com os avanços computacionais das últimas décadas, a resolução da equação (2.1) com o Hamiltoniano (2.2), é inviável. Dessa forma, o desenvolvimento da área de física quântica de *muitos corpos* no âmbito de ciência dos materiais busca por aproximações precisas desde a sua formulação para a abordagem das equações (2.1) e (2.2) e, ao mesmo tempo, manter a viabilidade computacional.

Uma das primeiras aproximações realizadas consiste em considerar as diferenças entre as dinâmicas eletrônicas e nucleares, uma vez que as massas dos núcleos são significativamente maiores do que as dos elétrons. Essa abordagem, conhecida como

aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) separa o Hamiltoniano completo em duas partes, com dinâmicas aproximadamente desacopladas, de núcleos e elétrons (CLAVERIE; DINER, 1980). Assim, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, é comum simular as propriedades optoeletrônicas com a parte eletrônica do Hamiltoniano, enquanto as posições dos núcleos são consideradas como parâmetros fixos. Dessa forma, a equação de Schrödinger pode ser reescrita como:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.3)$$

com o Hamiltoniano sendo dado por:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_j e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (2.4)$$

Apesar da simplificação do problema quântico de muitos corpos realizada por parte da aproximação de Born-Oppenheimer, a equação (2.3) com o Hamiltoniano (2.4) continua sendo significativamente custosa computacionalmente. De fato, apenas sistemas com $N = 1$ elétron possuem soluções exatas analiticamente. A solução da equação de Schrödinger de muitos corpos é computacionalmente viável para resolver numericamente sistemas com poucos elétrons ($N \lesssim 10$) (KOHN, 1999). Nesse cenário, a DFT emerge como uma alternativa formalmente exata à resolução direta da equação de Schrödinger de muitos corpos. Nas próximas seções serão apresentados mais detalhes sobre esse assunto.

2.1.2 Teorema de Hohenberg-Kohn

A possibilidade da densidade eletrônica, também conhecida como densidade de probabilidade, $n(\mathbf{r})$, ser utilizada como variável chave na abordagem do problema quântico de muitos corpos foi demonstrada em 1964 por P. Hohenberg e W. Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964). A obtenção da energia de um estado fundamental E_0 pode ser realizada através da densidade eletrônica (VIEIRA; CAPELLE, 2006) de maneira exata. O teorema de Hohenberg-Kohn afirma que o potencial externo é um funcional único da densidade $n(\mathbf{r})$ diferindo-se apenas por uma constante aditiva (DUARTE, 2001). A equação (2.4) pode ser reescrita como:

$$\hat{H} = \hat{E}_K + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}}, \quad (2.5)$$

com \hat{E}_K sendo o termo correspondente à energia cinética, \hat{U}_{ee} descrevendo a interação elétron-elétron e \hat{V}_{ext} caracterizando a energia associada ao potencial externo ao qual o sistema eletrônico é submetido.

O teorema de Hohenberg-Kohn pode ser demonstrado a partir da proposição de dois potenciais \hat{V}_{ext} e \hat{V}'_{ext} que forneçam a mesma densidade $n(\mathbf{r})$ no estado fundamental.

Dessa forma, considere dois Hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' descritos por esses dois potenciais. Ao relacioná-los a duas funções de onda Ψ e Ψ' , temos:

$$\begin{aligned}\langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle &= E'_0 < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ E'_0 &< \langle \Psi | \hat{H} - \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}'_{\text{ext}} | \Psi \rangle \\ E'_0 &< E_0 - \int n(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d^3r,\end{aligned}\tag{2.6}$$

utilizando a seguinte relação:

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle &= \int \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \\ &= \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r.\end{aligned}\tag{2.7}$$

Com os sinais de desigualdade sendo gerados pelo princípio variacional. Da mesma maneira, obtemos a expressão:

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= E_0 < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}} | \Psi' \rangle \\ E_0 &< E'_0 + \int n(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d^3r.\end{aligned}\tag{2.8}$$

Ao somar as inequações (2.6) e (2.8), temos

$$\begin{aligned}E'_0 + E_0 &< E_0 - \int n(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d^3r + E'_0 + \int n(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d^3r \\ E'_0 + E_0 &< E_0 + E'_0.\end{aligned}\tag{2.9}$$

Ao impormos que uma mesma densidade $n(\mathbf{r})$, diferidas por mais de um fator constante, seja obtida pelos potenciais $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ e $v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ uma contradição é obtida. Dessa forma, o teorema de Hohenberg-Kohn expressa que a densidade $n(\mathbf{r})$ está vinculada diretamente ao potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, que, por sua vez, especifica completamente o sistema.

Apesar de ser possível usar a densidade eletrônica no lugar da função de onda de muitos corpos, não havia, ainda, uma maneira de se impletar o seu formalismo. Por conta disso, em 1965 (KOHN; SHAM, 1965), W. Kohn e L. J. Sham propuseram o uso de uma equação de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo em que todos os efeitos da interação estejam incluídos como maneira de contornar a resolução da equação de Schrödinger de muitos corpos interagentes. A próxima subseção tratará de mostrar como esse formalismo pode ser implementado.

2.1.3 Equações de Kohn-Sham

Ao considerar um sistema não interagente (NI) submetido a um potencial efetivo, a respectiva equação de Schrödinger, em unidades atômica, será:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{eff},\sigma}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k\sigma}^{\text{NI}} \psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r}),\tag{2.10}$$

em que a densidade eletrônica é:

$$n^{\text{NI}}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\sigma} n_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

$f_{k\sigma}$ representa o número de ocupação do orbital $k\sigma$, que, segundo o princípio de exclusão de Pauli, pode ter um número de preenchimento não-inteiro de $0 \leq f_{k\sigma} \leq 1$, com as orientações de spin $\{\uparrow, \downarrow\}$.

Considerando agora um sistema eletrônico interagente, a equação da energia total pode ser reescrita como:

$$E[n] = E_{\text{K}}[n] + U_{ee}[n] + V_{\text{ext}}[n], \quad (2.12)$$

$$E[n] = E_{\text{K,NI}}[n] + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{X}}[n] + (E_{\text{K}}[n] - E_{\text{K,NI}}[n] + U_{ee}[n] - E_{\text{H}}[n] - E_{\text{X}}[n]) + V_{\text{ext}}[n], \quad (2.13)$$

$$E[n] = E_{\text{K,NI}}[n] + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{X}}[n] + E_{\text{C}}[n] + V_{\text{ext}}[n], \quad (2.14)$$

em que $E_{\text{K,NI}}[n]$ é a energia cinética de elétrons não interagentes, $E_{\text{H}}[n]$ é a energia de Hartree*, $E_{\text{X}}[n]$ é a energia de troca[†] e $E_{\text{C}}[n]$ é o termo da energia de correlação, que engloba todas as correções para as aproximações efetuadas nas energias cinética e de interação. Os termos de troca e correlação são comumente unidos em um único termo, o funcional de troca e correlação (XC):

$$E_{\text{XC}}[n] = E_{\text{X}}[n] + E_{\text{C}}[n]. \quad (2.15)$$

Para obter a distribuição da densidade do estado fundamental, uma minimização para a equação da energia total foi proposta por Kohn e Sham. Assim, ao realizar uma minimização funcional relacionada ao número total de elétrons $N = \int n(\mathbf{r}) d^3r$, obtemos que:

$$\frac{\delta (E[n] - \nu N)}{\delta n(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.16)$$

com ν sendo um multiplicador de Lagrange. De modo que:

$$\frac{\delta E_{\text{K,NI}}[n]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{H}}[n]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}) = \nu, \quad (2.17)$$

uma vez que $V_{\text{ext}}[n] = \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}) d^3r$. Já para o sistema não interagente, temos que:

$$\frac{\delta E_{\text{K,NI}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{eff},\sigma}[n](\mathbf{r}) = \nu. \quad (2.18)$$

Ao igualarmos as equações (2.17) e (2.18), obteremos a expressão para o potencial efetivo, dado por:

$$v_{\text{eff},\sigma}[n](\mathbf{r}) = v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

* A energia de Hartree é uma aproximação clássica para a energia de interação entre as partículas.

† A energia de troca não possui um análogo clássico e vem da antissimetria da função de onda, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli.

com

$$v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{H}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Rightarrow \text{Potencial de Hartree} \quad (2.20)$$

$$v_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Rightarrow \text{Potencial de troca e correlação} \quad (2.21)$$

Substituindo o potencial efetivo na equação (2.10), obtemos as **equações de Kohn-Sham**:

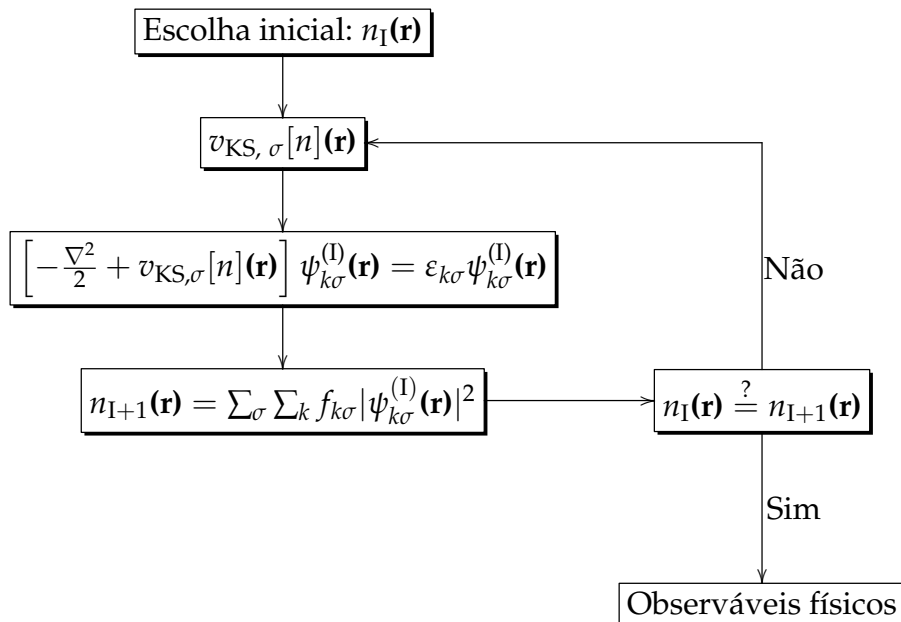
$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{KS},\sigma}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

$$v_{\text{KS},\sigma}[n](\mathbf{r}) = v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\sigma} n_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

Dessa maneira, a partir de uma equação não interagente, é possível obter a mesma densidade do estado fundamental que seria encontrada se a equação de Schrödinger fosse resolvida para o sistema interagente. A figura 2.1 exemplifica a equivalência entre um sistema considerando as equações de Schrödinger e um sistema considerando o formalismo Kohn-Sham (KS) da DFT.

As equações de Kohn-Sham são solucionadas através de um ciclo autoconsistente, conforme apresentado a seguir:



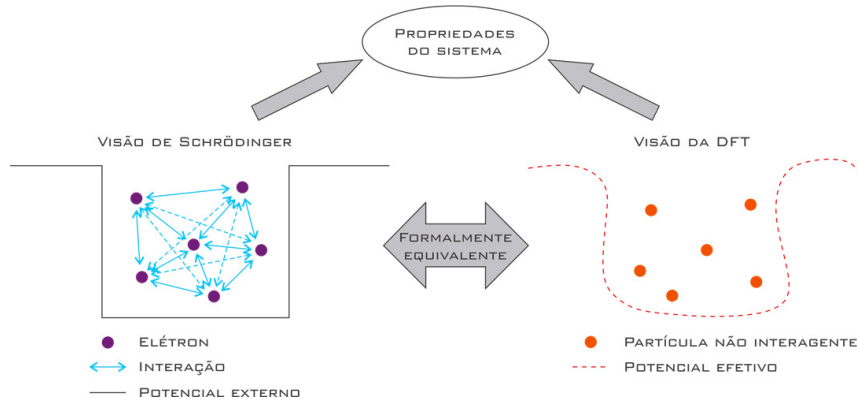


Figura 2.1 – Figura esquemática demonstrando a equivalência do cálculo das propriedades calculadas via equação de Schrödinger com o formalismo menos complexo de KS da DFT. Retirado da referência (QUERNE; VIEIRA, 2019).

A DFT, em princípio, é exata, no entanto, como o potencial de troca e correlação (XC) engloba todos os efeitos de cinético e de interação, sendo assim, seu valor exato é desconhecido. Diante desse cenário, a DFT necessita de boas aproximações para esse funcional. É possível citar 3 dos funcionais XC utilizados, sendo eles: *i*) a Aproximação da Densidade Local; *ii*) a Aproximação Generalizada de Gradientes e; *iii*) os Funcionais Híbridos; que serão discutidos nas próximas subseções.

2.1.4 Aproximação da densidade local

Ao longo do desenvolvimento da DFT, várias aproximações para o funcional XC foram elaboradas. Em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964) Hohenberg e Kohn propuseram a aproximação que seria considerada uma das mais simples e utilizadas, a *Aproximação da Densidade Local* (LDA). De modo geral, temos que

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{XC}^{Hom}[n] \Big|_{n \rightarrow n(\mathbf{r})} d^3r, \quad (2.25)$$

em que $\epsilon_{XC}^{Hom}[n]$ representa a energia de troca e correlação por volume de um sistema homogêneo com densidade n . A figura 2.2 apresenta uma forma esquemática da LDA, no qual um sistema heterogêneo é tratado como a soma de vários sistemas homogêneos infinitesimais, em que cada um possui uma densidade uniforme n . Sendo assim, a energia $E_{XC}[n]$ do sistema heterogêneo é aproximada localmente utilizando a densidade de energia de troca e correlação de sistemas homogêneos, $\epsilon_{XC}^{Hom}[n]$.

Aproximação da Densidade Local - LDA

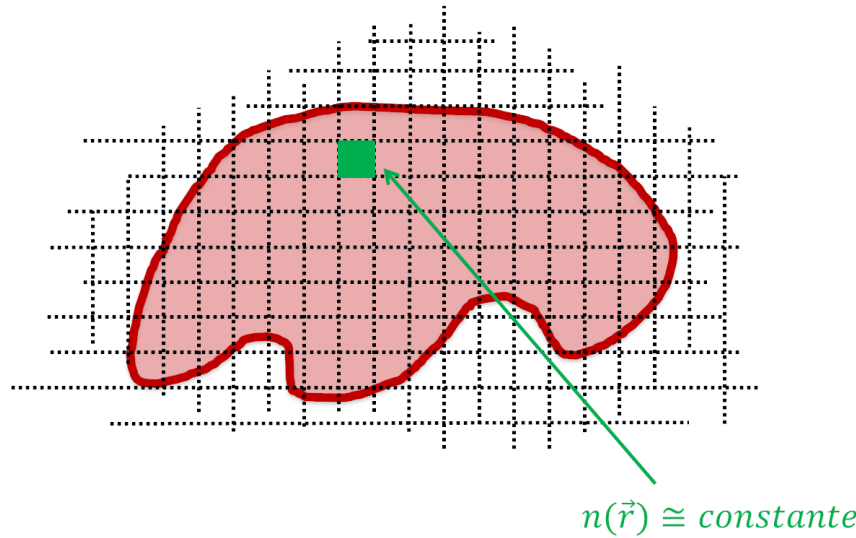


Figura 2.2 – Aproximação da densidade local representada esquematicamente.

Embora essa aproximação tenha alcançado um grande sucesso, é conhecido que há algumas limitações na descrição de certos vínculos exatos, como a transição entre sistemas fracamente e fortemente interativos (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2012) e a constância dos autovalores KS frente a cargas fracionárias (VIEIRA; CAPELLE, 2010b). O erro de auto-interação (SIE) (PERDEW; ZUNGER, 1981; LUNDIN; ERIKSSON, 2001; VIEIRA; CAPELLE, 2010a; PERDEW et al., 2015; BENTO; VIEIRA, 2016), é um problema típico da LDA que ocorre quando a aproximação é aplicada a sistemas com apenas um elétron ($N = 1$), levando a resultados incorretos para o cálculo de densidades e energias. O SIE ocorre porque a LDA considera a interação entre elétrons mesmo em sistemas com $N = 1$. Por esse motivo, surgiram as chamadas *correções de auto-interação* (SIC) (PERDEW et al., 2015) com o objetivo de tornarem funcionais como a LDA exatos quando aplicadas a sistemas com apenas $N = 1$. É importante ressaltar que o objetivo da DFT não é abordar problemas com apenas $N = 1$, uma vez que esses sistemas geralmente possuem soluções analíticas exatas. No entanto, sabe-se que o SIE de funcionais como a LDA é propagado para sistemas com $N > 1$, introduzindo o chamado N-SIE (MORI-SÁNCHEZ; COHEN; YANG, 2006).

2.1.5 Aproximação generalizada de gradientes

Ao contrário da LDA, a *Aproximação Generalizada de Gradientes* (GGA) é um funcional semi-local, uma vez que não depende somente da densidade local e necessita também de seu gradiente de densidade, o que, para sistemas não homogêneos pode se tornar muito relevante. Esquematicamente, temos

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int \epsilon_{XC}^{\text{Hom}}[n, \nabla n] \Big|_{n \rightarrow n(\mathbf{r})} d^3r. \quad (2.26)$$

Pela possibilidade de se implementar os gradientes de densidade de diversas maneiras, vários funcionais GGA diferentes podem ser encontrados na literatura, dentre eles os 2 mais famosos sendo o Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e Perdew-Wang (PW91) (PERDEW; WANG, 1992; PERDEW; WANG, 2018).

2.1.6 Funcionais híbridos

Os funcionais de troca e correlação híbridos, por sua vez, incorporam parte do termo de troca exato advindo do método de Hartree-Fock com o termo de troca e correlação advindo de outros métodos, sendo eles empíricos ou de funcionais *ab initio* como a LDA e a GGA.

Essa classe de funcional de troca e correlação foi primeiramente proposta por Becke (1993a) e seu sucesso vem pelo fato da hibridização com o termo de Hartree-Fock apresentar melhores resultados para propriedades moleculares como o comprimento de ligação e frequências de vibração, que não são bem descritas por funcionais *ab initio* (PERDEW; ERNZERHOF; BURKE, 1996). Entre os seus funcionais mais famosos encontradas na literatura, encontram-se o B3LYP, que combina o termo de troca de 3 parâmetros de Becke (BECKE, 1993b) e a correlação de Lee-Yang-Parr (LEE; YANG; PARR, 1988); e o funcional proposto por Heyd, Scuseria e Ernzerhof HSE06 (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003; HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2006).

2.2 Método do projetor de ondas aumentadas

O método do *Projetor de Ondas Aumentadas* (PAW) foi desenvolvido por Blöchl em 1994 (BLÖCHL, 1994a) para resolver o problema que as ondas planas têm para descrever o comportamento rápido das oscilações da função de onda perto do núcleo (PETERSEN; PETRILLI, 2011). Para descrever este comportamento corretamente, é necessário um grande número de ondas planas. Os elétrons do núcleo são tratados dentro do método PAW pela aproximação do caroço congelado (BLÖCHL, 1995). A descrição dos elétrons não envolvidos em ligações químicas é dada pelas funções de onda dos átomos isolados, essas funções de onda são definidas de forma que não interfiram nas funções de onda dos elétrons da camada de valência.

3 Um estudo *ab initio* dos monocalcogenetos bidimensionais dos grupos III-V

Esta tese de doutorado é centrada na investigação teórica dos monocalcogenetos e está organizada em três capítulos independentes de resultados (capítulos 3, 4 e 5). Cada um destes capítulos corresponde a uma comunicação (artigo) independente destinada à comunidade científica. Portanto, para uma apresentação mais clara, explicitaremos em cada capítulo de resultados a motivação para a pesquisa e os principais resultados obtidos. Além disso, detalharemos os parâmetros computacionais específicos utilizados em cada estudo, uma vez que variaram ligeiramente. Por fim, concluiremos com uma análise abrangente dos resultados.

3.1 Motivação e resumo

[Novoselov et al. \(2004\)](#) conseguiram isolar uma única camada de grafite, chamada de grafeno, em que átomos de carbono são ligados em uma rede hexagonal em formato de favo de mel ([KHAN et al., 2020](#)). As propriedades desse material incluem ser o material mais resistente já medido ([LEE et al., 2008](#)) e uma alta condutividade térmica ([BALANDIN et al., 2008](#)). Entretanto, devido ao caráter intrinsecamente condutor do grafeno, é difícil induzir um comportamento semicondutor controlável e reproduzível, de modo a viabilizar o uso do grafeno em estudos/aplicações optoeletrônicas e/ou de spintrônica ([DAS et al., 2015](#)).

A busca por novos materiais bidimensionais (2D) ganhou destaque por estudos sobre materiais como o siliceno ([KARA et al., 2012](#)); dicalcogeneto de metais de transição (TMD), a exemplo do MoS₂ ([KHAN et al., 2020](#); [MISHRA; MISHRA; VERMA, 2016](#)); e BN hexagonal ([WANG et al., 2017](#)) devido às suas propriedades inusitadas, mas diferentes das já medidas no grafeno, como a alta mobilidade dos portadores de carga ([MIR; YADAV; SINGH, 2020](#)) e a flexibilidade química ([HU et al., 2019](#)). Diante de diversas novas propriedades intrigantes, os materiais 2D passaram a alvo de possíveis aplicações em diversas áreas, por exemplo, dispositivos fotovoltaicos ([DAS et al., 2019](#)) ou eletrocatalise ([TAO et al., 2017](#)).

Os monocalcogenetos (MQ) 2D surgiram nesse cenário de busca por novos materiais 2D, entretanto eles foram pouco explorados até o momento. Esses materiais consistem em redes periódicas 2D onde as células unitárias possuem um elemento dos grupos III, IV ou V associado a um calcogênio. Compostos MQ do grupo III ($M = \text{Ga e In}$; $Q = \text{S, Se e Te}$) já foram sintetizados experimentalmente ([CHANG et al.,](#)

2018; LEI et al., 2013; XU et al., 2016). Os MQ do grupo IV ($M = \text{Ge}$ e Sn ; $Q = \text{S}$, Se e Te) também já foram sintetizados (VAUGHN et al., 2010; LI et al., 2013; CHANG; PARKIN, 2020). Entretanto, um estudo amplo, considerando as propriedades estruturais e eletrônicas ainda não existe e o objetivo deste trabalho é preencher esta ausência de informações na literatura sobre as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas dos monocalcogenetos.

Por meio de simulações *ab initio* da teoria do funcional da densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) estudamos a estabilidade, as propriedades estruturais, e as propriedades eletrônicas de monocamadas de MQ 2D em que $M = \text{Al}$, Ga , In , Si , Ge , Sn , P , As e Sb ; e $Q = \text{S}$, Se e Te ; em 11 diferentes grupos espaciais, ou seja, $Aem2$, $C2/m$, $P\bar{1}$, $P2_1/c$, $P\bar{3}m1 \alpha$, $P\bar{3}m1 \beta$, $P4/nmm$, $P\bar{6}m2$, $Pbcm$, $Pm\bar{m}n$ e $Pmn2_1$ que foram encontradas na literatura e em repositórios de materiais 2D (ZHANG et al., 2016; ÖZDAMAR et al., 2018; ZHOU et al., 2019; TALIRZ et al., 2020), totalizando 297 compostos. Os compostos do grupo III possuem o grupo espacial $P\bar{6}m2$ como os de mais baixa energia, para o grupo IV todos os compostos de mais baixa energia são do grupo espacial $P\bar{3}m1 \alpha$, com exceção do já sintetizado SnS (CHANG; PARKIN, 2020) que faz parte do grupo espacial $Pmn2_1$, enquanto que os compostos PS , PSe , AsS e AsSe do grupo V tem como grupo espacial de mais baixa energia o $P2_1/c$ e, para os demais do grupo V, o grupo espacial de mais baixa energia é o $P\bar{1}$.

Ao analisarmos a estabilidade desses materiais, foi constatado que todos os compostos de mais baixa energia do grupo III e IV são estáveis de acordo com a dispersão de fônons, entretanto para o grupo V somente as estruturas do grupo espacial $P2_1/c$ e o composto PTe do grupo espacial $P\bar{1}$ são estáveis. Uma possível deficiência do funcional PBEsol em descrever compostos ortorrômbicos foi encontrada devido a dificuldade de reproduzir a anisotropia estrutural (b/a , onde a e b são os parâmetros de rede planares) já relatada na literatura, encontramos anisotropia de $b/a = 1,01$, enquanto Gomes e Carvalho (2015) relatou anisotropia de $b/a = 1,04$. Através de cálculos HSE06/DFT obtivemos que as estruturas do grupo III possuem *band gaps* indiretos em uma faixa de 2,24 a 3,32 eV, o grupo IV apresenta os elementos baseados em Si como metálicos, enquanto os demais apresentam *band gaps* indiretos em uma faixa de 0,83 a 1,91 eV com o composto SnS sendo o único com *band gap* superior a 1 eV, já os compostos do grupo tem os compostos do grupo espacial $P\bar{1}$ sendo metálicos ou com *band gaps* inferiores a 0,08 eV, enquanto os demais possuem *band gaps* indiretos na faixa de 1,73 a 2,84 eV.

Ao aplicarmos a regra de Anderson no alinhamento de banda foram encontradas 98 heterojunções do tipo II. A eficiência de conversão energética (PCE) foi calculada para todas as heterojunções do tipo II, das quais 13 possuem PCE superior a 15 %, sendo consideradas promissoras para aplicações fotovoltaicas.

3.1.1 Parâmetros computacionais

Nossos resultados foram gerados com simulações *ab initio* baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT). Esta metodologia tem uma grande transferibilidade, o que é ideal para explorar novos materiais (LEJAEGHERE et al., 2016; SAAL et al., 2013). Para realizar os cálculos da DFT com polarização de spin (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), realizamos as otimizações de geometria com o funcional de troca e correlação (XC) parametrizado por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) com uma modificação adequada para sólidos denominada PBEsol (PERDEW et al., 2008). No entanto, simulamos todas as propriedades eletrônicas com o XC HSE06 (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003; KRUKAU et al., 2006), que é mais preciso para este propósito devido aos seus menores erros de auto-interação (JANESKO; HENDERSON; SCUSERIA, 2009). Realizamos testes de convergência demonstrando concordância entre os parâmetros de rede calculados com os XC PBEsol e HSE06. Assim, nosso procedimento diminui o custo computacional das otimizações de geometria sem perda de precisão. Esses testes estão disponíveis no Apêndice A.

O método do projetor de ondas aumentadas (PAW) (BLÖCHL, 1994b), conforme implementado no *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) (KRESSE; HAFNER, 1993; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996), foi usado para resolver as equações de Kohn-Sham (KS). Considerando um critério de convergência de 1×10^{-6} eV para a energia total no ciclo KS autoconsistente e obtendo o volume de equilíbrio após as forças atômicas em cada átomo serem menores que $0,01 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$ através da minimização do tensor de tensão e como energia de corte consideramos $2 \times$ a maior energia de corte recomendada pelos projetores PAW (ENMAX_{max}). No entanto, para calcular as propriedades eletrônicas, os orbitais KS foram expandidos em uma base de onda plana definida com uma energia de corte de apenas $1,125 \times \text{ENMAX}_{max}$. Este procedimento é adequado devido à convergência mais lenta do tensor de tensão com ENMAX_{max} .

Além disso, uma distância de vácuo vertical de 15 Å está presente entre as imagens periódicas para evitar interações espúrias. Um comprimento de $R_k = 35 \text{ Å}$ define a amostragem do espaço recíproco, definindo de forma automática uma rede de pontos- k centrada no ponto de alta simetria Γ , correspondendo a um grid de pontos- k de $10 \times 10 \times 1$ para o composto SiS quando otimizado no grupo espacial $P\bar{3}m1 \alpha$. Os outros grids de pontos- k estão disponíveis no Apêndice A.

As estruturas de bandas de fônons foram calculadas considerando a abordagem de supercélula usando o código Phonopy (TOGO; TANAKA, 2015). O critério de convergência foi então definido como 1×10^{-8} eV enquanto o tamanho da supercélula variou de $2 \times 2 \times 1$ a $4 \times 4 \times 1$ dependendo da estrutura com um deslocamento de $0,01 \text{ Å}$. Aumentamos o tamanho das supercélulas gradativamente quando frequências imaginárias ocorriam nas simulações.

3.2 Resultados e discussões

3.2.1 Geometrias iniciais

Os 11 grupos espaciais escolhidos para esse estudo são mostrados junto dos 27 compostos MQ baseados em elementos do grupo III, IV e V ($M = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb}$) e os calcogênios ($Q = \text{S, Se, Te}$) na Figura 3.1.

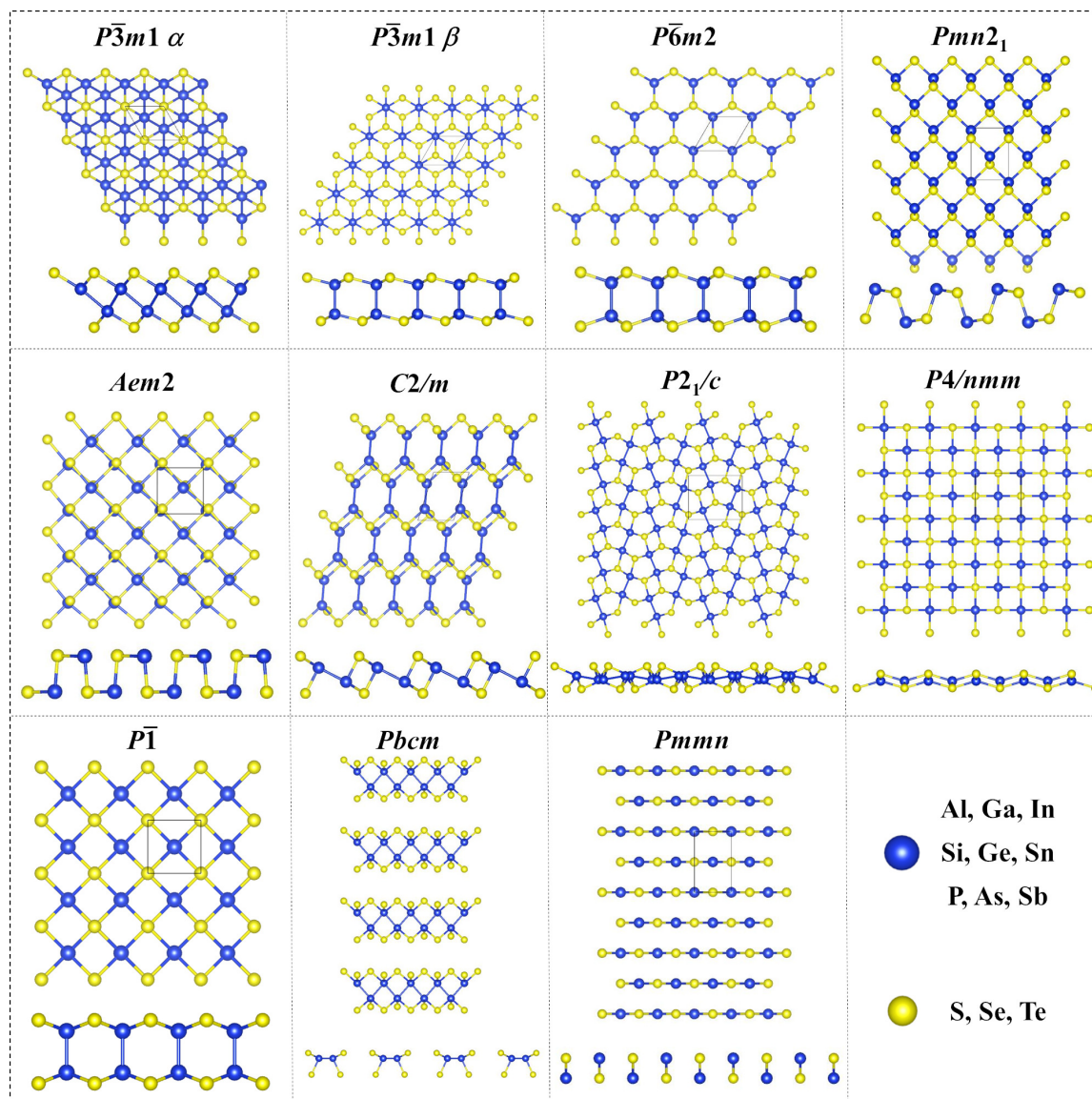


Figura 3.1 – Representação bola e vareta dos grupos espaciais e seus elementos. A cor azul representa os elementos dos grupos III-V e a cor amarela representa os calcogênios.

Depois de uma extensa pesquisa na literatura e em bases de dados encontramos 11 diferentes grupos espaciais mostrados na Figura 3.1. É possível separar essas estruturas em 5 grupos diferentes: hexagonais, ortorrômbricas, tetragonais, triclínicas e monoclinicas. As estruturas hexagonais são $P\bar{3}m1 \alpha$ (ZHANG et al., 2016), $P\bar{3}m1 \beta$

(ÖZDAMAR et al., 2018) e $P\bar{6}m2$ (ÖZDAMAR et al., 2018). As estruturas ortorrômbicas são a $Pmn2_1$, $P2_1/c$, $P4/nmm$, $Pbcm$, $Pmnn$, essas estruturas foram encontradas nos Materiais 2D Enciclopédia (2DMatPedia) (ZHOU et al., 2019). A estrutura tetragonal consiste em $P\bar{1}$, encontrada na 2DMatPedia (ZHOU et al., 2019). Nossas estruturas triclinicas são $Aem2$ e $C2/m$ e também foram encontradas no 2DMatPedia. Embora $C2/m$ seja uma estrutura triclinica, encontramos uma variante monoclinica para os compostos In no banco de dados da Materials Cloud (TALIRZ et al., 2020).

3.2.2 Estabilidade

3.2.2.1 Estabilidade energética

Ressaltamos novamente que os cálculos de energia foram realizados considerando o funcional XC PBESol. A energia relativa das monocamadas MQ, considerando aquelas de menor energia como o zero da função, pode ser vista na Figura 3.2.

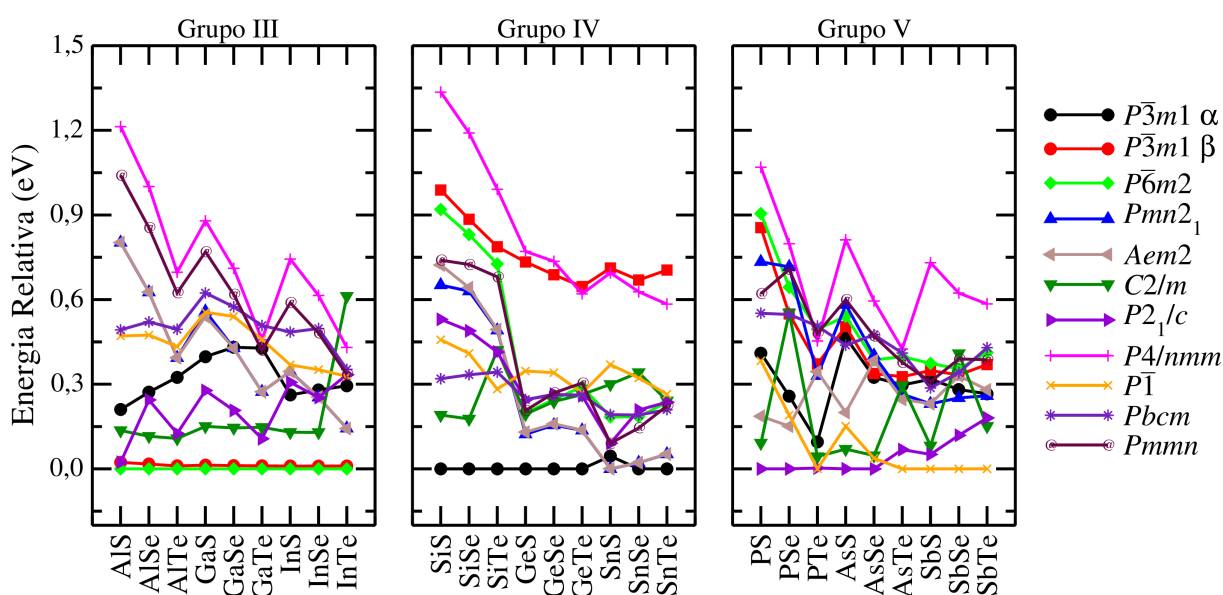


Figura 3.2 – Energia relativa calculada considerando o sistema de referência o grupo espacial de menor energia para os grupos III (esquerda), IV (centro), V (direita).

Dois grupos espaciais hexagonais competem entre as estruturas de mais baixa energia para o grupo III, sendo eles $P\bar{6}m2$ e $P\bar{3}m1 \beta$, como é possível notar na Figura 3.2. Apesar de valores de energia relativa próximos, o grupo espacial $P\bar{6}m2$ se destaca por ser a estrutura de mais baixa energia. A estrutura $P\bar{6}m2$ possui as camadas externas de calcogênio com simetria de espelho, enquanto as camadas externas de calcogênio da estrutura $P\bar{3}m1 \beta$ não possui a simetria de espelho como visto na figura Figura 3.3.

Para os MQ do grupo IV, todos os compostos com exceção de SnS possuem a estrutura $P\bar{3}m1 \alpha$ como a de mais baixa energia, enquanto que para SnS a estrutura de

mais baixa energia é a $Pmn2_1$ como visto na Figura 3.2. Apesar de ambas as estruturas competirem em serem as estruturas de mais baixa energia, ambas não possuem semelhança estrutural, com a $P\bar{3}m1$ α sendo hexagonal e $Pmn2_1$ sendo ortorrômbica, como visto na Figura 3.3. Durante os cálculos, notamos que a estrutura $Aem2$ possui valores de energia próximos aos da estrutura $Pmn2_1$. Comparações entre os parâmetros de rede de ambas as estruturas revelaram que seus parâmetros são muito próximos, sugerindo que, com diferentes critérios de convergência, elas poderiam convergir para a mesma estrutura. Mais informações sobre os parâmetros de rede de todos os compostos podem ser encontrados no Apêndice A.

Enquanto que para os grupos III e IV, uma estrutura se destacou entre as demais se tratando de energia mais baixa, para o grupo V nós temos duas estruturas que dividem a preferência energética do grupo. Para as estruturas com o menor raio atômico, com exceção de PTe, a estrutura preferida foi a $P2_1/c$ enquanto para os demais compostos a estrutura $P\bar{1}$ foi a preferida, como mostrado na Figure 3.2. Apesar de serem as estruturas preferidas do grupo V, estruturalmente ambas são diferentes, com a estrutura $P2_1/c$ sendo ortorrômbica e $P\bar{1}$ sendo tetragonal, como a Figura 3.3 mostra.

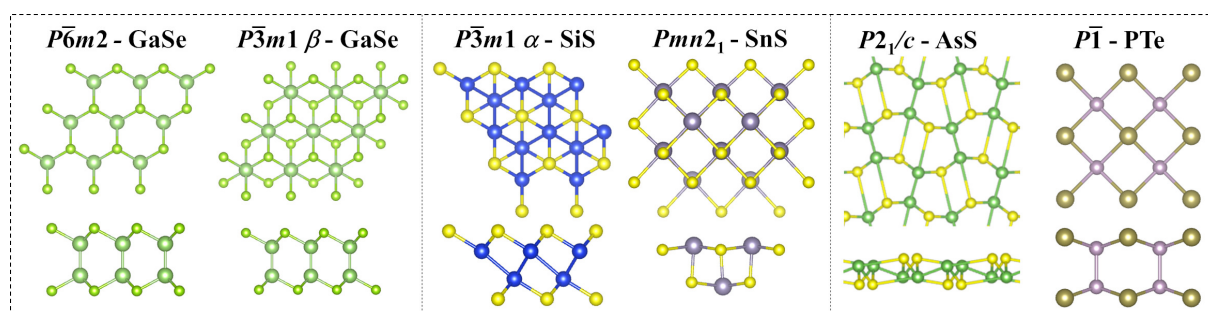


Figura 3.3 – As duas estruturas de mais baixa energia dos grupos III (esquerda), IV (centro) e V (direita).

Somente as estruturas de mais baixa energia serão consideradas para as demais propriedades estudadas nesse trabalho.

3.2.2.2 Estabilidade vibracional

Após separarmos somente as estruturas de mais baixa energia, cálculos de fônon foram realizados para averiguar se as estruturas são estáveis ou não. A Figura 3.4 mostra as dispersões de fônon para uma amostra de compostos dos grupos III-V, na qual os grupos III e IV são em sua totalidade estáveis, uma vez que não apresenta frequências imaginárias (não reais), embora SnS apresente frequência imaginária, ela é considerada estável segundo o critério adotado por Seixas (2020) de que $(|\omega| \leq 0,30 \text{ THz})$. Para o grupo V, as estruturas $P2_1/c$ são estáveis, enquanto que as estruturas $P\bar{1}$ são instáveis em sua forma independente, com exceção do composto PTe que se enquadra no mesmo

critério explicado para SnS, entretanto esses compostos podem ser estabilizados quando sintetizados em um substrato (BANIK et al., 2019).

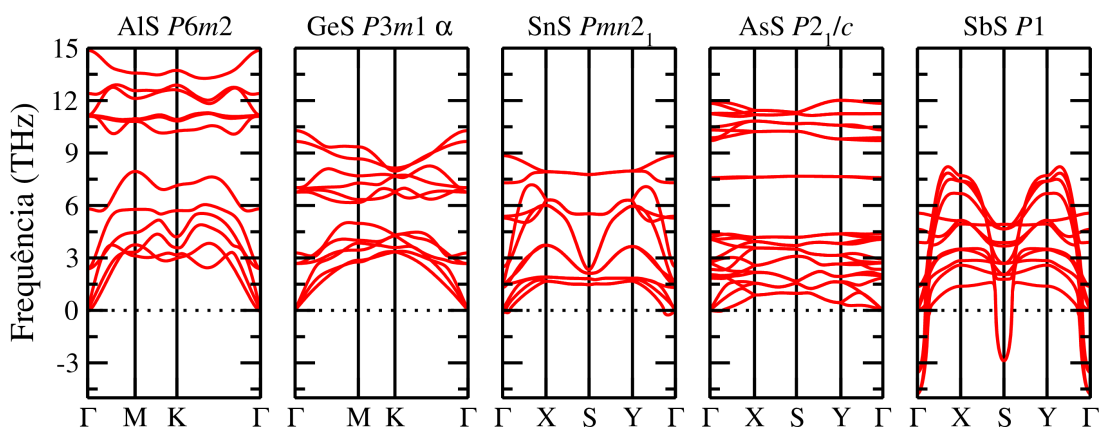


Figura 3.4 – Estrutura de banda de fônons calculada para AlS do grupo III; GeS e SnS do grupo IV; e AsS e SbS do grupo V.

A célula primitiva das estruturas $P\bar{6}m2$ possuem 4 átomos, por essa razão há 12 ramos de fônons, sendo 3 acústicos e 9 ópticos, como mostrado na Figura 3.5 para os monocalcogenetos do grupo III.

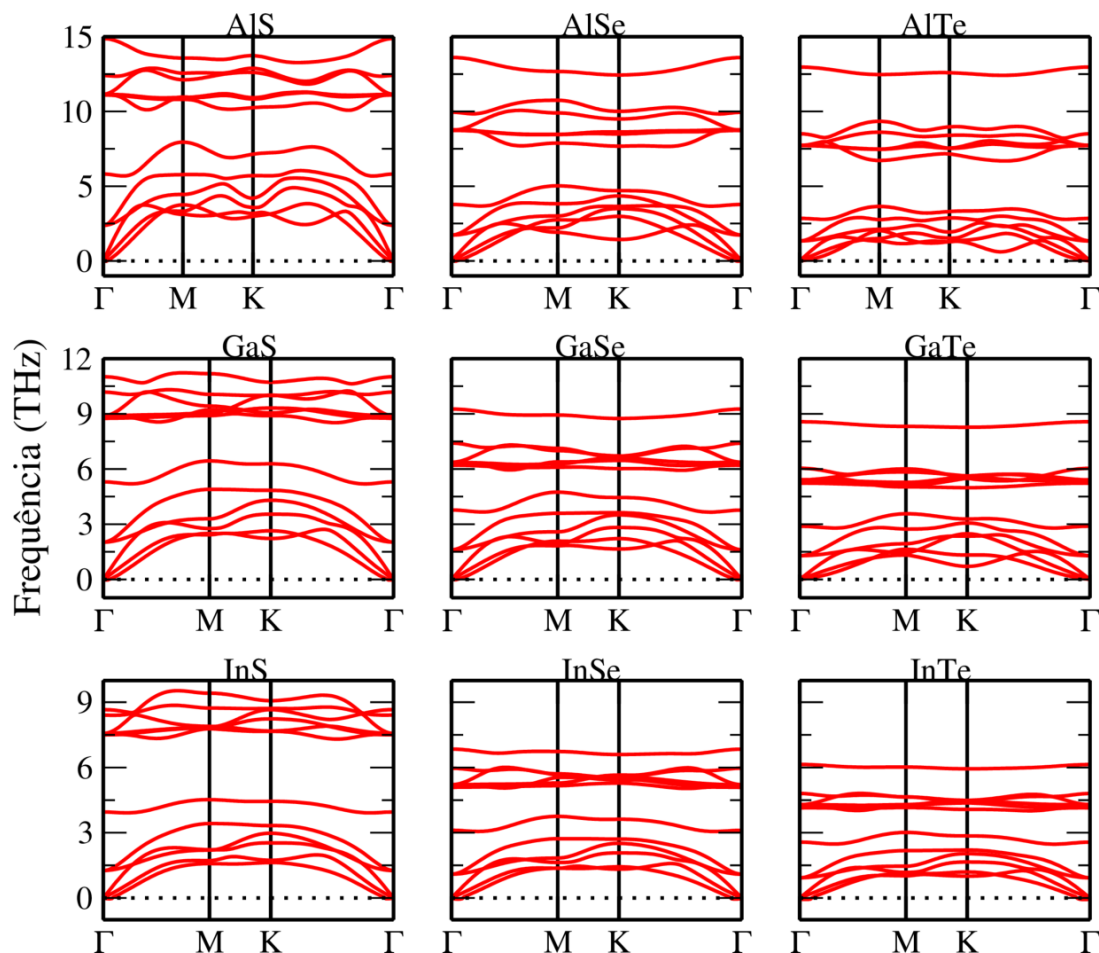


Figura 3.5 – Estrutura de banda de fônons calculada para todos os compostos MQ do grupo III.

Assim como no grupo espacial $P\bar{6}m2$, as células primitivas das estruturas $P\bar{3}m1$ e $Pmn2_1$ (SnS) possuem 4 átomos, assim sendo, os monocalcogenetos do grupo IV possuem 3 ramos acústicos e 9 ramos ópticos como mostra a Figura 3.6.

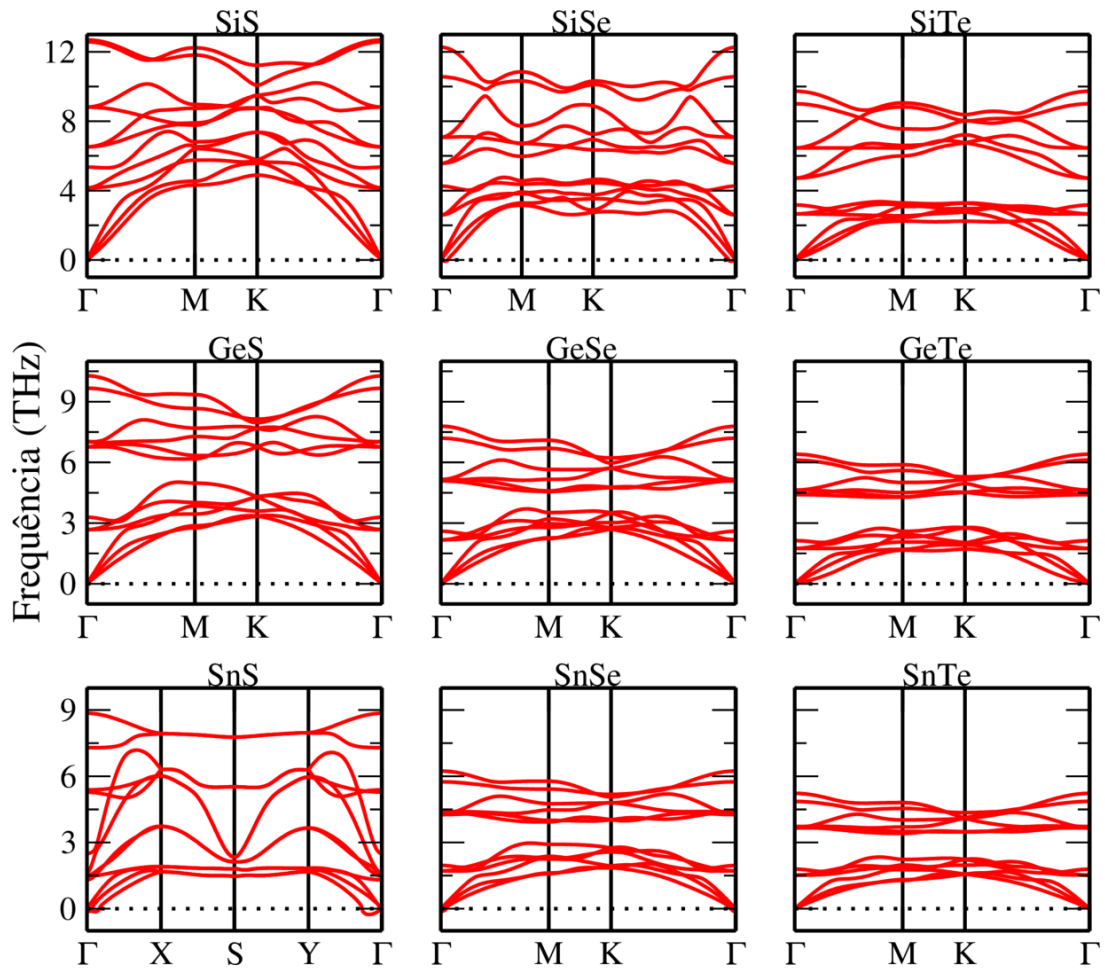


Figura 3.6 – Estrutura de banda de fônon calculada para todos os compostos MQ do grupo IV.

As estruturas $P2_1/c$ possuem 8 átomos em sua célula primitiva, portanto, os elementos PS, PSe, AsS e AsSe apresentam 3 ramos acústicos e 21 ramos ópticos, enquanto que os monocalcogenetos pertencentes ao grupo espacial $P\bar{1}$, ou seja, PTe, AsTe, InS, InSe e InTe, possuem 4 átomos na célula primitiva, com 3 ramos acústicos e 9 ramos ópticos, como visto na Figura 3.7.

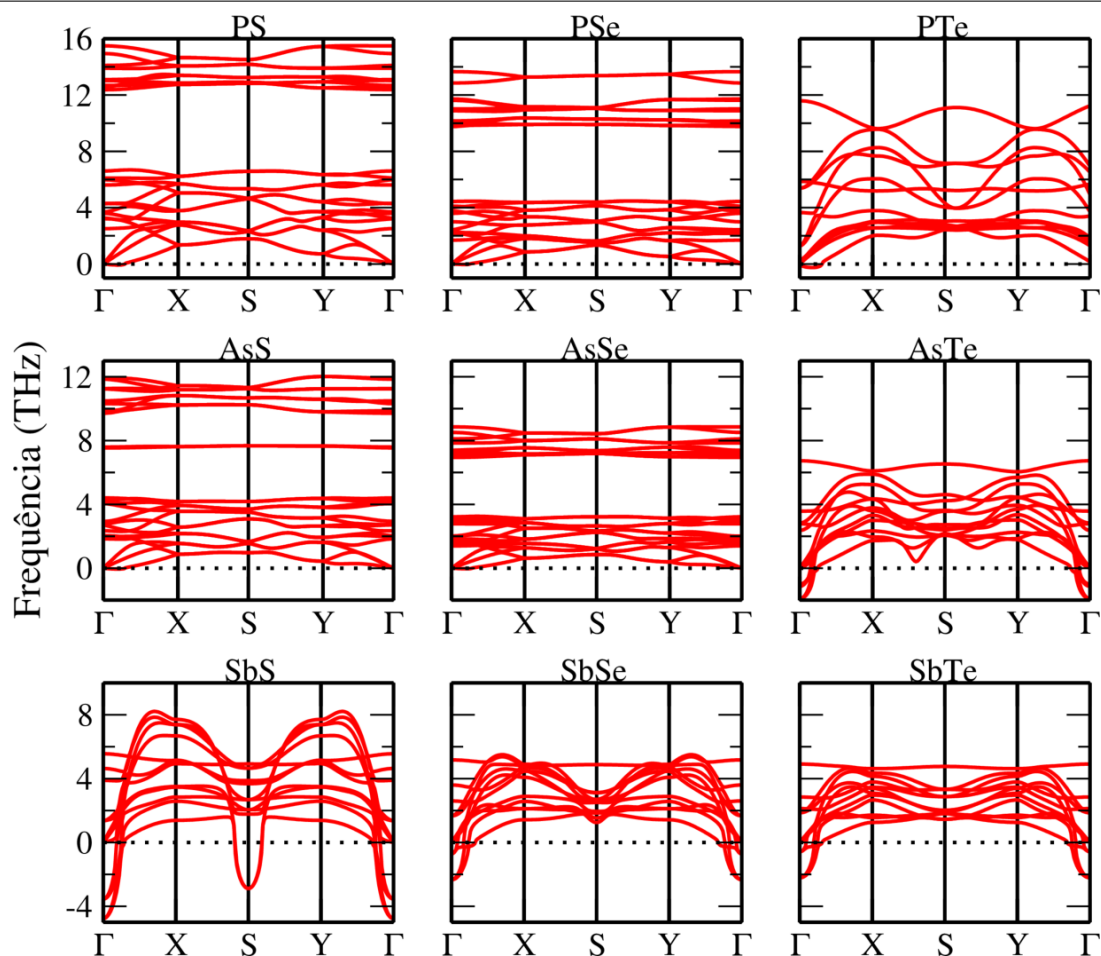


Figura 3.7 – Estrutura de banda de fônon calculada para todos os compostos MQ do grupo V.

3.2.3 Propriedades estruturais

Os materiais do grupo III já foram reportados na literatura por [Demirci et al. \(2017\)](#) no mesmo grupo espacial que os obtidos nesse estudo como os de menor energia. Para os compostos do grupo IV, [Gomes e Carvalho \(2015\)](#), [Sa, Sun e Wu \(2016\)](#), [Zhang et al. \(2016\)](#) e [Lima, Besse e Silva \(2020a\)](#) reportaram alguns dos materiais obtidos como os de menor energia. Entretanto, não foi possível encontrar na literatura estudos com os materiais de menor energia pertencentes ao grupo V para comparação com nossos resultados.

A Tabela 3.1 mostra os parâmetros estruturais obtidos nesse estudo e dos reportados na literatura, em parênteses, para comparação. Nos materiais do grupo III, para os compostos baseados em Al encontramos uma diferença variando entre 0,84 e 1,59 %, já para os compostos baseados em Ga a diferença entre os valores encontrados nesse estudo com os reportados na literatura varia de 1,65 para 1,94 %, enquanto que para os compostos baseados em In, encontramos variações de 2,54 a 2,73 %. O que mostra que os nossos valores de parâmetros de rede para o grupo III estão de acordo com os

encontrados na literatura apesar de o erro médio subir mediante ao aumento do raio atômico do elemento do grupo III (Al→Ga→In).

Para os materiais do grupo IV, os compostos baseados em Si apresentam variações entre os resultados calculados e os reportados de 1,38 a 3,76 %, enquanto que a variação encontrada para os compostos baseados em Ge está entre 1,57 a 1,72 %. Para os compostos baseados em Sn, obtivemos uma diferença de 0,70 % para o composto do grupo espacial $P\bar{3}m1$ α e 0,74/3,54 % para a_0/b_0 , respectivamente, do composto pertencente ao grupo espacial $Pmn2_1$. Esses resultados indicam uma provável deficiência do funcional PBESol para simular estruturas ortorrômbicas, uma vez que a estrutura calculada resulta numa anisotropia de 1,01 devido aos valores próximos de a_0 e b_0 enquanto que a mesma reportada na literatura possui uma anisotropia maior entre os seus parâmetros de rede (1,04).

No escopo geral desta tese, esta deficiência do funcional PBESol para descrever as propriedades estruturais de algumas estruturas motivou um ajuste na metodologia, mais especificamente, na escolha do funcional de troca e correlação.

Tabela 3.1 – Parâmetros estruturais para alguns compostos MQ de mais baixa energia dos grupos III e IV e, em parênteses, os seus valores reportados na literatura. O parâmetro b_0 foi omitido para os materiais hexagonais, uma vez que nessas casos é igual ao parâmetro a_0 .

MQ	Fase	a_0 (Å)	b_0 (Å)
AlS (DEMIRCI et al., 2017)	$P\bar{6}m2$	3,54 (3,57)	
AlSe (DEMIRCI et al., 2017)	$P\bar{6}m2$	3,72 (3,78)	
AlTe (DEMIRCI et al., 2017)	$P\bar{6}m2$	4,05 (4,11)	
GaS (DEMIRCI et al., 2017)	$P\bar{6}m2$	3,58 (3,64)	
GaSe (DEMIRCI et al., 2017)	$P\bar{6}m2$	3,75 (3,82)	
GaTe (DEMIRCI et al., 2017)	$P\bar{6}m2$	4,05 (4,13)	
InS (DEMIRCI et al., 2017)	$P\bar{6}m2$	3,84 (3,94)	
InSe (DEMIRCI et al., 2017)	$P\bar{6}m2$	3,99 (4,10)	
InTe (DEMIRCI et al., 2017)	$P\bar{6}m2$	4,28 (4,40)	
SiSe (SA; SUN; WU, 2016)	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,57 (3,62)	
SiTe (ZHANG et al., 2016)	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,84 (3,99)	
GeSe (SA; SUN; WU, 2016)	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,75 (3,81)	
GeTe (SA; SUN; WU, 2016)	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,99 (4,06)	
SnS (GOMES; CARVALHO, 2015)	$Pmn2_1$	4,04 (4,07)	4,09 (4,24)
SnTe (LIMA; BESSE; SILVA, 2020b)	$P\bar{3}m1 \alpha$	4,26 (4,29)	

3.2.4 Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas foram calculadas utilizando o funcional XC híbrido HSE06, uma vez que ele apresenta erro de auto-interação menor do que o funcional PBESol. Como as estruturas de banda de cada grupo espacial possuem características similares, a Figura 3.8 mostra um exemplo de estrutura de banda para o grupo III (AlS - $P\bar{6}m2$), dois do grupo IV (GeS - $P\bar{3}m1 \alpha$ e SnS - $Pmn2_1$) e dois do grupo V (AsS - $P2_1/c$ e SbS - $P\bar{1}$).

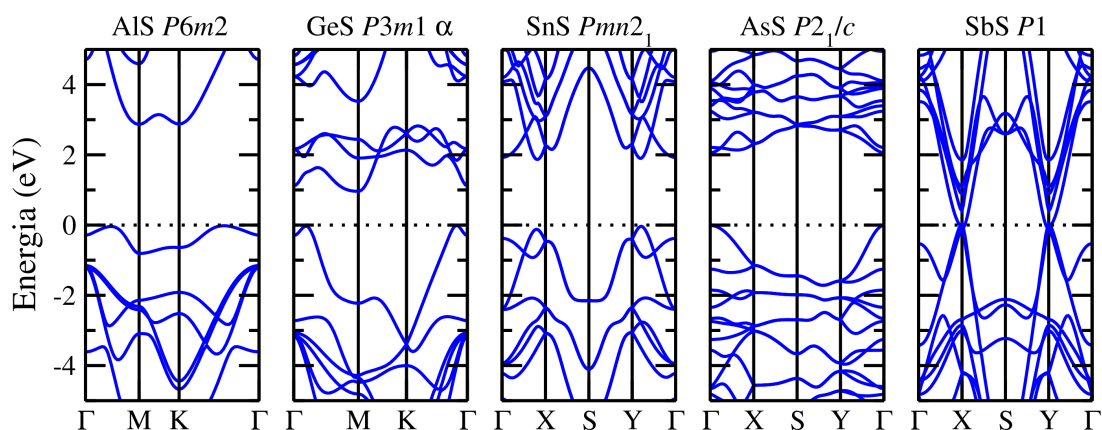


Figura 3.8 – Estrutura de banda eletrônica calculada para AlS do grupo III; GeS e SnS do grupo IV; e AsS e SbS do grupo V.

As estruturas $P\bar{6}m2$ possuem *band gaps* indiretos com variação de 2,24 a 3,32 eV, com linhas de banda semelhantes, isto é, o mínimo da banda de condução (CBM) está localizado nos pontos *M* ou *K* dependendo de cada composto por possuírem valores próximos, enquanto que o máximo da banda de condução está localizado no caminho *K*– Γ do espaço recíproco.

Além disso, como mostra a Figura 3.9, todos os monocalcogenetos do grupo III seguem a tendência de diminuição do *band gap* com a mudança do calcogênio (S→Se→Te).

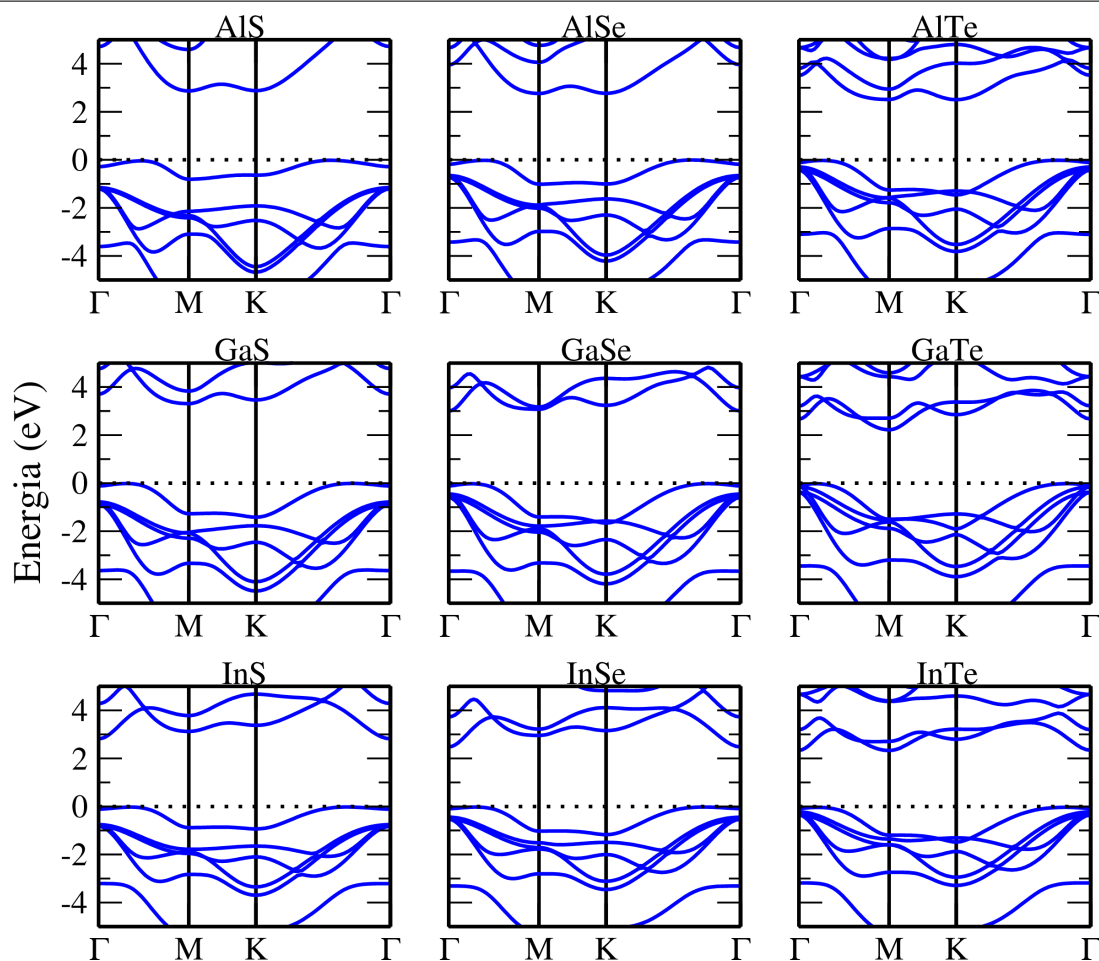


Figura 3.9 – Estrutura de banda eletrônica calculada para todos os compostos MQ do grupo III.

Os compostos do grupo espacial $P\bar{3}m1$ α possuem *band gaps* indiretos em que o CBM está localizado no ponto Γ e o VBM está localizado no caminho Γ -M e têm variações entre 0,83 a 0,97 eV, enquanto que o composto SnS do grupo espacial $Pmn2_1$ tem *band gap* indireto de 1,91 eV com o vale da banda de condução estando localizado no caminho Γ -X o topo da banda de valência localizado no caminho Y - Γ .

Na Figura 3.10 é possível ver que os elementos baseados em Si são metálicos e, portanto, possuem *band gap* igual a 0 eV e que os compostos do grupo espacial $P\bar{3}m1$ α possuem dispersão nas linhas de banda de valência de ao menos 2 eV.

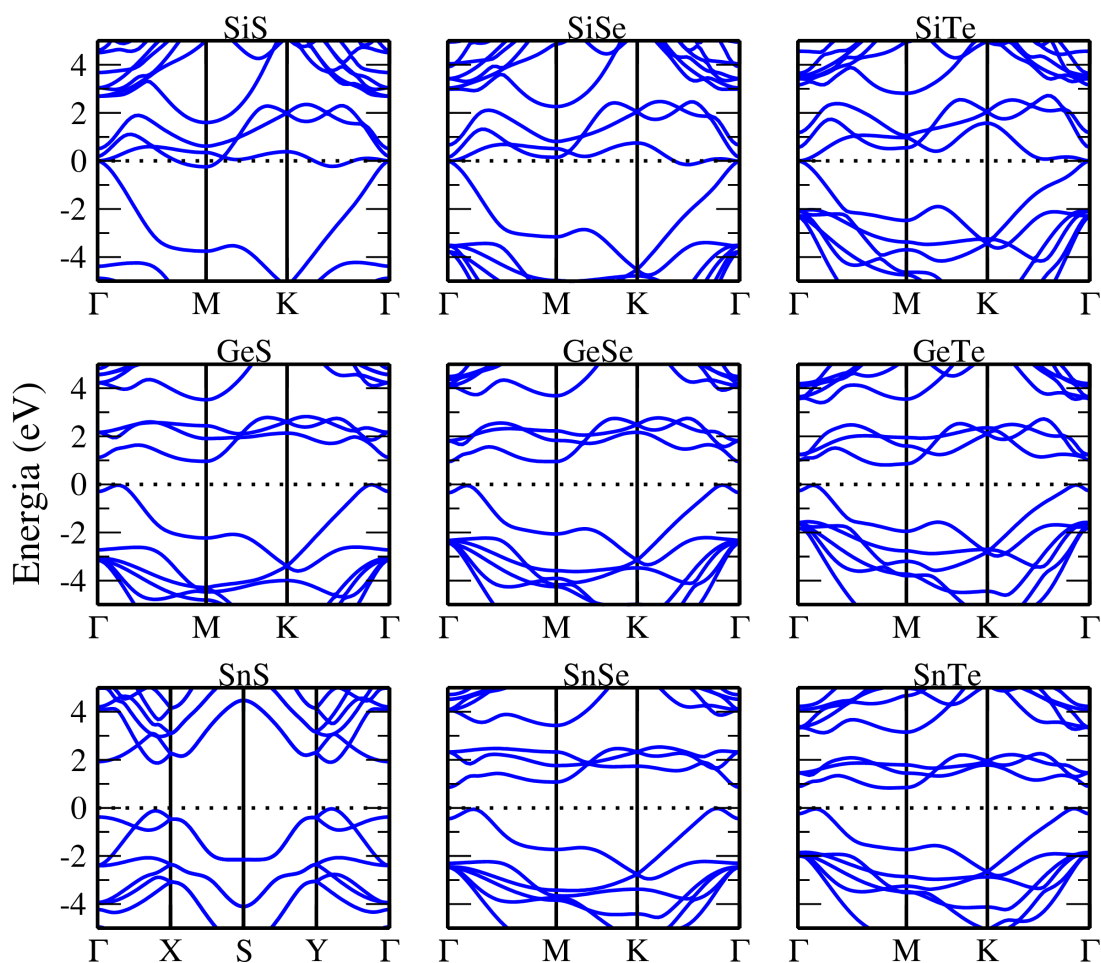


Figura 3.10 – Estrutura de banda eletrônica calculada para todos os compostos MQ do grupo IV.

As estruturas de banda do grupo espacial $P2_1/c$ apresentam *band gaps* indiretos que variam de 1,73 a 2,84 eV com ambos CBM e VBM variando de acordo com o composto, mas estando sempre ao longo dos caminhos Γ -X ou Y- Γ . Já para os compostos do grupo espacial $P\bar{1}$ possuem *band gaps* indiretos entre 0,02 e 0,08 eV com o CBM e VBM estando próximos do ponto X ao longo do caminho Γ -X ou próximo ao ponto Y ao longo do caminho Y- Γ a depender do composto.

É possível ver na Figura 3.11 que as linhas de condução das estruturas $P2_1/c$ possuem baixa amplitude, sendo menores de 1 eV, enquanto que os compostos PTe, AsTe e SbS do grupo espacial $P\bar{1}$ apresentam comportamento metálico.

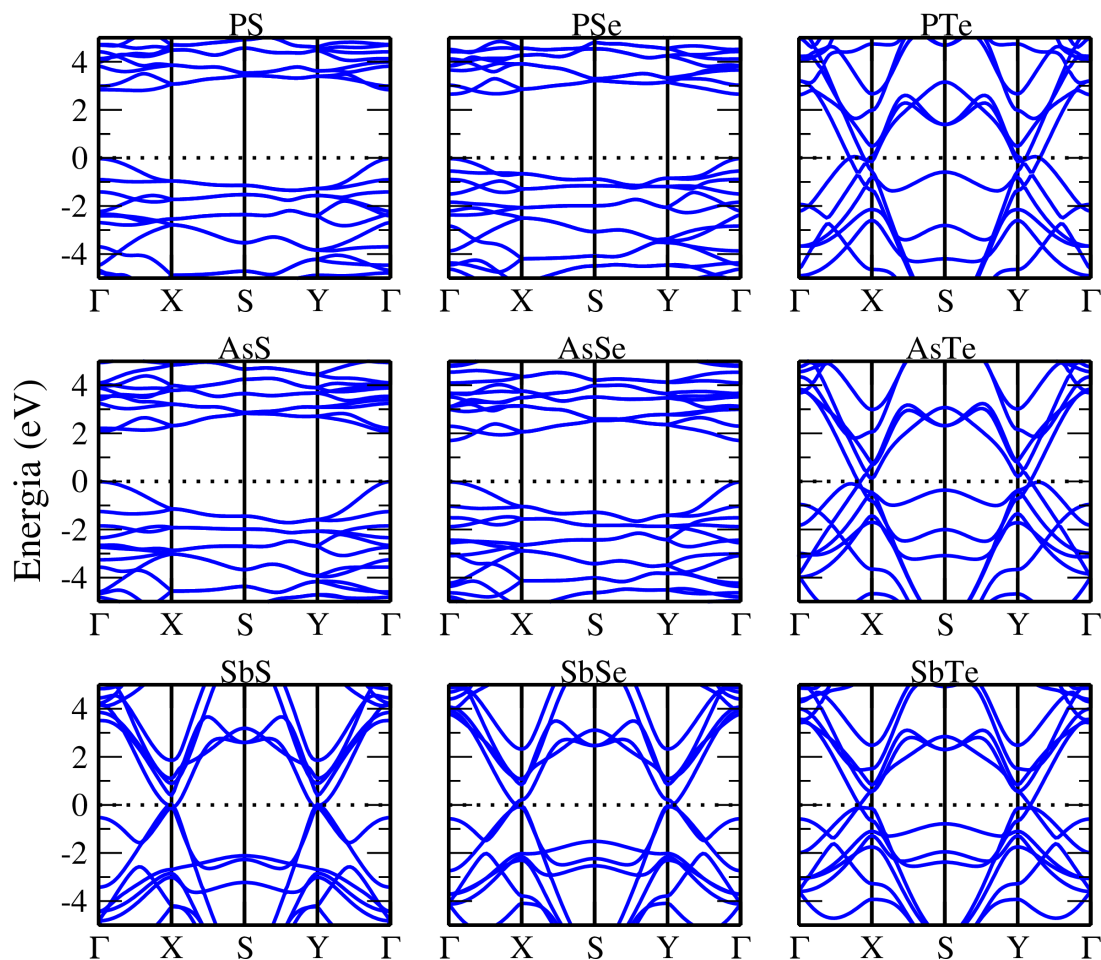


Figura 3.11 – Estrutura de banda eletrônica calculada para todos os compostos MQ do grupo V.

A influência do acoplamento de spin-órbita (SOC) nos estados eletrônicos pode ser observada nas Figuras 3.12, 3.13 e 3.14 ao se comparar as estruturas de bandas calculadas em níveis PBESol e PBESol+SOC. São observados pequenos desdobramentos em alguns níveis como efeitos da inclusão do SOC, principalmente no ponto Γ e no ponto K do espaço recíproco. No entanto, o fundo da banda de valência e o topo da banda de condução permanecem praticamente inalterados, sendo possível ignorar o efeito do SOC nesses materiais. O único efeito de SOC relevante é a já conhecida transformação do composto SiTe do grupo espacial $P\bar{3}m1$ α em um isolante topológico (MA et al., 2016) com a inclusão do SOC.

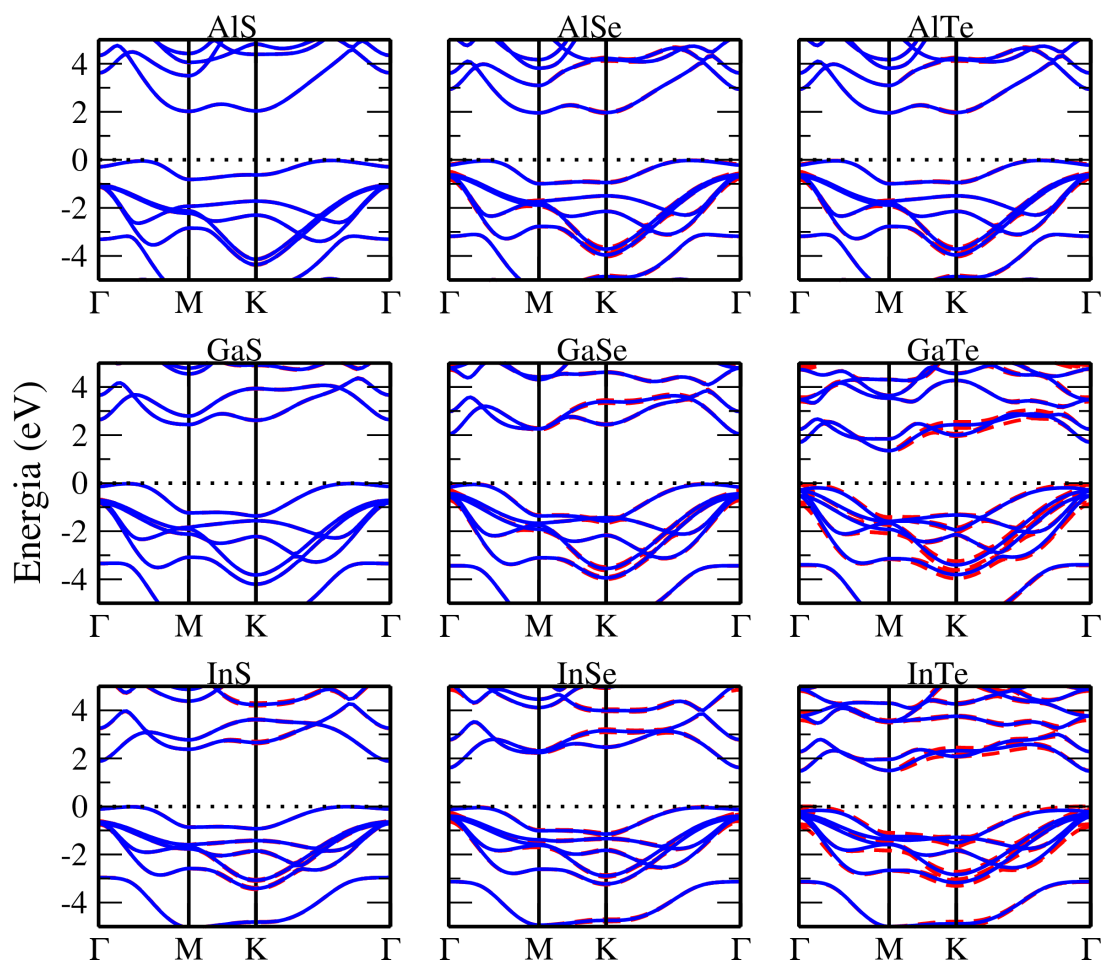


Figura 3.12 – Estrutura de banda eletrônica calculada para todos os compostos MQ do grupo III. As linhas sólidas representam a estrutura de banda calculada com o funcional PBEsol, enquanto que as linhas tracejadas representam a estrutura de banda calculada com o PBEsol+SOC. As linhas pontilhadas indicam o nível de Fermi, definido como zero para todos os materiais.

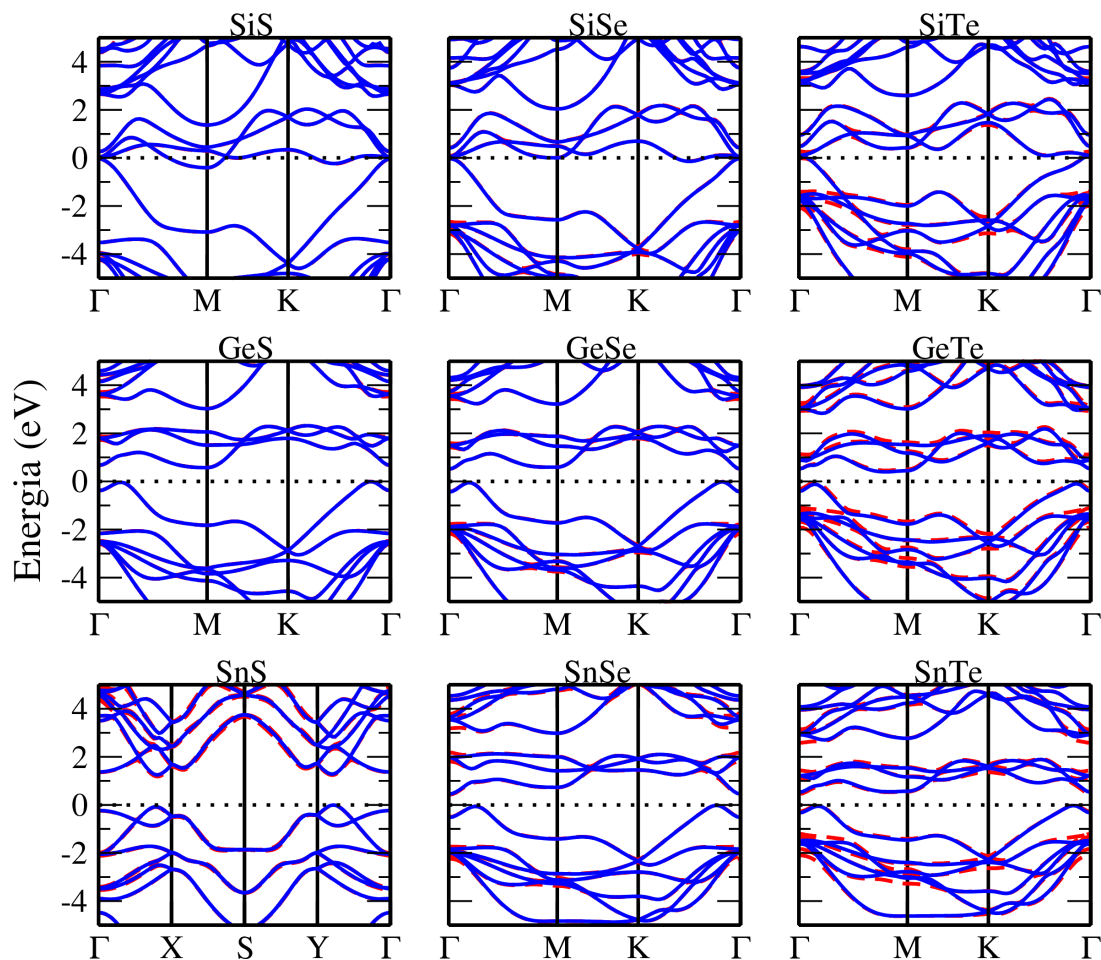


Figura 3.13 – Estrutura de banda eletrônica calculada para todos os compostos MQ do grupo IV. As linhas sólidas representam a estrutura de banda calculada com o funcional PBEsol, enquanto que as linhas tracejadas representam a estrutura de banda calculada com o PBEsol+SOC. As linhas pontilhadas indicam o nível de Fermi, definido como zero para todos os materiais.

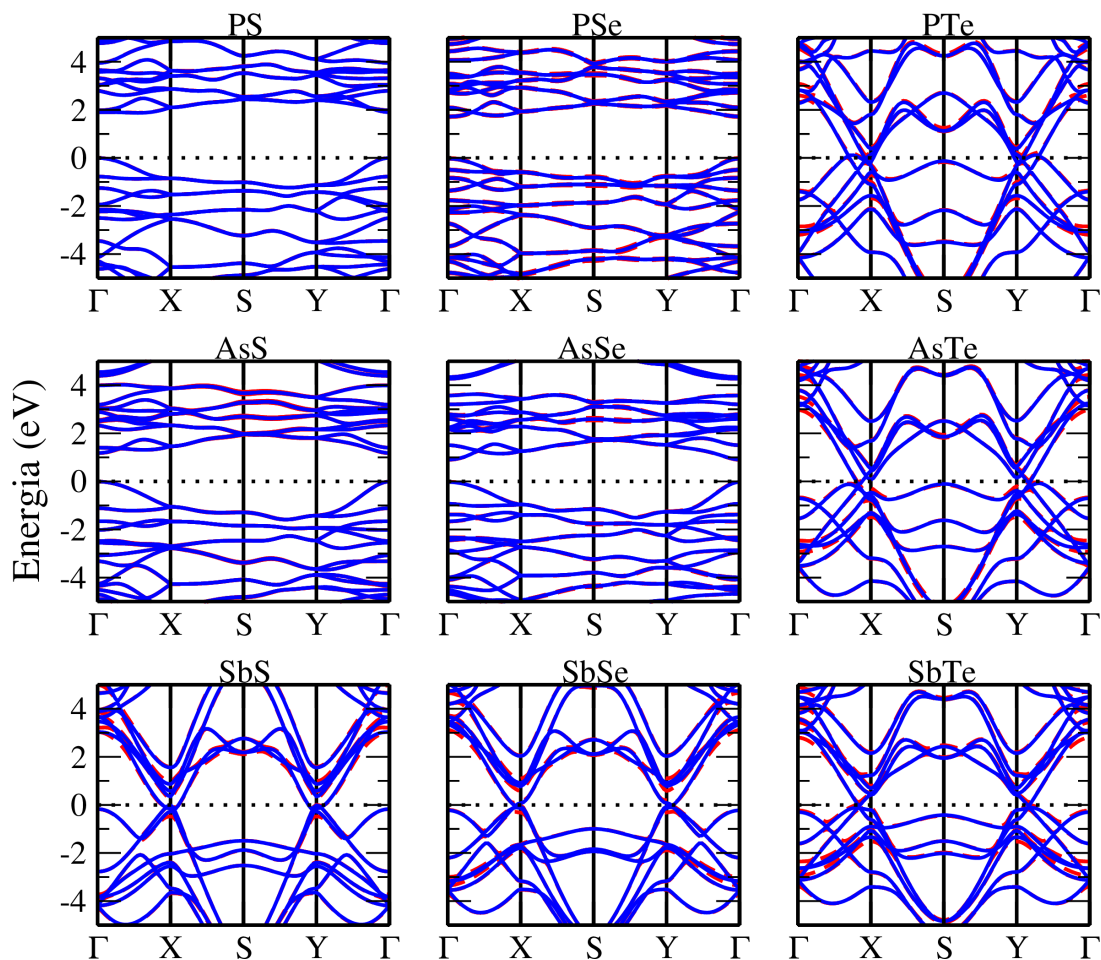


Figura 3.14 – Estrutura de banda eletrônica calculada para todos os compostos MQ do grupo V. As linhas sólidas representam a estrutura de banda calculada com o funcional PBEsol, enquanto que as linhas tracejadas representam a estrutura de banda calculada com o PBEsol+SOC. As linhas pontilhadas indicam o nível de Fermi, definido como zero para todos os materiais.

As densidade de estados totais (DOS) de cada um dos compostos do grupo III são mostradas na Figura 3.15. Para o VBM os elementos do grupo III apresentam uma maior ocupação no orbital p, enquanto os orbitais s, d e f contribuem em menor proporção para a DOS, já para o CBM a maior ocupação é encontrada no orbital s. Os calcogênios possuem ocupação quase que completamente no orbital p, enquanto os demais tem ocupação praticamente nula no VBM, a tendência é seguida no CBM, no entanto há uma maior ocupação dos demais orbitais. O VBM dos compostos majoritariamente por contribuições dos calcogênios, enquanto que no CBM a tendência se inverte, porém, conforme a mudança de calcogênio ($S \rightarrow Se \rightarrow Te$) a contribuição entre elementos do grupo III e calcogênios se equiparam.

O VBM dos compostos do grupo IV apresentam uma maior contribuição dos calcogênios, enquanto os elementos do grupo IV apresentam uma maior contribuição no CBM, no entanto, essa tendência é invertida conforme a mudança de calcogênio

(S→Se→Te), conforme mostrado na Figura 3.16. Os elementos do grupo IV apresentam maior ocupação no orbital p para energias mais negativas, enquanto que para energias próximas do nível de Fermi, a ocupação passa a ser maior no orbital s, enquanto que para energias positivas a ocupação é predominante no orbital p. Os calcogênios possuem ocupação predominante no orbital p em toda a faixa de energia calculada.

Já para o grupo V, tanto os calcogênios, quanto os elementos do grupo V possuem ocupação predominante no orbital p para toda a faixa de energia calculada, conforme Figura 3.17. O VBM dos compostos possuem maior contribuição dos calcogênios, apesar de os elementos do grupo V também apresentarem contribuição considerável, enquanto que o CBM dos compostos apresentam contribuição equivalente de ambos calcogênios e elementos do grupo V.

Os átomos de In, Sn e Sb apresentam ocupação no orbital f, o que resulta em todos os compostos com esses átomos apresentarem ocupação no orbital f, no entanto, os calcogênios apresentam ocupação nula nesse orbital para todos os compostos.

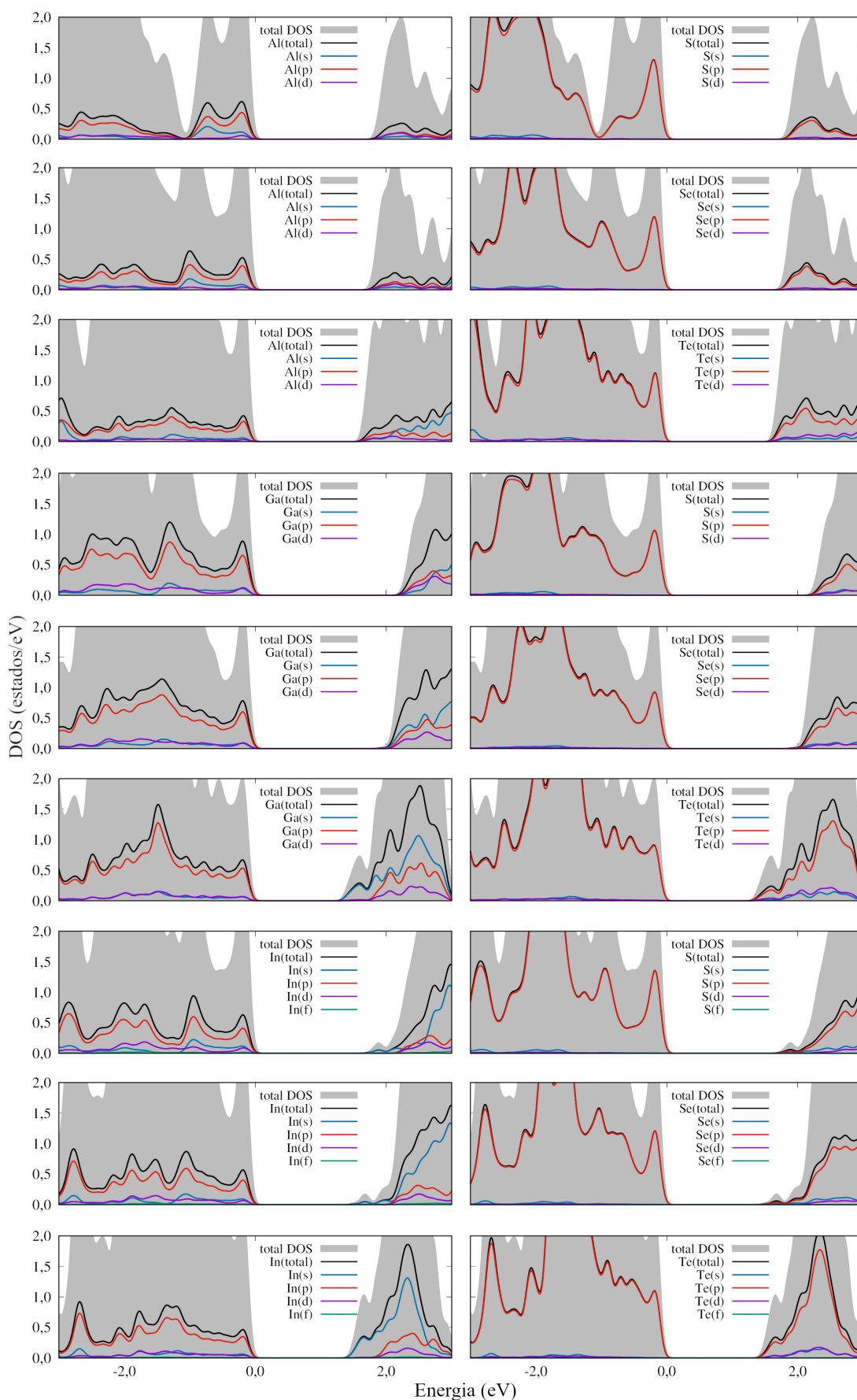


Figura 3.15 – Densidade de estados calculadas com o funcional PBEsol para os MQ do grupo III. Cada painel apresenta a densidade de estados total (DOS) e a densidade de estados em cada orbital para todos os átomos. O nível de Fermi é definido como zero.

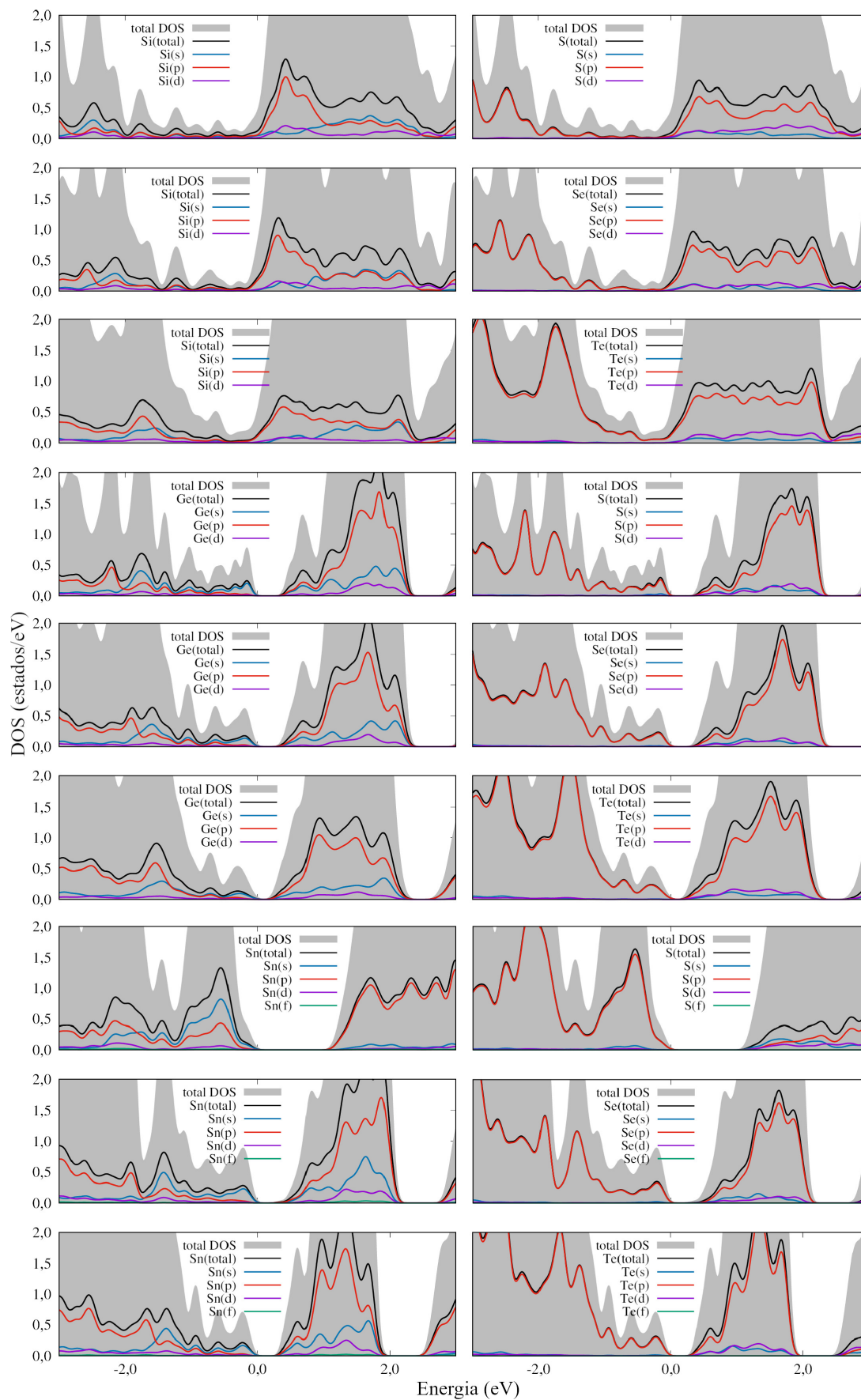


Figura 3.16 – Densidade de estados calculadas com o funcional PBESol para os MQ do grupo IV. Cada painel apresenta a densidade de estados total (DOS) e a densidade de estados em cada orbital para todos os átomos. O nível de Fermi é definido como zero.

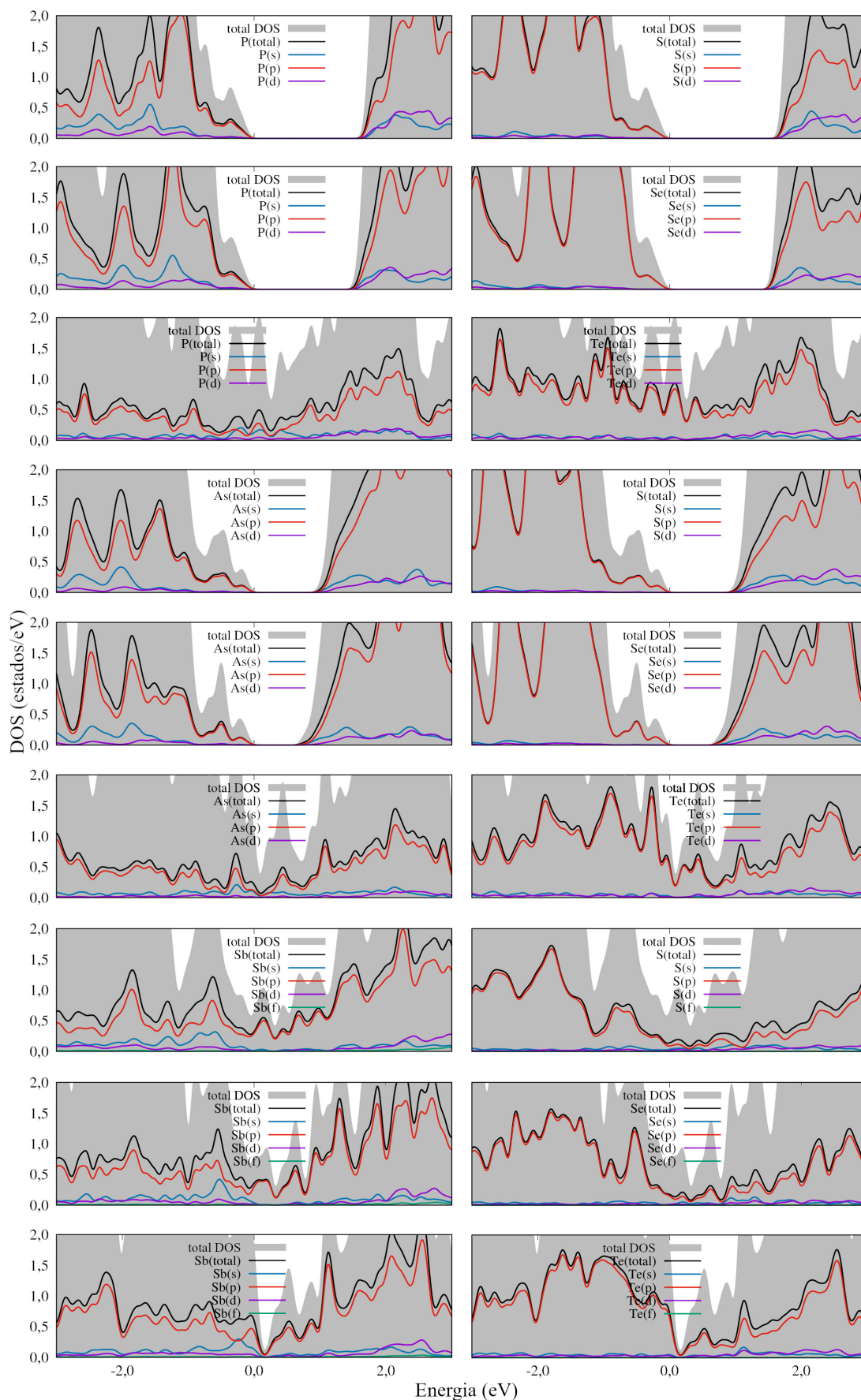


Figura 3.17 – Densidade de estados calculadas com o funcional PBESol para os MQ do grupo V. Cada painel apresenta a densidade de estados total (DOS) e a densidade de estados em cada orbital para todos os átomos. O nível de Fermi é definido como zero.

O alinhamento das bandas para todas as estruturas não metálicas está ilustrado na Figura 3.18. As barras em vermelho indicam a banda de condução e as barras em verde indicam a banda de valência.

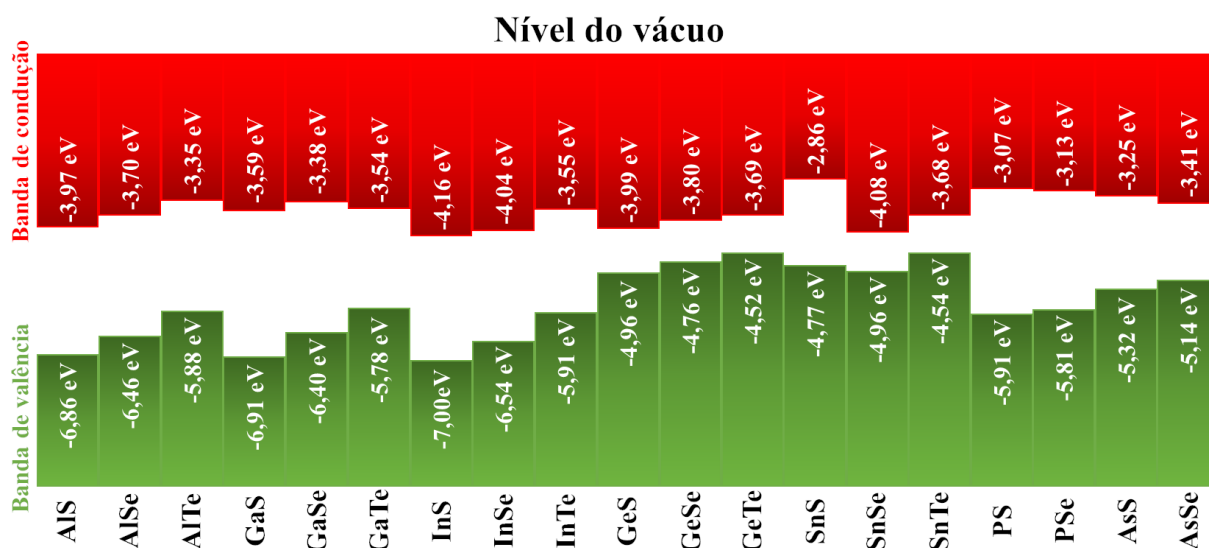


Figura 3.18 – Alinhamento de banda para os monocalcogenetos MQ não metálicos calculadas com o funcional XC HSE06.

3.2.5 Heteroestruturas

Conhecendo o alinhamento de banda dos monocalcogenetos MQ semicondutores, é possível aplicar a classificação de Anderson (ANDERSON, 1960) entre dois compostos para identificar heterojunções que combinem as bandas de condução e de valência localizadas em camadas distintas, o que irá resultar em características eletrônicas e ópticas interessantes para vários tipos de aplicações (XU et al., 2018). As heterojunções podem ser classificadas em tipo I, II e III, com o tipo I sendo quando as bandas de valência e condução do composto *A* estão alinhadas, respectivamente, abaixo e acima das bandas de valência e condução do composto *B*. A heterojunção do tipo II são quando as bandas dos compostos *A* e *B* estão alinhadas na forma de um degrau. Enquanto a do tipo III apresenta um *band gap* quebrado, isto é, a banda de valência do composto *A* está num nível maior que a banda de condução do composto *B* (XU et al., 2018).

Aplicando a regra de Anderson no alinhamento de banda dos MQ semicondutores dos grupos III-V, foram obtidas somente heterojunções do tipo I e do tipo II, sendo o último tipo o mais buscado em aplicações fotovoltaicas devido ao fato de facilitar a separação do par elétron-buraco (LI et al., 2018). As heterojunções podem ser vistas na Figura 3.19

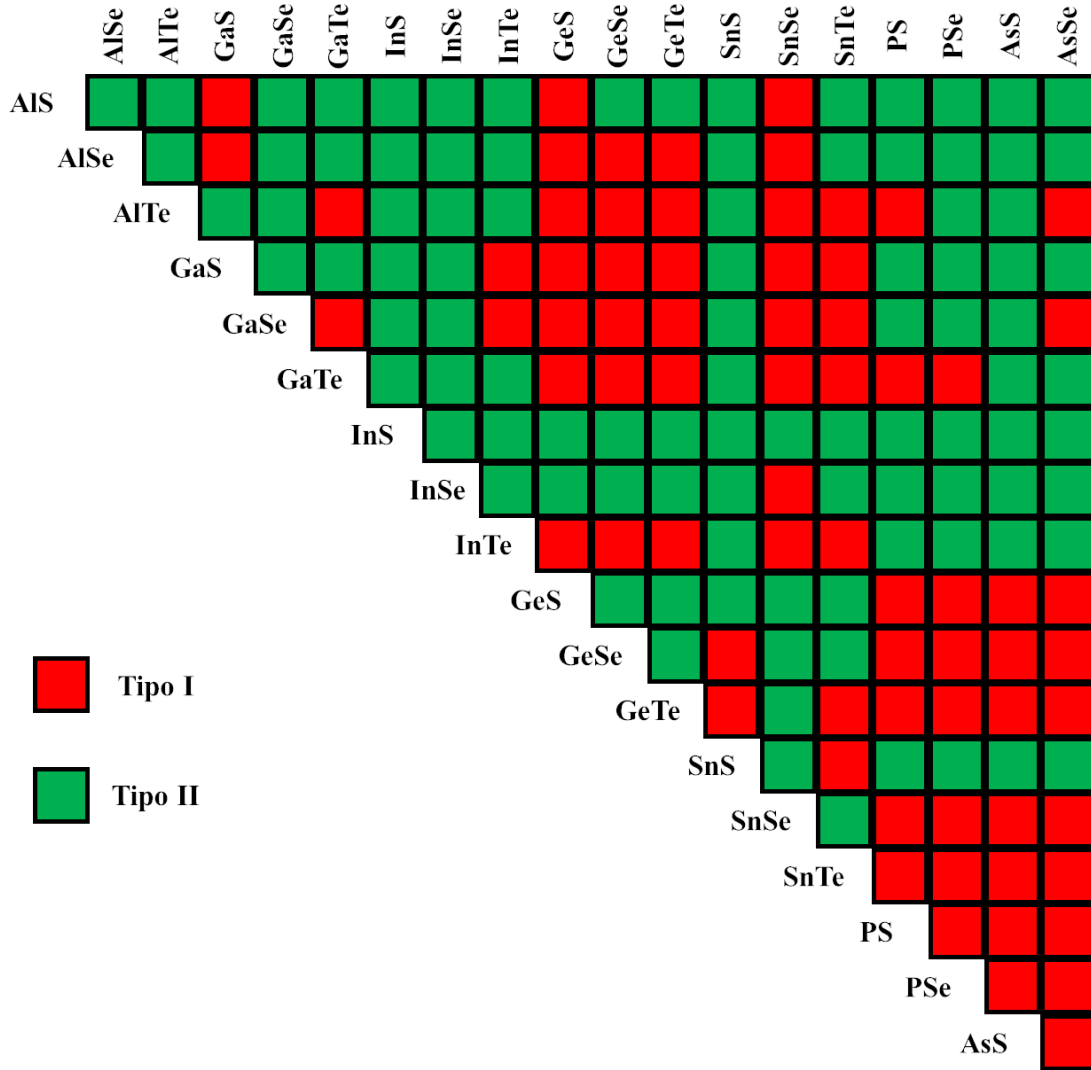


Figura 3.19 – Classificação das heterojunções semicondutoras formadas por combinações de monocamadas dos monocalcogenetos dos grupos III-V. A regra de Anderson foi aplicada no alinhamento de banda calculado com o funcional XC híbrido HSE06.

3.2.6 Eficiência de conversão energética

Devido ao uso de materiais 2D para aplicações fotovoltaicas (DAS et al., 2019), a eficiência de conversão energética (PCE) foi calculada para estimar quais das heterojunções do tipo II dos monocalcogenetos dos grupos III-V possuem potencial para aplicações fotovoltaicas. A abordagem para calcular o PCE de heteroestruturas de van der Waals foi comprovada por Bernardi, Palumbo e Grossman (2012) e proposta por Scharber et al. (2006) estimando o limite superior para o PCE (η) da seguinte forma:

$$\eta = \frac{0,65 \left(E_g^d - \Delta E_{CBM} - 0,30 \right) \int_{E_g^d}^{\infty} \frac{P(E)}{E} dE}{\int_0^{\infty} P(E) dE} \quad (3.1)$$

em que 0,65 é o fator de preenchimento da célula solar, com os termos em parênteses sendo a estimativa de voltagem de circuito aberto, em que E_g^d é o *band gap* do material doador (com maior VBM), ΔE_{CBM} é a condução do alinhamento de banda, e 0,30 é um fator empírico para compensar as perdas devido a conversão de energia cinética. A integral $\int_{E_g^d}^{\infty} \frac{P(E)}{E} dE$ é a corrente de curto-circuito, considerando que todos os fóton incidentes geram portadores de carga. Enquanto $\int_0^{\infty} P(E) dE$ é a potência solar incidente por área (BESSE; LIMA; SILVA, 2019), calculado utilizando o modelo de emissão solar AM1.5G (ASTM-G173-03, 2012).

A Tabela 3.2 apresenta as heterojunções do tipo II com eficiência (η) superior a 15% além de apresentar os valores de E_g^d e ΔE_{CBM} . A heterojunção com o maior valor de PCE é a formada pelas monocamadas pertencentes ao grupo IV GeS e SnSe, o que pode ser explicado pelo fato das duas possuírem *band gaps* próximos ao pico do espectro de absorção de luz solar. Os valores para os demais sistemas estão disponíveis no Apêndice A.

Tabela 3.2 – Limite superior estimado da eficiência de conversão energética (PCE) para materiais com PCE maiores que 15% para cada heterojunção do tipo II com o *band gap* do doador e a condução do alinhamento de banda.

Doador/Aceitador	PCE (%)	E_g^d (eV)	ΔE_{CBM} (eV)
AsSe/AlSe	16,02	1,73	0,29
AsSe/GaS	17,56	1,73	0,18
AsSe/GaTe	18,26	1,73	0,13
AsSe/InTe	18,12	1,73	0,14
GeS/InS	16,20	0,97	0,17
GeS/InSe	20,09	0,97	0,05
GeS/SnSe	22,66	0,97	0,09
GeSe/AlS	16,05	0,96	0,17
GeSe/GeS	15,40	0,96	0,19
GeTe/AlSe	17,81	0,83	0,01
SnS/PS	15,29	1,90	0,21
SnSe/InS	16,91	0,88	0,08
SnTe/AlSe	18,30	0,86	0,02

3.3 Conclusões

Calculos DFT-PBESol/HSE06 foram realizados para descrever a estabilidade, propriedades estruturais e eletrônicas e para estimar a eficiência de conversão energética dos monocogenetos 2D dos grupos III-V, em que $M = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As e Sb}$; e $Q = \text{S, Se e Te}$; baseados em 11 diferentes grupos espaciais, sendo $Aem2, C2/m, P\bar{1}, P2_1/c, P\bar{3}m1 \alpha, P\bar{3}m1 \beta, P4/nmm, P\bar{6}m2, Pbcm, Pmnm$ e $Pmn2_1$. Foi identificado que o funcional PBESol não é o funcional mais indicado para descrever sistemas ortorrômbicos, uma vez que o mesmo falhou na descrição da anisotropia 1,01 do SnS para o grupo espacial $Pmn2_1$, enquanto que os valores reportados na literatura são de anisotropia 1,04.

As estruturas de mais baixa energia para o grupo III são as pertencentes ao grupo espacial $P\bar{6}m2$, para o grupo IV são as estruturas $P\bar{3}m1 \alpha$ com exceção do SnS, que tem a estrutura de mais baixa energia para a estrutura $Pmn2_1$, já para o grupo V as estruturas PS, PSe, AsS e AsSe são estruturas $P2_1/c$ com as demais sendo $P\bar{1}$. Dentre as estruturas de mais baixa energia, cálculos de fônon foram realizados para atestar a estabilidade desses materiais. Todos os compostos $P2_1/c, P\bar{3}m1 \alpha, P\bar{6}m2$ e $Pmn2_1$ são estáveis, enquanto somente o composto PTe do grupo espacial $P\bar{1}$ é considerado estável.

Para as propriedades eletrônicas as estruturas do grupo III possuem *band gaps* indiretos na faixa de 2,24 a 3,32 eV com uma diminuição do valor de *band gap* com a mudança da espécie do calcogênio (S→Se→Te). As estruturas $P\bar{3}m1 \alpha$ do grupo IV apresentam *band gaps* indiretos variando de 0,83 a 0,97 eV com grandes dispersões na linha de banda de valência, com exceção dos compostos baseados em Si que são metálicos, enquanto que SnS do grupo espacial $Pmn2_1$ apresenta *band gap* indireto de 1,91 eV. Os monocogenetos do grupo V apresentam *band gaps* indiretos de 1,73 a 2,84 eV para as estruturas $P2_1/c$ enquanto que as estruturas $P\bar{1}$ possuem *band gaps* indiretos menores que 0,08 eV.

Através do alinhamento de banda dos materiais semicondutores, foram identificadas 98 heteroestruturas do tipo II que são as que possuem maior potencial para serem aproveitadas em aplicações fotovoltaicas. Por fim, a eficiência de conversão energéticas dessas heteroestruturas foram estimadas através da abordagem do limite superior, das quais foram encontradas 13 heterojunções com eficiência maior que 15 %, sendo a heterojunção GeS/SnSe com eficiência de 22,66 % a que apresenta a maior eficiência. Assim, espera-se que esse estudo chame a atenção para as propriedades proporcionadas pelos monocogenetos dos grupos III-V.

4 Competição energética das fases *Ph-like* e *SiTe-type* dos monocalcogenetos do grupo IV

Os resultados apresentados no capítulo anterior em conjunto com nossa revisão da literatura foram um convite para focar em um ponto particular sobre os monocalcogenetos do grupo IV, a saber, a competição energética entre as estruturas de mais baixa energia e as diferenças entre suas propriedades. Neste capítulo, abordamos somente este ponto específico, que resultou em uma publicação na revista *Physical Review B* (QUERNE et al., 2023). Os dados apresentados foram resultado de uma colaboração internacional entre a Universidade Federal de São Carlos e a Universidade de Delaware.

4.1 Motivação e resumo

Materiais bidimensionais atraíram interesse significativo na última década devido às suas propriedades únicas como alto grau de anisotropia (SHEN et al., 2018; WANG et al., 2020) e funcionalidade química em uma área relativamente grande (BRILL; KOREN; RUITER, 2021). Desde a descoberta do grafeno (NOVOSELOV et al., 2004; NOVOSELOV, 2011), uma grande variedade de materiais 2D foram previstos (HAASTRUP et al., 2018; GJERDING et al., 2021) e caracterizados experimentalmente (LI; QIAN; LI, 2021; FAN et al., 2021; LUO; LIU; WANG, 2016), com a família de materiais mais proeminente sendo os dicalcogenetos de metais de transição (TAO et al., 2017; KRISHNAN et al., 2019; CATURELLO et al., 2018; SILVA et al., 2019; BESSE; LIMA; SILVA, 2019), nomeadamente, MoS₂, MoSe₂, WSe₂, WTe₂, etc, semicondutores abrangentes (ZHOU et al., 2018), semimetais topológicos (SOLUYANOV et al., 2015), etc. Esses materiais não convencionais com diversas propriedades criam oportunidades para diversas aplicações, por exemplo, nanoeletrônica (AKINWANDE; PETRONE; HONE, 2014), conversão de luz solar como efeitos fotovoltaicos (DAS et al., 2019), e biomedicina (GE; XIA; GUO, 2019).

Nos últimos anos, uma nova classe de materiais 2D ganhou destaque por sua flexibilidade química e variações nas estruturas cristalinas (HU et al., 2019). Esses materiais em camadas possuem fórmulas unitárias constituídas por um átomo do grupo principal IV (M) e um calcogênio (Q), sendo denominados monocalcogenetos do grupo IV e representados pela fórmula química MQ . Trabalhos teóricos e experimentais recentes consideraram MQ em estruturas ortorrômbicas que se assemelham ao fósforo

preto (CHANG; PARKIN, 2020; XIA et al., 2019; GOMES; CARVALHO, 2020; BARRAZA-LOPEZ et al., 2021), denominadas aqui como estruturas tipo fosforeno (Ph-like) (ver Figura 4.1, à direita), deixando de lado outras possíveis estruturas 2D que poderiam ser mais estáveis do que a estrutura Ph-like e com propriedades distintas.

Poucos trabalhos teóricos exploraram os materiais MQ dentro do grupo espacial $P\bar{3}m1$ (ZHANG et al., 2016) (ver Figura 4.1, à esquerda), encontrando propriedades interessantes, como *band gaps* não triviais, transições topológicas induzidas por pressão (LIMA; BESSE; SILVA, 2020b) e propriedades optoeletrônicas ajustáveis por tensão (LI et al., 2018). Embora a ausência de evidências experimentais de monocamadas $P\bar{3}m1$ independentes até agora, a monocamada SiTe faz parte da já sintetizada estrutura tridimensional $(\text{SiTe})_2(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ (SAITO et al., 2014), abrindo caminho para o isolamento da monocamada $P\bar{3}m1$ (SiTe-type) através do método “Scotch-tape”. Uma comparação sistemática de MQ nas fases Ph-like e SiTe-type ainda está faltando na literatura.

Neste estudo, contrastamos as propriedades de MQs em estruturas Ph-like e SiTe-type por meio de simulações *ab initio* baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965). Consideramos 9 compostos MQ baseados em elementos do grupo IV ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ e os calcogênios $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). O composto já sintetizado SnS (CHANG; PARKIN, 2020) é o único com menor energia na fase Ph-like, enquanto que essas duas fases são igualmente favoráveis energeticamente no caso do SnSe; todos os outros compostos da família MQ são mais favoráveis energeticamente na fase menos explorada SiTe-type.

Descobrimos a partir de cálculos de dispersões de fônons que os compostos MQ são estáveis na estrutura SiTe-type, enquanto frequências negativas próximas ao ponto Γ são previstas para os MQs na estrutura Ph-like. Picos nos espectros ópticos indicam melhor absorção de luz solar em compostos MQ do tipo SiTe-type com calcogênios mais leves. Para as propriedades eletrônicas, os *band gaps* de compostos MQ do tipo Ph-like mudam mais drasticamente com espécies de calcogênio ($\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$), com variação de 72%. Os MQs na estrutura Ph-like, com SiS em particular, também mostram anisotropia pronunciada em sua estrutura eletrônica, com diferentes vales ao longo das direções Γ -X e Γ -Y. Propomos o uso do índice de refração como forma de identificar os MQs nessas duas fases distintas. Por fim, mostramos uma transição de fase da monocamada para o *bulk* medida através do cálculo da entalpia de formação e da decomposição de energia que indicou interação entre as camadas, confirmada pela energia de deformação na faixa de 0,06 a 0,11 meV/Å² e 7,43 a 14,82 meV/Å² para estruturas SiTe-type e Ph-like, respectivamente, juntamente com a caracterização dos mecanismos de ligação intercadas por meio de análise de densidade de carga para ambas as fases que revelaram a concentração de carga apenas na região entre as camadas da estrutura Ph-like.

4.2 Metodologia

Nossos resultados foram obtidos através de cálculos DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) conforme implementado no pacote *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) (HAFNER, 2008), versão 5.4.4, onde o método projetor de ondas aumentadas (PAW) (BLÖCHL, 1994b) é usado para resolver as equações de Kohn-Sham. Adotamos a aproximação generalizada de gradientes proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) para a otimização de posições atômicas e parâmetros de rede, no entanto, o funcional híbrido HSE06 (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003; HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2006) foi empregado para melhorar a descrição de propriedades eletrônicas, por exemplo, *band gaps*. Calculamos as propriedades ópticas a partir da função dielétrica conforme detalhado por Gajdos et al. (2006) no utilizando PBE, porém, corrigindo o *band gap* usando um "operador tesoura" (DIAS et al., 2022) com base nos cálculos de HSE06, ou seja, deslocamos para o azul o coeficiente de absorção de acordo com as diferenças nos *band gaps* calculados através dos funcionais HSE06 e PBE. A partir de nossos próprios testes computacionais, descobrimos que o acoplamento spin-órbita não desempenha um papel relevante na estrutura eletrônica dos materiais estudados.

Cálculos de tensor tensão permitem o relaxamento de posições atômicas e parâmetros de rede usando o método de gradiente conjugado até que as forças em todos os átomos sejam menores que $0,01 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$. Para esses cálculos, expandimos as funções de onda de Kohn-Sham (KS) com ondas planas truncadas com o dobro da maior energia de corte recomendada pelos projetores PAW ($ENMAX_{max}$). No entanto, calculamos as propriedades restantes congelando a estrutura já otimizada enquanto expandimos os orbitais KS em uma base de onda plana definida com uma energia de corte de $1,125 \times ENMAX_{max}$. O critério de convergência para energia total é definido como $1 \times 10^{-6} \text{ eV}$. Um comprimento de $R_k = 35 \text{ Å}$ define amostras do espaço recíproco da rede \mathbf{k} -mesh centradas em Γ , correspondendo a um grid \mathbf{k} -grid de $10 \times 10 \times 1$ para o composto SiS do tipo SiTe-*type* (os parâmetros restantes são mostrados no Apêndice B). Além disso, usamos uma espessura de vácuo de 15 Å entre as imagens periódicas das monocamadas para evitar interações espúrias entre elas. Maiores detalhes dos cálculos estão contidos no Apêndice B.

As estruturas de banda dos fônons foram obtidas usando o código Phonopy (TOGO; TANAKA, 2015; TOGO, 2023) com base em cálculos VASP. Supercélulas de dimensão $2 \times 2 \times 1$ foram consideradas nesses cálculos, com uma supercélula máxima de dimensão $4 \times 4 \times 1$ ou menor no caso de não haver frequências imaginárias ou convergência precoce. Para os coeficientes de absorção óptica, definimos o deslocamento complexo da transformação de Kramers-Kronig em $0,05 \text{ eV}$. A ferramenta vaspkit (WANG et al., 2021) foi utilizada para o pós-processamento dos dados de absorção óptica.

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Parâmetros estruturais

A Figura 4.1 mostra a representação do modelo bola e vareta dos monocalcoenetos investigados. A estrutura do tipo SiTe-*type* possui uma região central de átomos do grupo IV com uma estrutura hexagonal curvada (semelhante ao siliceno (LIMA; FAZZIO; SILVA, 2013)) entre duas redes triangulares de calcogênios. A estrutura do tipo Ph-*like* tem uma célula unitária ortorrômbica com duas camadas enrugadas empilhadas juntas. Aqui, cada átomo M (Q) é coordenado a três átomos Q (M) com hibridização sp^3 . O parâmetro de rede mais curto (a_0) aponta para a direção do zigue-zague do MQ , enquanto o mais longo (b_0) é perpendicular às trincheiras. Essa geometria de ligação peculiar leva a efeitos anisotrópicos já encontrados em materiais análogos (WANG et al., 2015). A razão b_0/a_0 é uma medida da anisotropia da rede e pode mudar com a composição de materiais semelhantes (SEIXAS, 2020).

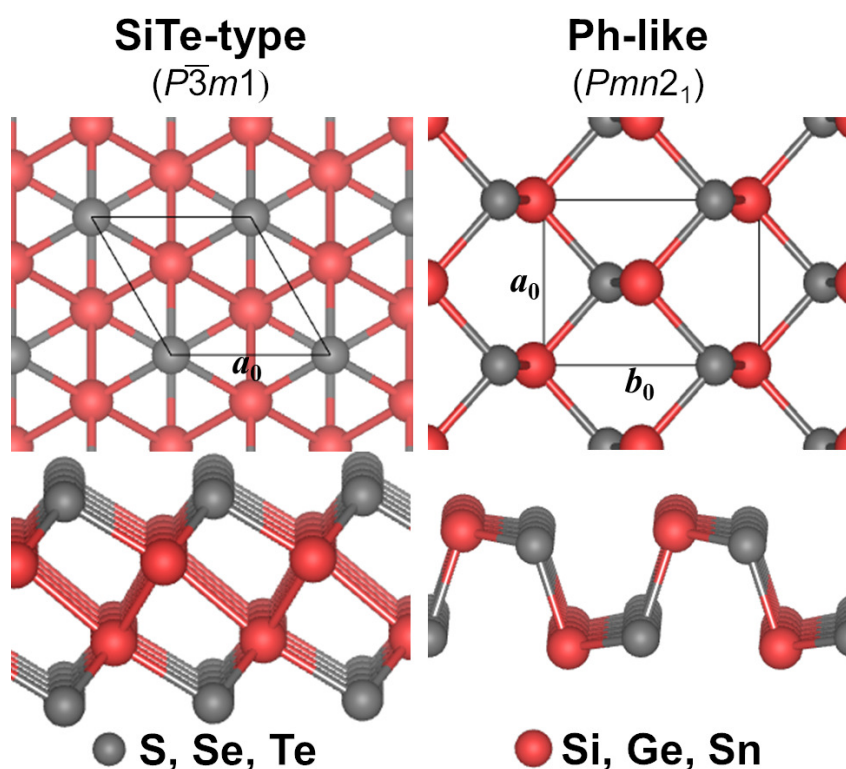


Figura 4.1 – Representação de bola e vareta das estruturas do tipo SiTe-*type*, grupo espacial $P\bar{3}m1$, (à esquerda) e tipo Ph-*like*, grupo espacial $Pmn2_1$, (à direita) dos compostos MQ 2D investigados.

Visando auxiliar a futura caracterização experimental (ALAM et al., 2006) destes materiais, calculamos os parâmetros estruturais dos MQ s. A Figura 4.2 mostra os parâmetros básicos do MQ nas estruturas do tipo SiTe-*type* e tipo Ph-*like*. O parâmetro de rede a_0 das estruturas do tipo SiTe-*type* aumenta monotonicamente com o número atômico dos átomos M e Q como mostrado na Figura 4.2 (a). A distância entre M e Q

(d_{MQ}) segue a mesma tendência do parâmetro de rede, como visto na Figura 4.2 (c). Atribuímos esta relação monotônica entre os comprimentos de ligação e os parâmetros de rede aos raios atômicos (SHANNON, 1976a). Os parâmetros estruturais internos como ângulos e espessura da camada não alteram esta relação.

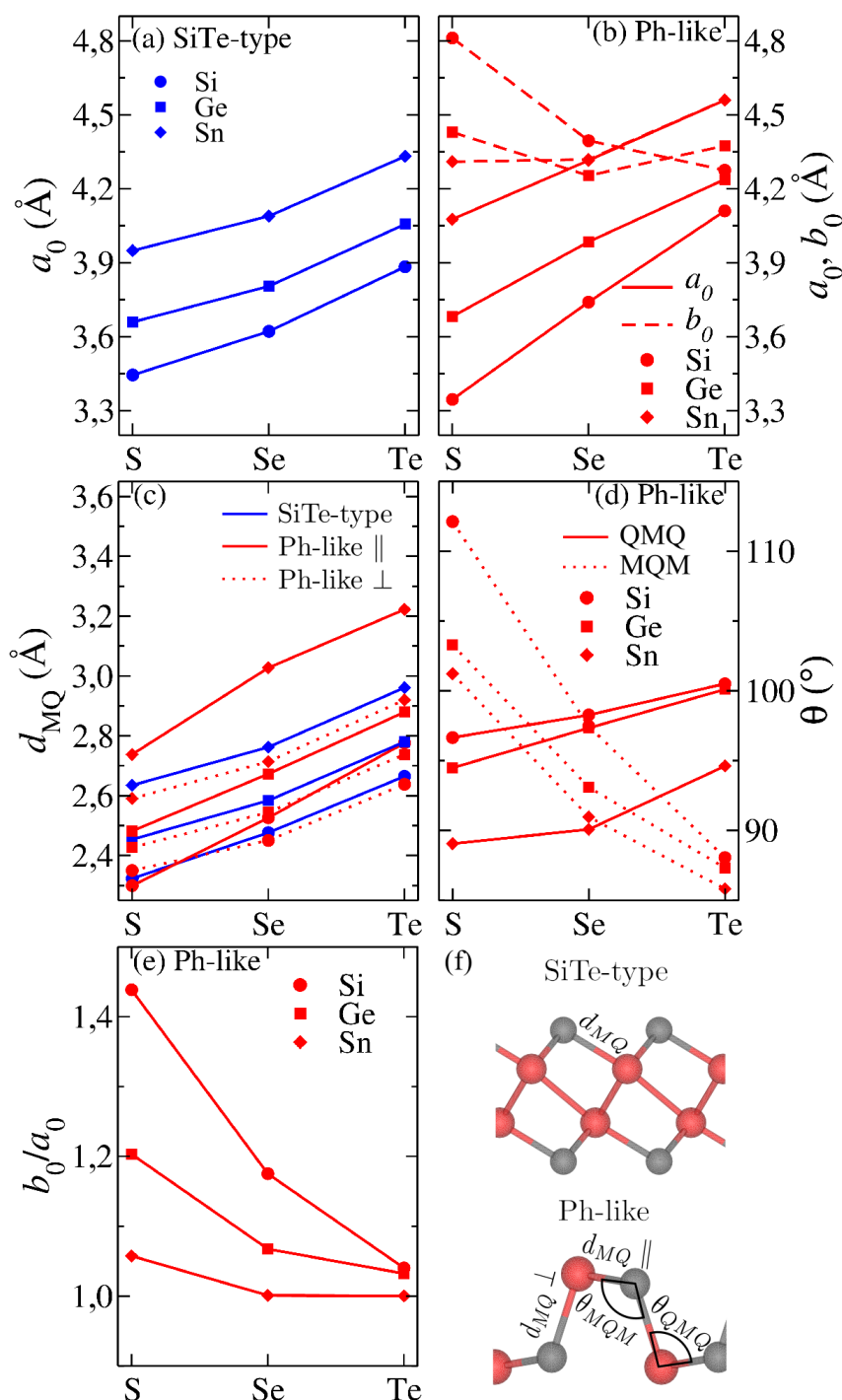


Figura 4.2 – Parâmetros estruturais para os monocalcogenetos MQ do grupo IV: (a) parâmetro de rede a_0 para estruturas SiTe-type; (b) parâmetros de rede a_0 e b_0 para estruturas Ph-like; (c) comprimentos de ligação MQ, d_{MQ} para estruturas SiTe-type e Ph-like; (d) ângulos internos, θ , para estruturas Ph-like; (e) parâmetro de anisotropia (b_0/a_0), e (f) comprimentos de ligação MQ e ângulos internos.

As estruturas do tipo *Ph-like* também apresentam um comportamento monotônico para a_0 e os comprimentos de ligação MQ . No entanto, esse comportamento não é observado para b_0 , conforme mostrado na Figura 4.2 (b). Uma análise dos parâmetros internos é necessária para entender esse resultado. Conforme mostrado na Figura 4.2 (f), existem dois comprimentos de ligação MQ , ou seja, $d_{MQ \perp}$ e $d_{MQ \parallel}$, e dois ângulos internos, a saber, θ_{MQM} e θ_{MQQ} . Apesar do comportamento não monotônico de b_0 , todos os comprimentos de ligação aumentam com os raios atômicos (SHANNON, 1976a). Além disso, $d_{MQ \parallel}$ para as estruturas do tipo *Ph-like* estão próximas de d_{MQ} para o tipo *SiTe-type*, como na Figura 4.2 (c). O comportamento não monotônico de b_0 pode ser atribuído às mudanças nos parâmetros θ_{MQM} e θ_{MQQ} , causando variações na largura e profundidade das trincheiras. Enquanto θ_{MQQ} aumenta com os raios atômicos com uma taxa pequena, θ_{MQM} diminui com os raios em uma taxa maior, resultando em um estreitamento das trincheiras e, portanto, em uma tendência a reduzir b_0 como mostrado na Figura 4.2 (d). Assim, b_0 diminui devido às variações angulares e tende a aumentar devido aos raios atômicos, que são os dois parâmetros concorrentes que dão o comportamento não monotônico de b_0 para a estrutura do tipo *Ph-like*. As variações angulares não afetam a_0 por serem no sentido do zigue-zague, sendo regido principalmente por $d_{MQ \parallel}$. O parâmetro de anisotropia b_0/a_0 tem valores maiores (menores) para materiais mais leves (mais pesados) como mostrado na Figura 4.2 (e). Curiosamente, b_0/a_0 é próximo de 1 para os materiais baseados em Te, levando a uma fase quase tetragonal.

Existem resultados experimentais e teóricos limitados na literatura para alguns dos materiais MQ investigados aqui. A tabela 4.1 mostra os parâmetros estruturais calculados por nós em comparação com valores relatados na literatura. Assim, nossos parâmetros de rede calculados estão de acordo com os valores experimentais e teóricos disponíveis.

Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais para alguns compostos MQ e, em parênteses, os seus valores reportados na literatura.

MQ	Fase	a_0 (Å)	b_0 (Å)
SiSe (SA; SUN; WU, 2016)	SiTe-type	3,62 (3,62)	
SiTe (ZHANG et al., 2016)	SiTe-type	3,88 (3,99)	
GeSe (SA; SUN; WU, 2016)	SiTe-type	3,80 (3,81)	
GeTe (SA; SUN; WU, 2016)	SiTe-type	4,06 (4,06)	
SnTe (LIMA; BESSE; SILVA, 2020b)	SiTe-type	4,33 (4,29)	
GeS (LV et al., 2017)	Ph-like	3,68 (3,67)	4,43 (4,39)
GeSe (LV et al., 2017)	Ph-like	3,98 (3,92)	4,25 (4,30)
SnS (GOMES; CARVALHO, 2015)	Ph-like	4,08 (4,07)	4,31 (4,24)
SnSe (GOMES; CARVALHO, 2015)	Ph-like	4,31 (4,30)	4,31 (4,36)

4.3.2 Estabilidade

Nesta seção, discutiremos a estabilidade dos materiais MQ através de sua entalpia de formação ΔH (estabilidade energética) e dispersão de fônons (estabilidade vibracional).

4.3.2.1 Estabilidade energética

Aqui, para determinar a estabilidade energética, calculamos a entalpia de formação por fórmula unitária (ΔH) (PAN; YU, 2021) usando a seguinte equação,

$$\Delta H = (E_{\text{tot}} - n_M \mu_M - n_Q \mu_Q) / N, \quad (4.1)$$

onde N é o número de fórmula unitária na célula unitária, E_{tot} é a energia total da monocamada investigada, $n_{M(Q)}$ é o número de átomos do grupo IV (calcogênio) na célula unitária, $\mu_{M(Q)}$ é o potencial químico do elemento calculado como a energia total por átomo para os *bulk* de menor energia do elemento, ou seja, células tipo diamante para elementos do grupo IV, estrutura trigonal com grupo espacial $R\bar{3}$ para S, e estruturas trigonais $P3_121$ para ambos e Se e Te. Os resultados são mostrados na Figura 4.3.

As estruturas SiTe-type têm a menor entalpia de formação para todos os compostos, exceto para o composto SnS, para o qual Ph-like é menor por 9,1 %, enquanto para o composto SnSe, as entalpias de formação diferem apenas por 2 meV. Esses resultados indicam que as monocamadas sintetizadas experimentalmente na estrutura Ph-like,

como GeS, GeSe e SnSe (VAUGHN et al., 2010; LI et al., 2013; CHANG; PARKIN, 2020), têm as contrapartes de menor energia na estrutura SiTe-type.

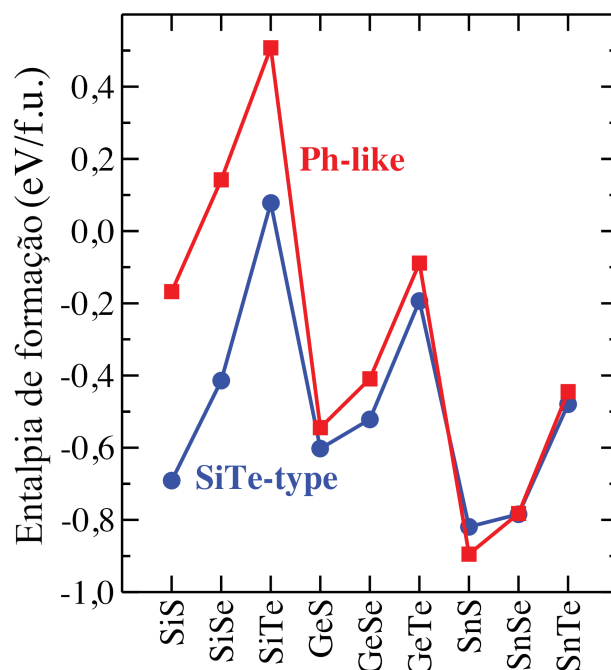


Figura 4.3 – Entalpias de formação calculadas para os monocalcogenetos do grupo IV nas estruturas SiTe-type e Ph-like.

Existem três compostos endotérmicos ($\Delta H > 0$), a saber, SiSe e SiTe na estrutura Ph-like e SiTe na estrutura SiTe-type, sendo materiais energeticamente instáveis na forma independente. Sua estabilização depende de mecanismos para o equilíbrio como o uso de um substrato (BANIK et al., 2019). Os outros 15 compostos são exotérmicos ($\Delta H < 0$), portanto, são energeticamente estáveis. A entalpia de formação diminui com os raios atômicos dos átomos Q exceto para os compostos SiS e GeS dos SiTe-type, enquanto aumenta para todos os compostos com os raios atômicos dos átomos M. Isso é atribuído à diferença de eletronegatividade entre M e Q, em que quanto mais estáveis os compostos, mais iônicas são suas ligações químicas (LIKITH; CIOBANU, 2022). Nossos resultados para a estabilidade energética dos compostos MQ motivam a busca experimental de rotas para a síntese da monocamada de monocalcogenetos de estrutura SiTe-type.

4.3.2.2 Estabilidade vibracional

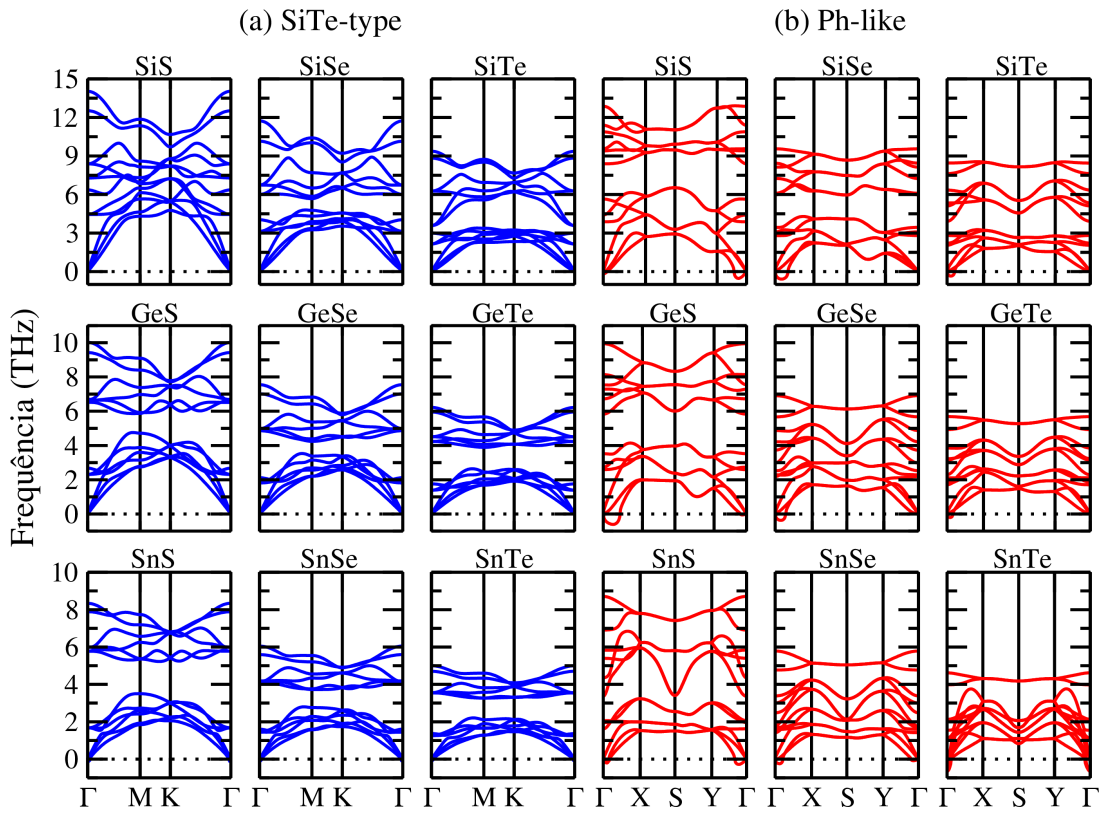


Figura 4.4 – Dispersões de fônons calculadas (usando o funcional GGA-PBE) para os monocalcogenetos do grupo IV em estruturas (a) *SiTe-type* e (b) *Ph-like*. As linhas pontilhadas em zero indicam o limite de frequência real/imaginário.

As estruturas das bandas de fônons para os compostos *MQ* são mostradas na Figura 4.4. Como todas as células primitivas possuem quatro átomos, existem 12 ramos de fônons (3 acústicos e 9 ópticos), em que os 3 ramos acústicos coexistem com 3 ramos ópticos em uma mesma região (de baixa frequência), revelando a possibilidade de espalhamento fônon-óptico forte (LI et al., 2016). Além disso, a mudança das espécies dos calcogênios ($S \rightarrow Se \rightarrow Te$) diminui a frequência máxima, e o mesmo comportamento é observado pela mudança do elemento do grupo IV ($Si \rightarrow Ge \rightarrow Te$). Atribuímos esse resultado à redução das frequências de vibração resultantes de comprimentos de ligação *M-Q* mais longos (mais fracos) (DZADE et al., 2010).

Focando primeiro nos compostos *SiTe-type*, notamos que todas as frequências de fônons são reais (não imaginárias), indicando uma estabilidade dinâmica na morfologia independente como na Figura 4.4 (a).

Ao analisar os compostos *Ph-like*, nossos resultados mostram que todas as composições possuem frequências imaginárias conforme visto na Figura 4.4 (b). Porém, seu comportamento pode ser separado em três grupos: *i*) a frequência imaginária dos vales sendo pequena ($|\omega| \leq 0,30$ THz) é considerada estável (SEIXAS, 2020), por exemplo,

SiTe, GeTe, SnS e SnSe; *ii*) a frequência imaginária sendo até 10 % da frequência mais alta é considerada semi-estável (INUI et al., 2022), por exemplo, SiS, SiSe, GeS e GeSe; e *iii*) os que não se enquadram em nenhum dos critérios mencionados anteriormente são considerados instáveis na forma independente, porém podem ser estabilizados quando sintetizados em um substrato ou sob diferentes condições de tensão (WEI et al., 2017; BANIK et al., 2019; BIANCO et al., 2019), por exemplo, SnTe.

4.3.3 Propriedades eletrônicas e ópticas

Considerando a estabilidade geral de todos os compostos SiTe-*type* a partir dos cálculos de fônons, e que alguns compostos Ph-*like* possuem frequências imaginárias em um nível que pode ser considerado estável (SEIXAS, 2020) ou estável quando depositado em um substrato (BANIK et al., 2019), discutimos, portanto, propriedades eletrônicas e ópticas para todos os compostos e abordamos as diferenças entre as duas estruturas.

4.3.3.1 Propriedades eletrônicas

Para analisar as propriedades eletrônicas, calculamos as estruturas de bandas eletrônicas com o funcional híbrido HSE06, que fornece uma melhor descrição dos *gaps* e dispersões de bandas do que o funcional semilocal PBE devido à correção parcial de erros de auto-interação. Testes incluindo acoplamento spin-órbita (SOC) foram realizados usando o funcional HSE06. No entanto, quando os efeitos do SOC foram avaliados, seus valores não foram relevantes, pois as dissociações nas bandas de condução e valência eram pequenas, em torno de 0,1 eV, como visto na Figura 4.5, além do já conhecido composto SiTe do SiTe-*type* se transformando em um isolante topológico (MA et al., 2016).

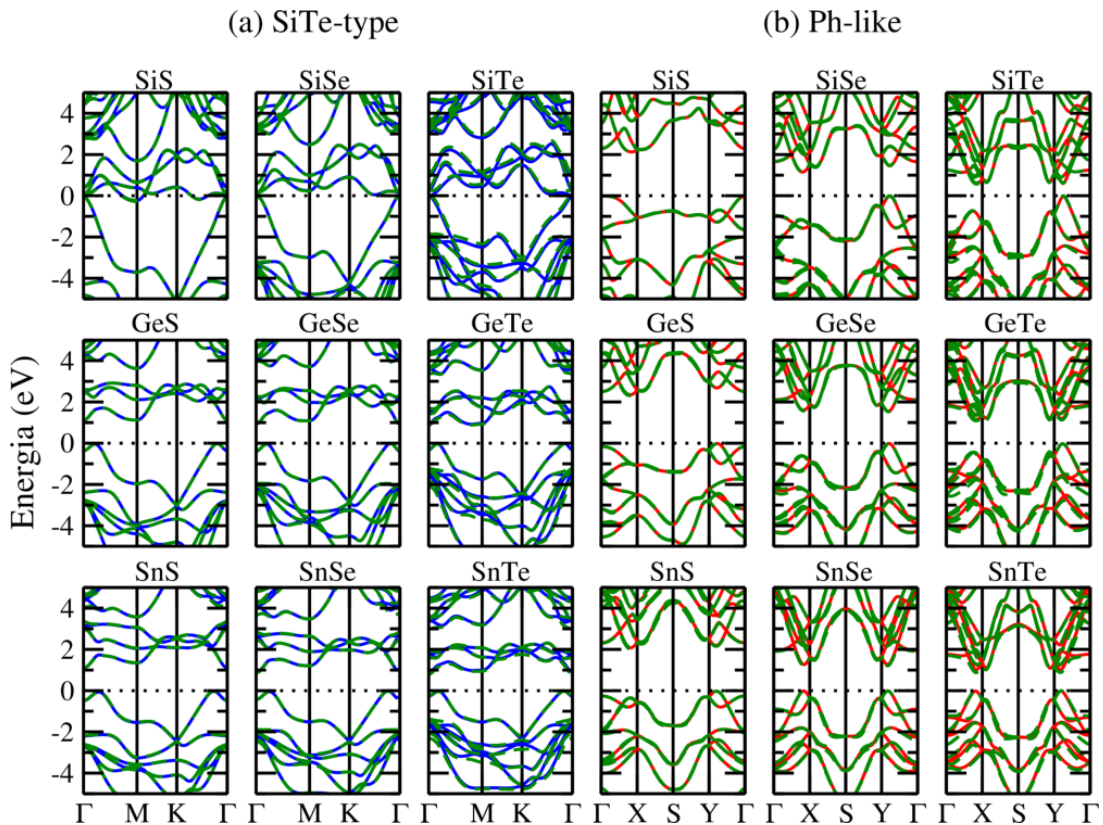


Figura 4.5 – Estruturas de bandas eletrônicas para os monocalcogenetos do grupo IV nas estruturas (a) *SiTe-type* e (b) *Ph-like*. As linhas sólidas representam a estrutura da banda calculada com o funcional híbrido HSE06, enquanto a linha tracejada verde representa a estrutura da banda calculada com SOC+HSE06. As linhas pontilhadas indicam o nível de Fermi, definido como zero para todos os materiais.

As estruturas de bandas para todos os materiais na fase *SiTe-type* possuem características semelhantes, mostradas na Figura 4.5 (a). SiS, SiSe e SiTe têm *band gaps* de 0,00 eV, 0,06 eV e 0,00 eV, respectivamente. Os materiais restantes têm *band gaps* indiretos na faixa de 0,91 a 1,14 eV com linhas de banda semelhantes, ou seja, o máximo da banda de valência (VBM) ao longo do caminho $\Gamma - M$, enquanto o mínimo da banda de condução (CBM) está no ponto Γ . Além disso, todas as bandas de valência têm amplas dispersões (largura de banda de valência maior que 5 eV), enquanto as bandas de condução são muito mais planas, especialmente em torno do ponto de alta simetria K . Esses estados localizados dão origem a picos em espectros ópticos, como em coeficientes de absorção e índices de refração.

As estruturas de bandas para os compostos na fase *Ph-like*, mostradas na Figura 4.5 (b), têm *band gaps* diretos para GeSe (1,56 eV) e SnTe (1,03 eV) com VBM e CBM em vales ao longo da direção $Y-\Gamma$. Todos os outros compostos têm *band gaps* indiretos na faixa de 0,6 a 2,4 eV. As posições do VBM e CBM variam com a composição do material, localizando-se em vales ao longo de $\Gamma-X$ ou $\Gamma-Y$. Além disso, as transições vale–vale

verticais dominam as excitações com energias abaixo de 4 eV. Essas características tornam esses materiais adequados para valetrônica, com excitações eletrônicas moduladas por polarização de luz (SCHAIBLEY et al., 2016; SARKAR; STRATAKIS, 2020).

As densidade de estados totais (DOS) de cada um dos compostos na fase *SiTe-type* são mostradas na Figura 4.6. Os calcogênios apresentam uma contribuição maior do que os elementos do grupo IV no VBM, enquanto que, no CBM os elementos do grupo IV apresentam uma maior contribuição, no entanto, com a mudança de calcogênio (S→Se→Te) a tendência é invertida, isto é, para Se ambos apresentam contribuição similar e, para Te, os calcogênios são mais presentes. O orbital p é o orbital mais ocupado para nos elementos do grupo IV para as energias mais negativas, no entanto, para energias próximas a 0 eV apresenta uma maior ocupação.

O mesmo comportamentos dos orbitais dos elementos do grupo IV pode ser observado para os compostos na fase *Ph-like* como mostrado na Figura 4.7. No entanto, ao contrário da fase *SiTe-type*, o CBM recebe uma contribuição predominantemente dos elementos do grupo IV. A mudança de calcogênio (S→Se→Te) possui uma menor influência, uma vez que apesar deles aumentarem a sua contribuição, a mesma continua sendo menor que as do elemento do grupo IV. Enquanto que, para o VBM, a contribuição do calcogênio é equivalente à do elemento do grupo IV, no entanto, com a mudança do calcogênio (S→Se→Te), a mesma passa a possuir uma maior predominância.

Devido ao fato dos átomos de Sn apresentarem ocupação no orbital f, todos os compostos com esse elemento do grupo IV apresentam ocupação em f, no entanto, os calcogênios apresentam ocupação nula nesse orbital para todos os compostos.

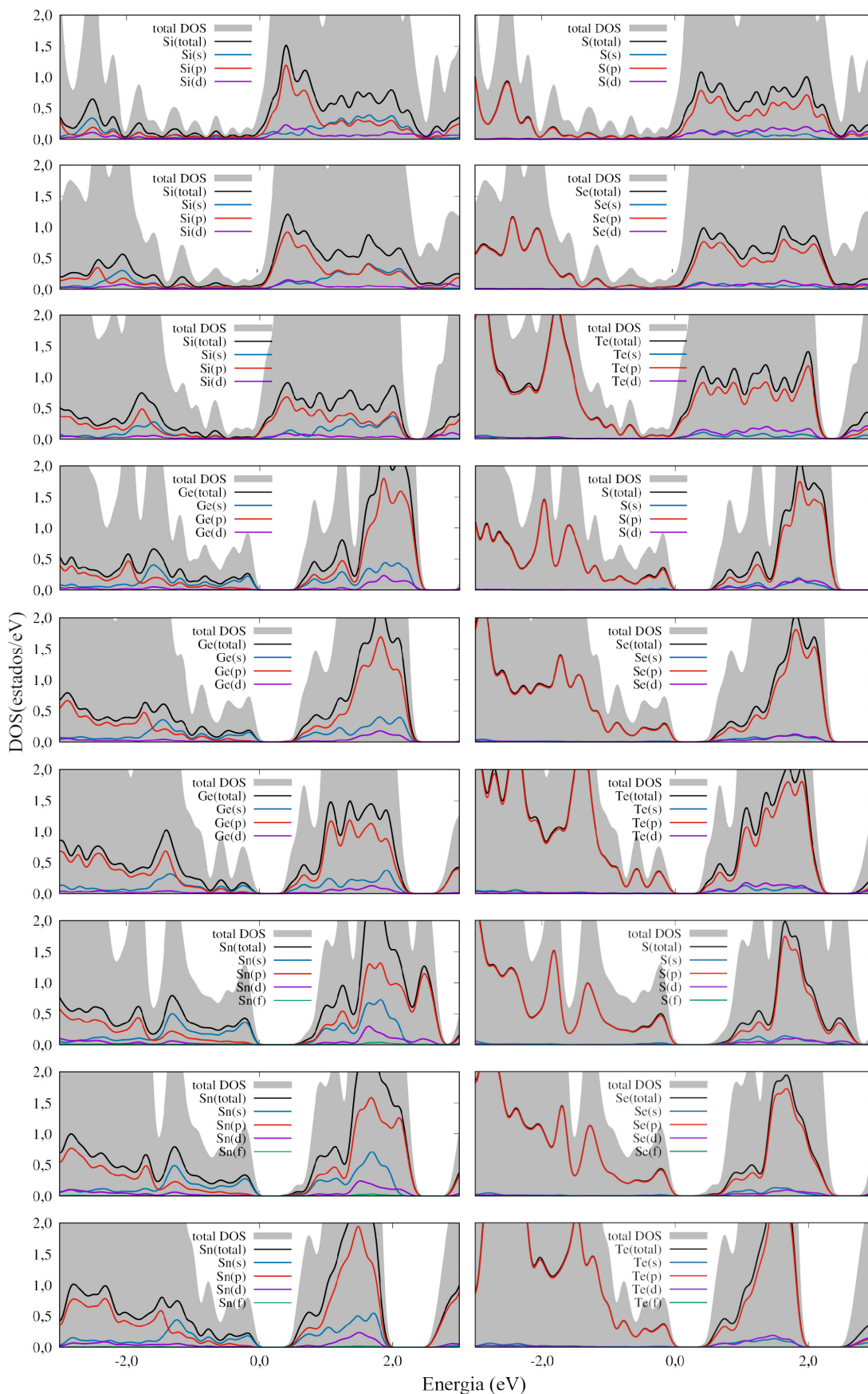


Figura 4.6 – Densidade de estados calculadas com o funcional PBE para os MQ SiTe-*type*. Cada painel apresenta a densidade de estados total (DOS) e a densidade de estados em cada orbital para todos os átomos. O nível de Fermi é definido como zero.

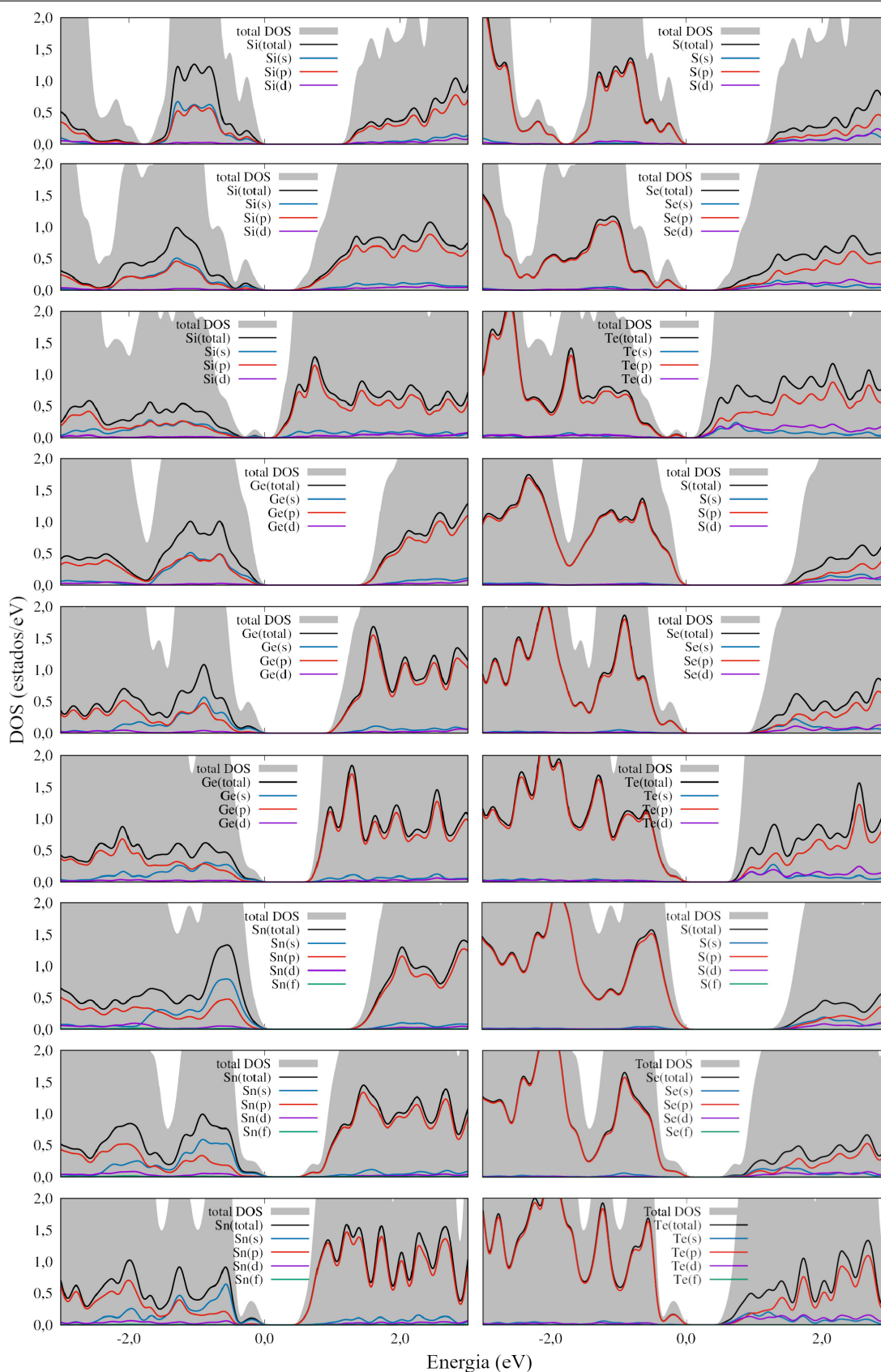


Figura 4.7 – Densidade de estados calculadas com o funcional PBE para os MQ Ph-like. Cada painel apresenta a densidade de estados total (DOS) e a densidade de estados em cada orbital para todos os átomos. O nível de Fermi é definido como zero.

4.3.3.2 Propriedades ópticas

Os coeficientes de absorção e os índices de refração foram calculados através do tensor dielétrico. Esses cálculos foram realizados usando o funcional PBE com deslocamento rígido baseado em HSE06, definido como $\delta_{\text{HSE06}} = E_g^{\text{HSE06}} - E_g^{\text{PBE}}$. Os valores de δ_{HSE06} estão disponíveis na Tabela 4.2. Para os compostos SiTe-*type* baseados em Si o deslocamento rígido não foi calculado uma vez que as suas propriedades ópticas não foram calculadas.

Tabela 4.2 – Parâmetros estruturais para alguns compostos MQ e, em parênteses, os seus valores reportados na literatura.

MQ	Fase	δ_{HSE06} (eV)
SiS	SiTe- <i>type</i>	-
	Ph- <i>like</i>	0,73
SiSe	SiTe- <i>type</i>	-
	Ph- <i>like</i>	0,52
SiTe	SiTe- <i>type</i>	-
	Ph- <i>like</i>	0,23
GeS	SiTe- <i>type</i>	0,41
	Ph- <i>like</i>	0,66
GeSe	SiTe- <i>type</i>	0,41
	Ph- <i>like</i>	0,43
GeTe	SiTe- <i>type</i>	0,37
	Ph- <i>like</i>	0,32
SnS	SiTe- <i>type</i>	0,42
	Ph- <i>like</i>	0,58
SnSe	SiTe- <i>type</i>	0,38
	Ph- <i>like</i>	0,46
SnTe	SiTe- <i>type</i>	0,34
	Ph- <i>like</i>	0,33

A Figura 4.8 (a) mostra o coeficiente de absorção para o composto GeS que

indica que na faixa visível do espectro as estruturas *SiTe-type* absorvem mais luz do que a estrutura do *Ph-like*. No entanto, a Figura 4.8 (b) indica que, ao alterar as espécies de calcogênio ($S \rightarrow Se \rightarrow Te$), ocorre um deslocamento para o vermelho dos picos do coeficiente de absorção. Em comparação, a estrutura *Ph-like* mostra uma absorção de luz em geral mais alta no visível.

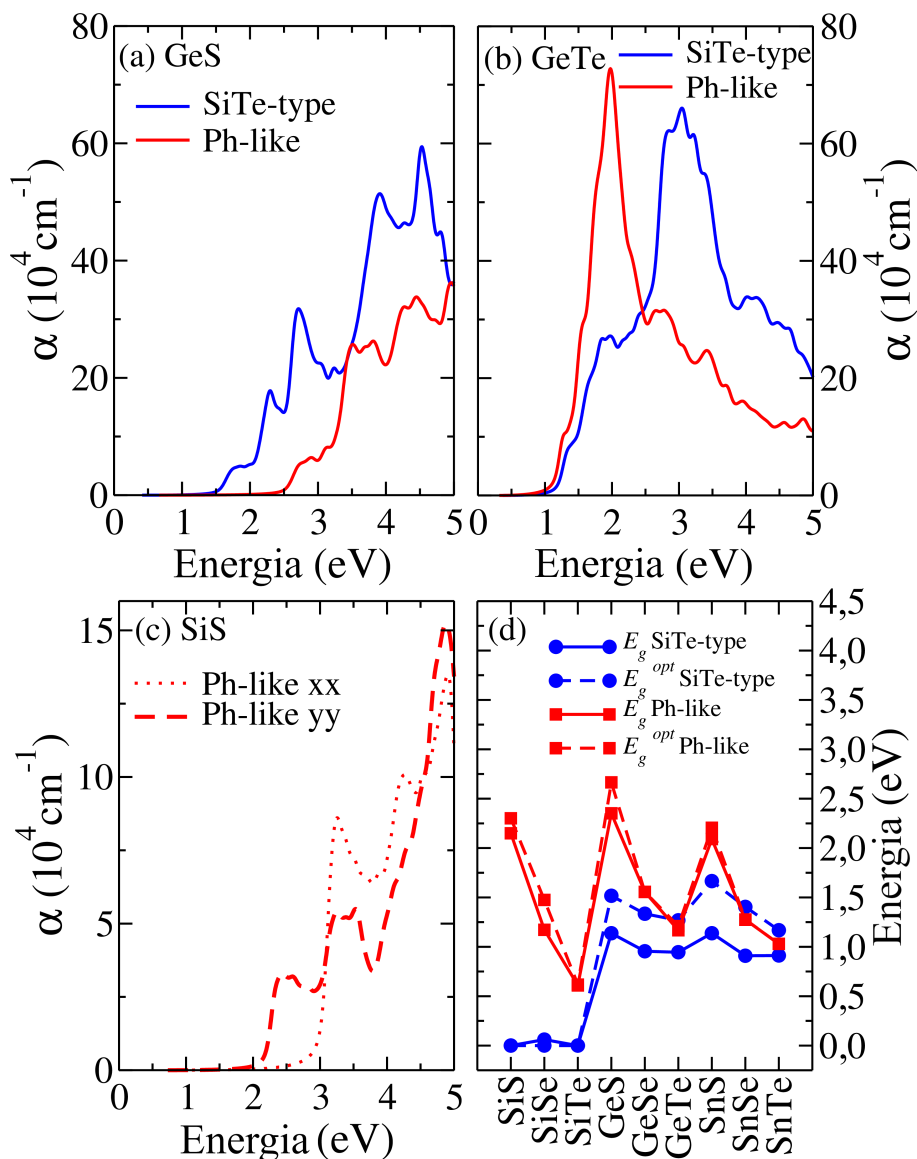


Figura 4.8 – Coeficiente de absorção α para (a) GeS e (b) GeTe nas estruturas *SiTe-type* e *Ph-like*. A polarização do coeficiente de absorção para SiS da estrutura *Ph-like* é mostrado em (c), e os *band gaps* fundamentais e ópticos, E_g e E_g^{opt} , para todos os compostos MQ do grupo IV são mostrados em (d).

O mesmo comportamento é observado para os demais MQs do grupo IV, incluídos na Figura 4.9; Observe que os resultados para os compostos Si nas estruturas *SiTe-type* não estão incluídos devido ao seu comportamento metálico ou *gap* próximo a zero.

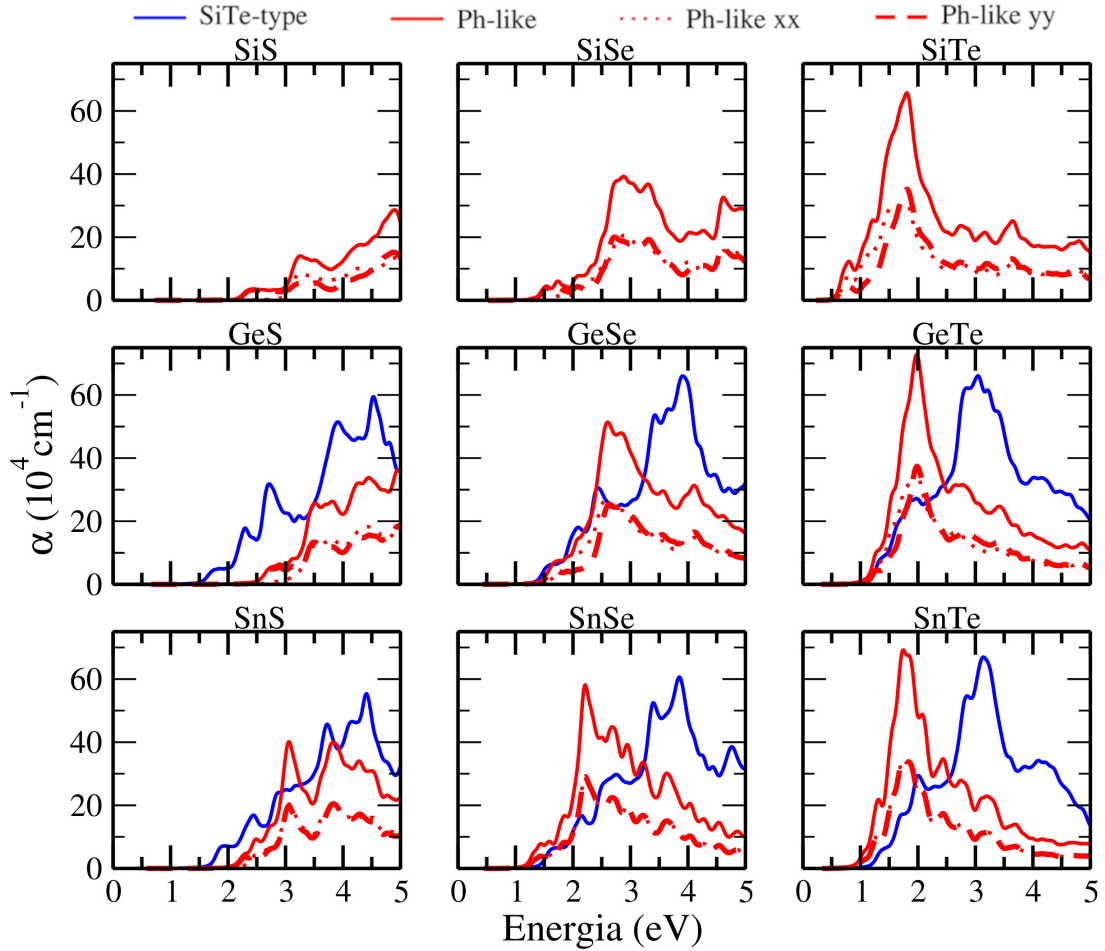


Figura 4.9 – Coeficiente de absorção α para todos os compostos MQ em ambas estruturas SiTe-*type* e Ph-*like*. Os compostos baseados em Si não possuem coeficiente de absorção na fase SiTe-*type* devido ao seu comportamento metálico ou *gap* próximo a zero.

Os coeficientes de absorção anisotrópicos nas direções xx e yy foram investigados em estudos anteriores devido a assimetrias de vale nas direções $\Gamma - X$ e $\Gamma - Y$ (XU et al., 2017; HU et al., 2022). Aqui, investigamos esse recurso, pois as estruturas de banda para a maioria dos nossos compostos Ph-*like* investigados apresentam esse aspecto e nenhuma anisotropia de absorção foi observada para nenhum dos materiais investigados na estrutura SiTe-*type*.

Apesar de SnSe e SnTe não apresentarem anisotropia significativa, todas as outras estruturas apresentam. No entanto, o composto SiS do Ph-*like* apresenta um comportamento singular considerando o fato de ter a maior anisotropia entre todos os compostos. A Figura 4.8 (c) mostra o coeficiente de absorção para as direções xx e yy do composto SiS do Ph-*like*. Um pico de absorção maior em energias mais baixas é observado com a polarização yy , enquanto para energias mais altas a direção xx tem um coeficiente de absorção maior. Além disso, o valor do *gap* óptico para o componente xx (2,91 eV) difere do *gap* para o componente yy (2,15 eV) em 0,76 eV. Considerando

que esta estrutura apresenta alta estabilidade com base em considerações energéticas e vibracionais, este resultado motiva futuras explorações experimentais de valetrônica em SiS na estrutura *Ph-like*.

Os *band gaps* fundamentais (E_g) e ópticos (E_g^{opt}) são indicados na Figura 4.8 (d). Ambos E_g e E_g^{opt} têm valores semelhantes para os compostos *Ph-like* como consequência de suas transições VBM→CBM de energia mais baixa nos vales nas direções Γ -X e/ou Γ -Y com energias semelhantes; assim, o *gap* direto é próximo ao fundamental. Além disso, é possível notar uma maior dependência das espécies de calcogênios (S→Se→Te), por exemplo, E_g^{opt} diminui de 2,30 eV (para SiS) para 0,62 eV (para SiTe), representando uma considerável redução do *band gap* de 70%. Os monocalcogenetos baseados em Ge e Sn apresentam comportamento similar.

Para os compostos *SiTe-type*, além dos compostos Si que exibem comportamento metálico ou pequeno *band gap*, os valores E_g e E_g^{opt} diferem em pelo menos 0,26 eV. Além disso, E_g e E_g^{opt} tendem a se comportar como um platô com seus valores variando em $\sim 0,2$ eV, indicando menor dependência com as espécies de calcogênios. Além disso, todos os compostos *SiTe-type* têm *band gap* ópticos na faixa de 0,70 a 2,1 eV, que inclui o valor ideal para a eficiência máxima de absorção solar.

O índice de refração complexo, visto na Figura 4.10 é dado por $\tilde{n} = n + ik$, onde n é a parte real e k é a parte imaginária. Considerando apenas a parte real, na Figura 4.10 (a), o índice de refração tem um pico próximo a 500 nm seguido de um pequeno decaimento que quase não tem oscilações para a estrutura *Ph-like*, enquanto para a estrutura *SiTe-type* há um pico mais alto próximo a 600 nm seguido de uma oscilação e depois um pequeno decaimento. Enquanto isso, a parte imaginária do índice de refração do *Ph-like* tem um pico próximo a 400 nm com um subsequente decaimento monotônico e a estrutura *SiTe-type* tem pico em torno de 550 nm com um decaimento oscilatório.

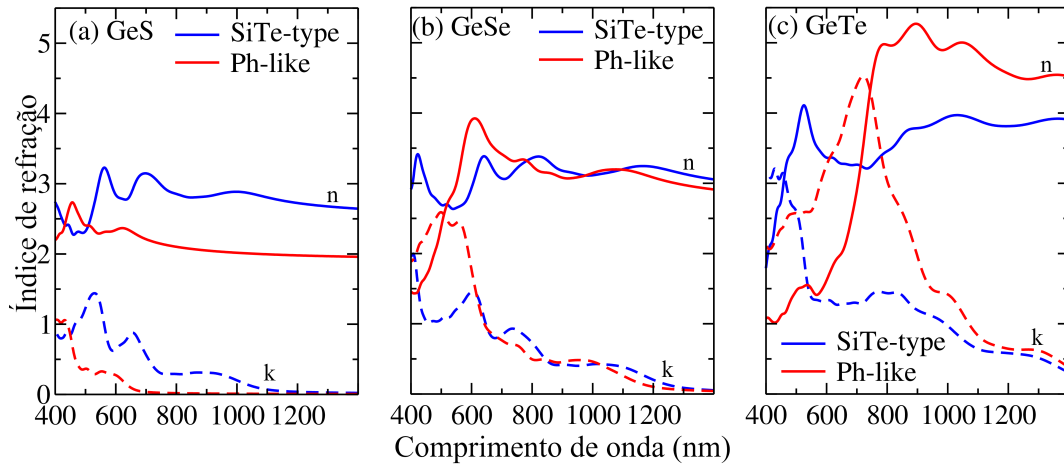


Figura 4.10 – Partes real e imaginária do índice de refração, n (linhas sólidas) e k (linhas tracejadas), para (a) GeS, (b) GeSe, e (c) GeTe nas estruturas *SiTe-type* e *Ph-like*.

A Figura 4.10 (b) indica que quando o calcogênio na fase *Ph-like* muda ($S \rightarrow Se$), os picos nas partes real e imaginária, n e k , tendem a se desviar para o vermelho, além de serem mais oscilatórios e aumentarem quase por um fator de 1,5 para a parte real e 2 para a parte imaginária. Enquanto isso, *SiTe-type* mostra um aumento da ordem de 0,5 em n e 1 em k , e ambos os picos são deslocados para o azul com um comportamento mais oscilatório. O aumento do pico em ambas partes imaginária e real do índice de refração ao alterar o calcogênio $Se \rightarrow Te$ segue a mesma tendência ao alterar $S \rightarrow Se$, com as estruturas *Ph-like* e *SiTe-type* tendo os picos deslocados para o vermelho e exibindo mais oscilações como na Figura 4.10 (c). Os outros compostos exibem um comportamento semelhante ao descrito aqui e estão incluídos na Figura 4.11. Nossos resultados indicam, portanto, que o índice de refração pode ser usado para diferenciar o composto e a fase dos materiais MQ. Li *et al.* mostrou que ambos n e k calculados concordam com seus valores experimentais para identificar diferentes fases de In_2Se_3 (LI *et al.*, 2022).

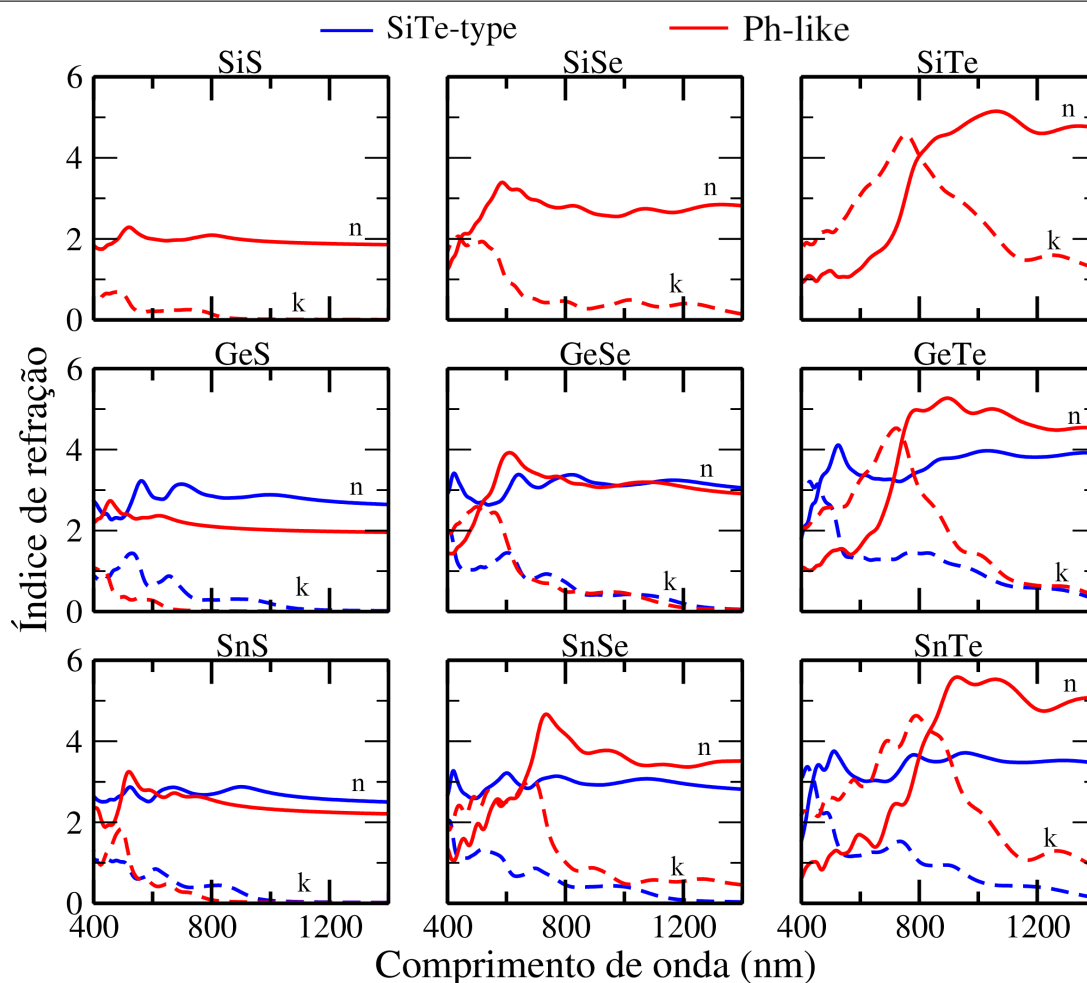


Figura 4.11 – Partes real e imaginária do índice de refração, n (linhas sólidas) e k (linhas tracejadas), para todos os compostos MQ nas estruturas $SiTe$ -type e Ph -like. Os compostos baseados em Si não possuem índice de refração na fase $SiTe$ -type devido ao seu comportamento metálico ou *gap* próximo a zero.

4.3.4 Bulk x monocamadas: estabilidade energética

Os já sintetizados $GeSe$, $SnSe$ e $SnTe$ são relatados na fase Ph -like (VAUGHN et al., 2010; LI et al., 2013; CHANG; PARKIN, 2020), enquanto os resultados relatados aqui afirmam que para esses três compostos a fase mais estável seria a $SiTe$ -type. Para entender melhor o polimorfismo desses compostos (GUO et al., 2023) as estruturas *bulk* compostas por duas monocamadas em suas células unitárias foram calculadas considerando os padrões de empilhamento AA e AB para a fase $SiTe$ -type e o já considerado empilhamento AA em sínteses para a fase Ph -like (MUKHERJEE et al., 2013) (resultados no Apêndice B). Esta seção contrasta energias de formação, decomposição de energias em conjunto com densidade de carga para os *bulks* de energia mais baixas com suas contrapartes de monocamadas.

A Figura 4.12 descreve a entalpia de formação para as monocamadas discutidas anteriormente na Seção 4.3.2.1 e seus *bulks*. As monocamadas têm a fase mais estável

para as estruturas *SiTe-type* com o composto *SnSe* possuindo valores de entalpia semelhantes para ambas as fases. Quando as mesmas análises são realizadas para os *bulks*, esse comportamento é o oposto. A fase mais estável torna-se a *Ph-like*, com o composto *GeSe* tendo valores próximos. Vale ressaltar também que as monocamadas apresentam valores de entalpia de formação mais baixos que os *bulks*, indicando maior estabilidade energética o que motiva a síntese experimental desses materiais em sua forma independente. Além disso, ambas as formas seguem a mesma tendência de *GeSe* ter um alto valor de entalpia seguido por uma diminuição de entalpia para *SnSe* enquanto aumenta o valor de *SnTe*.

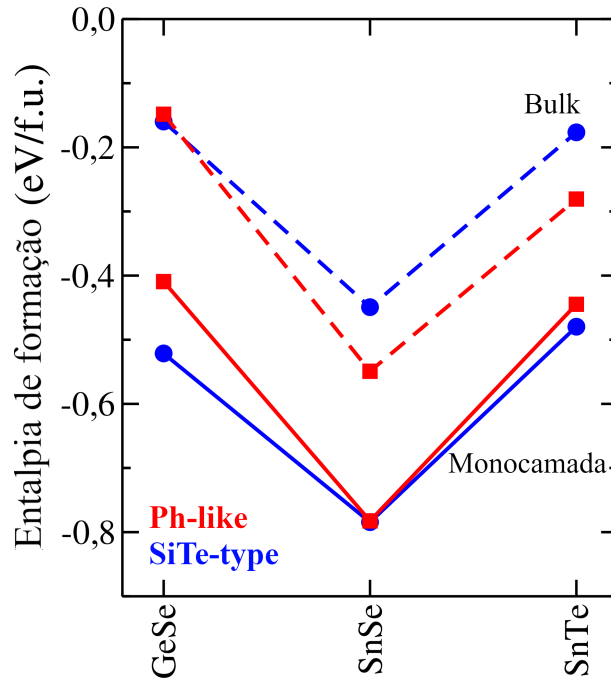


Figura 4.12 – Entalpias de formação calculadas para os monocalcogenetos do grupo IV nas estruturas *SiTe-type* e *Ph-like* nas formas de monocamada (sólido) e *bulk* (tracejado).

Neste trabalho, a decomposição de propriedades energéticas (LIMA; CATURRELLO; DA SILVA, 2022) foi utilizada como ferramenta para entender melhor as interações intercamadas. Tabela 4.3 mostra a energia de esfoliação para as monocamadas congeladas em suas geometrias *bulk* [$E_{exf}^{frozen} = (E_{tot}^{bulk} - E_{1L}^{frozen} - E_{2L}^{frozen})/2A$], onde E_{tot}^{bulk} , E_{1L}^{frozen} , E_{2L}^{frozen} e $2A$ são a energia total do *bulk*, a energia da camada congelada 1, a energia da camada congelada 2 e o número de interfaces (2) vezes a área da superfície interfacial, respectivamente; a energia de esfoliação para as monocamadas totalmente otimizadas [$E_{exf}^{free} = (E_{tot}^{bulk} - E_{1L}^{relaxed} - E_{2L}^{relaxed})/2A$], onde $E_{1L}^{relaxed}$ e $E_{2L}^{relaxed}$ representam a energia da camada totalmente otimizada 1 e da camada totalmente otimizada 2; e a energia média de deformação para monocamadas [$\overline{E}_{def} = (E_{def}^1 + E_{def}^2)/2$], onde $E_{def}^1 = E_{1L}^{frozen} - E_{1L}^{relaxed}$ e $E_{def}^2 = E_{2L}^{frozen} - E_{2L}^{relaxed}$.

Tabela 4.3 – Propriedades energéticas dos *bulks* SiTe-*type* e Ph-*like*. Energia de esfoliação para as monocamadas congeladas em suas geometrias *bulk*, E_{exf}^{frozen} , energia de esfoliação para as monocamadas totalmente otimizadas, E_{exf}^{free} , e energia de deformação média, \overline{E}_{def} .

MQ	Fase	E_{exf}^{frozen}	E_{exf}^{free}	\overline{E}_{def}
		($\frac{\text{meV}}{\text{Å}^2}$)	($\frac{\text{meV}}{\text{Å}^2}$)	($\frac{\text{meV}}{\text{Å}^2}$)
GeSe	SiTe- <i>type</i>	16,80	16,74	0,06
	Ph- <i>like</i>	36,17	28,74	7,43
SnSe	SiTe- <i>type</i>	16,41	16,35	0,06
	Ph- <i>like</i>	42,60	27,77	14,82
SnTe	SiTe- <i>type</i>	17,35	17,24	0,11
	Ph- <i>like</i>	42,99	32,23	10,76

As estruturas SiTe-*type* apresentam a menor E_{exf}^{frozen} com valores de 16,80, 16,41 e 17,35 meV/Å² para GeSe, SnSe e SnTe, respectivamente. Os valores obtidos para as estruturas Ph-*like* são 36,17, 42,60 e 42,99 meV/Å² para os mesmos compostos, representando cerca do dobro dos valores das estruturas SiTe-*type*. E_{exf}^{frozen} para a fase Ph-*like* se aproxima de 40 meV/Å², que é o dobro das energias típicas de esfoliação de ligação de van der Waals (BJÖRKMAN et al., 2012; LIAO et al., 2014), indicando a presença de outro mecanismo de ligação intercamadas além das interações de van der Waals apenas para esta fase. E_{exf}^{free} também apresenta maiores valores de energia para as estruturas Ph-*like* do que SiTe-*type*. As energias são 28,74, 27,77 e 32,23 meV/Å² para Ph-*like*, contra 16,74, 16,35 e 17,24 meV/Å² para SiTe-*type* para GeSe, SnSe e SnTe, respectivamente. O fato das estruturas SiTe-*type* possuírem valores semelhantes para ambas as energias de esfoliação significa que suas energias de deformação de monocamada são baixas, estando na faixa de 0,06 a 0,11 meV/Å², o que significa que a interação intercamadas não afeta as geometrias da monocamada nos *bulks*. Ao contrário, o \overline{E}_{def} para o Ph-*like* cai na faixa de 7,43 a 14,82 meV/Å², que são valores duas ordens de grandeza superiores aos da outra fase, mostrando que as camadas causam uma deformação considerável umas sobre as outras nesta fase.

Caracterizamos ainda mais os mecanismos de ligação intercamadas por meio de análise de densidade de carga espacial para ambas as fases. As fatias da densidade de carga dos compostos GeSe, SnSe e SnTe são mostradas na Figura 4.13. Há uma concentração de carga na região de intercamadas apenas para a estrutura Ph-*like*, no

entanto, a fase *SiTe-type* apresenta carga mínima na região de intercamadas típica de ligações puramente de van der Waals. Estes resultados corroboram com os valores de energia apresentados na Tabela 4.3.

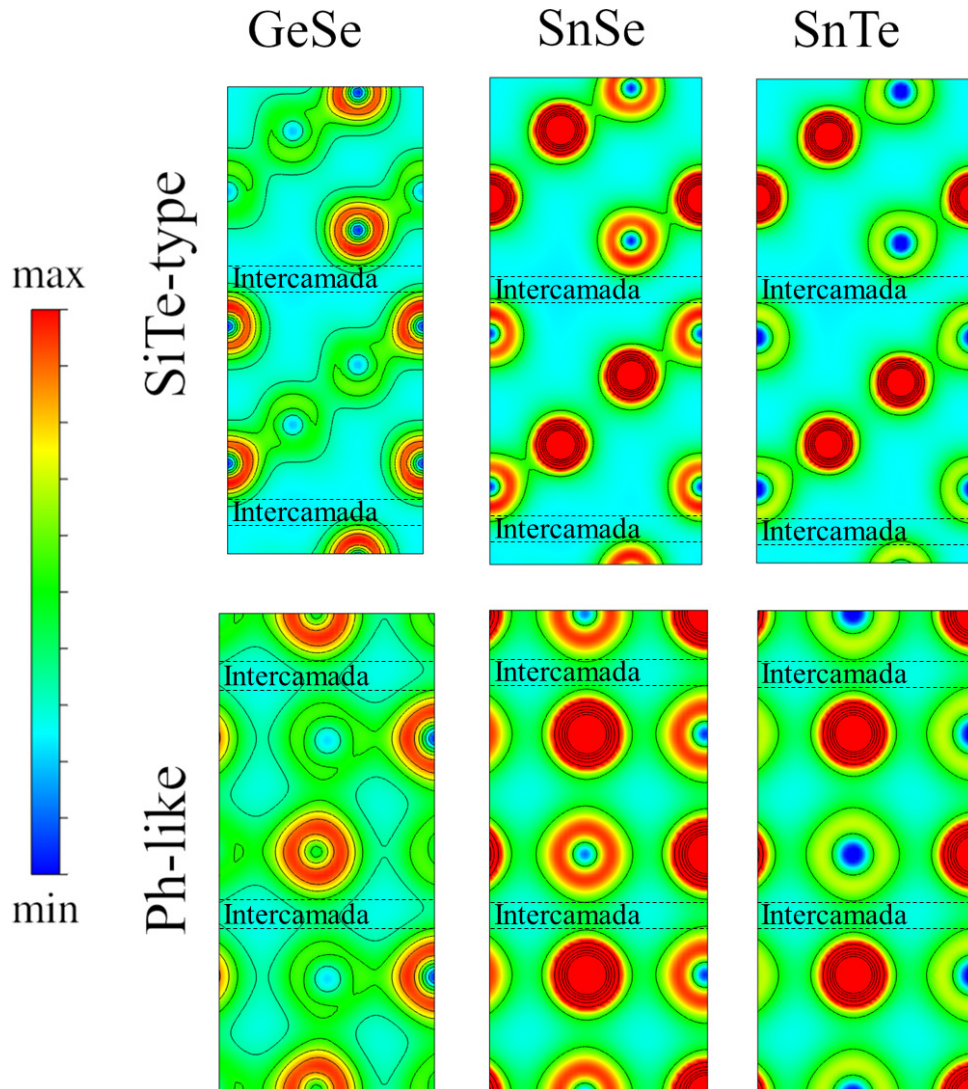


Figura 4.13 – Fatia da densidade de carga para os compostos GeSe (esquerda), SnSe (meio) e SnTe (direita) para as estruturas *SiTe-type* (cima) e *Ph-like* (baixo).

4.4 Conclusões

Realizamos cálculos DFT-PBE/HSE06 para investigar as propriedades estruturais e optoeletrônicas dos monocalcogenetos da família MQ , onde $M = \text{Si, Ge e Sn}$; e $Q = \text{S, Se e Te}$, nas estruturas $P\bar{3}m1$ (*SiTe-type*) e $Pmn2_1$ (*Ph-like*). Os parâmetros de rede das estruturas hexagonais *SiTe-type* aumentam monotonicamente em função dos raios atômicos. Por outro lado, nas estruturas ortorrômbicas *Ph-like*, apenas a_0 se comporta da mesma maneira, enquanto b_0 apresenta comportamento não monotônico. Isso ocorre porque a variação angular tende a reduzir b_0 enquanto os raios atômicos tendem a

aumentá-lo, resultando em parâmetros de anisotropia (b_0/a_0) maiores para compostos mais leves e tendendo a se aproximar de 1 para materiais baseados em Te.

As entalpias de formação calculadas mostram que, exceto para o composto SnS, as fases SiTe-*type* são, em geral, as estruturas de menor energia, apesar de serem as menos investigadas. A maioria dos materiais MQ sintetizados até agora foram relatados na estrutura Ph-*like* (VAUGHN et al., 2010; LI et al., 2013; CHANG; PARKIN, 2020). Os espectros de fônons calculados mostram que todos os materiais SiTe-*type* são estruturalmente estáveis, ou seja, sem frequências imaginárias. Os materiais na estrutura Ph-*like* foram divididos em 3 grupos, a saber, *i*) estável (SiTe, GeTe e SnS), *ii*) semi-estável (SiS, SiSe, GeS e GeSe) e *iii*) instável (SnSe e SnTe) de acordo com o valor absoluto das frequências negativas em Γ . Essas frequências negativas próximas a Γ podem indicar instabilidades estruturais da rede, mas não podem descartar que esses materiais possam ser estabilizados quando depositados em um substrato, sob tensão ou com fases de temperatura mais alta.

Para as propriedades eletrônicas, todos os compostos SiTe-*type* possuem *band gaps* indiretos na faixa de 0,9 até 1,1 eV com grandes dispersões na banda de valência, exceto os compostos baseados em Si, que apresentam *band gaps* menores que 0,06 eV. Na estrutura Ph-*like*, GeSe e SnTe, possuem *band gaps* diretos de 1,56 eV e 1,03 eV, respectivamente, enquanto os outros compostos possuem *band gaps* indireto na faixa de 0,61 até 2,35 eV. O VBM e o CBM estão localizados ao longo dos vales Γ -X ou Γ -Y, tornando esses materiais promissores para a valetrônica. Devido à sua alta anisotropia, o composto SiS do Ph-*like* apresenta uma polarização interessante no coeficiente de absorção, com uma diferença E_g^{opt} entre as direções xx e yy de 0,76 eV.

Para ambas as fases, o *band gap* é menor para espécies de calcogênio com raios atômicos maiores (S→Se→Te). Este desvio para o vermelho também é observado para o coeficiente de absorção em ambas as fases, sendo mais significativo na fase Ph-*like* do que na SiTe-*type*. Os *band gaps* fundamental e óptico, E_g e E_g^{opt} , para SiTe-*type* apresentam pequenas variações e estão na faixa de 0,9 a 1,7 eV, ou seja, eles se enquadram na faixa de eficiência do pico de absorção solar, enquanto os compostos Ph-*like* possuem *gaps* fora dessa faixa. Os índices de refração complexos das duas fases apresentam comportamento distinto com picos característicos de cada estrutura. Por esta razão, propomos aqui a utilização deste parâmetro para diferenciar e identificar as fases com um determinado composto.

A comparação das propriedades energéticas entre os *bulks* e as monocamadas mostrou uma inversão da estabilidade das fases SiTe-*type* e Ph-*like*, com o Ph-*like* sendo mais estável energeticamente do que SiTe-*type* para os compostos SnSe e SnTe enquanto possui entalpias de formação próximas para os compostos GeSe. No entanto, as monocamadas ainda apresentam energias de formação menores que os *bulks*, indicando maior

estabilidade. A energia de esfoliação para as geometrias do *bulk* congelado apresenta valores em torno do dobro para as estruturas *Ph-like*, atingindo o dobro das energias típicas de esfoliação de van der Waals, $40 \text{ meV}/\text{Å}^2$, enquanto a energia de esfoliação para as monocamadas totalmente otimizadas apresenta uma redução das energias das estruturas *Ph-like*, mas ainda é maior que as estruturas *SiTe-type*, indicando uma deformação das geometrias das monocamadas. Essa deformação varia de 0,06 a 0,11 $\text{meV}/\text{Å}^2$ para as estruturas *SiTe-type* que representam uma pequena interação intercamadas, enquanto a variação da estrutura *Ph-like* vai de 7,43 a 14,82 $\text{meV}/\text{Å}^2$, que representa uma deformação considerável das camadas causadas umas pelas outras. A fatia da densidade de carga mostrou concentração de carga na região de intercamadas dos compostos *Ph-like* e carga mínima na região de intercamadas dos compostos *SiTe-type*. Por fim, esperamos que estes resultados chamem a atenção para a dependência das propriedades eletrônicas e ópticas da estrutura cristalina nesta família de materiais monocalcogenetos do grupo IV, motivando novos estudos teóricos e experimentais.

5 Uma investigação *ab initio* de materiais Janus derivados dos monocalcogenetos do grupo IV com fase $P\bar{3}m1$

Após os resultados promissores apresentados no capítulo anterior, notamos a existência de uma lacuna de conhecimento na literatura sobre materiais Janus hexagonais, onde a quebra da simetria de inversão pode ativar propriedades promissoras para aplicações variadas. Neste capítulo, iremos explorar de forma teórica o potencial dos materiais Janus derivados dos monocalcogenetos do grupo IV para aplicações tecnológicas através da investigação da estabilidade e da caracterização de suas propriedades optoeletrônicas.

5.1 Motivação e resumo

Os materiais Janus 2D compõem uma nova classe de material que consiste em estruturas 2D assimétricas com diferentes características nas suas superfícies. (VU et al., 2021a). A realização experimental dos materiais Janus MoSSe (LU et al., 2017) abriu caminho para mais estudos desses materiais. Materiais Janus WSSe, MoSSe e suas heteroestruturas tiveram suas sínteses relatadas usando uma técnica de temperatura ambiente com alta qualidade estrutural e óptica por Trivedi et al. (2020). A monocamada metálica Janus MoSH foi sintetizada usando um tratamento consistindo de H₂-plasma por Wan et al. (2021).

Nesse contexto, prever as propriedades de novos materiais Janus 2D em simulações *ab initio*, como aquelas baseadas nos cálculos da teoria funcional da densidade (DFT), ampliam as perspectivas de aplicabilidade dessa intrigante classe de materiais. Estudos recentes de materiais Janus 2D descrevem propriedades e aplicações desses materiais. Bui, Jappor e Hieu (2019) estudaram materiais Janus Ga₂SSe, Ga₂STe, e Ga₂SeTe que apresentam comportamento semicondutor com grandes constantes dielétricas, sendo assim propostos para serem usados como absorvedores fotovoltaicos e detectores de ultravioleta. Monocalcogenetos do grupo III de Janus M₂XY (M = Ga, e In; X/Y = S, Se e Te) foram propostos como fotocatalisadores para a quebra de moléculas de água para a produção de energia por Huang, Shi e Wang (2019) por ter um *band gap* na faixa de 1,54–2,98 eV. Enquanto os estudos das propriedades eletrônicas, mecânicas e piezoelétricas do material Janus ZnXY₂ (X = Ge, Sn e Si; Y = S, Se e Te) foram realizados por Zhang et al. (2022) indicando potenciais promissores para aplicações em

nanodispositivos flexíveis e sistemas eletromecânicos.

Através de simulações *ab initio* de DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) estudamos as propriedades das Janus SGeGeSe, SSnSnSe, SGeSnS e SeGeSnSe derivados dos monocalcogenetos $P\bar{3}m1$ 2D. As monocamadas exploradas neste trabalho possuem uma célula unitária hexagonal com os calcogênios S e Se sendo as camadas externas e os átomos do grupo IV Ge e Sn sendo as camadas centrais. Ambas as estruturas externas e internas de Janus foram investigadas. Pudemos verificar a estabilidade destes materiais através de cálculos de dispersões de fônons para verificar a estabilidade dinâmica; através do critério de estabilidade de Maździarz, módulo de Young e razão de Poisson verificamos a estabilidade mecânica; e através da energia de formação examinamos a estabilidade energética. As estruturas de bandas eletrônicas apresentam alta assimetria elétron-buraco com *band gaps* indiretos para todos os compostos.

5.2 Metodologia

5.2.1 Parâmetros computacionais

Simulações *ab initio* baseadas na DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) dentro da abordagem do projetor de ondas aumentadas (BLÖCHL, 1994b; KRESSE; JOUBERT, 1999) conforme implementado no *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) (KRESSE; HAFNER, 1993; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996) geram os resultados relatados neste capítulo. A obtenção de geometrias otimizadas, a análise de estabilidade, a exploração de carga de Bader e a caracterização da densidade local de estados (DOS) adotando a aproximação generalizada de gradientes (GGA) para o funcional de troca e correlação conforme proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). No entanto, para obtermos uma estrutura de banda precisa empregamos o funcional de troca e correlação híbrido HSE06 (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003). Detalhes dos parâmetros computacionais podem ser encontrados no Apêndice C.

5.2.2 Análises

- **Estrutura de banda de fônons:** As simulações da estrutura de banda de fônons usam o código Phonopy (TOGO; TANAKA, 2015) dentro da abordagem de deslocamento finito usando uma supercélula $3 \times 3 \times 1$.
- **Propriedades Elásticas:** O código VASP calcula a matriz Hessiana dentro da abordagem de diferenças finitas, o código Mechelastic (SINGH et al., 2018; SINGH et al., 2021) calcula a constante elástica bidimensional e o ElATools (YALAMEHA;

[NOURBAKHSI; VASHAEE, 2021](#)) calcula o módulo de Young polar e o coeficiente de Poisson polar ou acessando as propriedades elásticas anisotrópicas.

- **Análise Energética:** Três parâmetros energéticos acessam a estabilidade energética dos Janus monocalcogenetos $P3m1$, ou seja, (i) A energia de coesão, calculada como:

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{tot}} - \sum_i E_i^{\text{atm}}, \quad (5.1)$$

onde E_{tot} é a energia total da monocamada Janus, e E_i^{atm} é a energia total do átomo i calculada em uma grande célula unitária. A soma percorre todos os átomos envolvidos. (ii) A energia de formação, calculada por:

$$E_F = E_{\text{tot}}^{QA/A'Q'} - (1/2)E_{\text{tot}}^{A_2Q_2} - (1/2)E_{\text{tot}}^{A'_2Q'_2}, \quad (5.2)$$

onde Q e $Q' = S$ ou Se representam as camadas de calcogênios mais externas enquanto A e $A' = Ge$ ou Sn representam os átomos internos do grupo IV. Além disso, $E_{\text{tot}}^{AB/CD}$ é a energia total por célula unitária para as monocamadas $P3m1$ Janus, enquanto $E_{\text{tot}}^{A_2Q_2}$ e $E_{\text{tot}}^{A'_2Q'_2}$ são as energias totais por célula unitária para monocamadas $P3m1$ não Janus. Trabalhos anteriores empregaram este parâmetro como parte da análise energética ([SEIXAS, 2020](#)). (iii) Pesquisadores frequentemente exploram monocamadas de monocalcogenetos Janus com estruturas derivadas da estrutura ortorrômbica SnS , grupo espacial $Pmn2_1$ ([SEIXAS, 2020](#); [FANG et al., 2021](#); [BOUZIANI et al., 2021](#); [ZHU; WANG; MI, 2020](#)). Estes materiais têm a mesma fórmula unitária das monocamadas Janus $P3m1$ investigadas neste trabalho. Assim, exploramos a estabilidade relativa, $\Delta E_{\text{tot}}^{P3m1/ortho.}$, entre esses dois arquétipos por sua diferença total de energia

$$\Delta E_{\text{tot}}^{P3m1/ortho.} = E_{\text{tot}}^{P3m1} - E_{\text{tot}}^{ortho.}, \quad (5.3)$$

onde E_{tot}^{P3m1} é a energia total por célula unitária das monocamadas Janus $P3m1$, e $E_{\text{tot}}^{ortho.}$ é a energia total por célula unitária das monocamadas Janus ortorrômbicas, ambas com a mesma fórmula química.

5.3 Resultados e discussões

5.3.1 Estrutura cristalina

A Figura 5.1 descreve as monocamadas de Janus que exploramos aqui, que possuem uma célula unitária hexagonal composta de átomos do grupo IV em uma camada central curvada em forma de favo de mel entre duas redes triangulares de calcogênios. Exploramos as estruturas externas e internas de Janus. As externas quebram a simetria de inversão com terminações de superfícies de calcogênios distintas (Ver

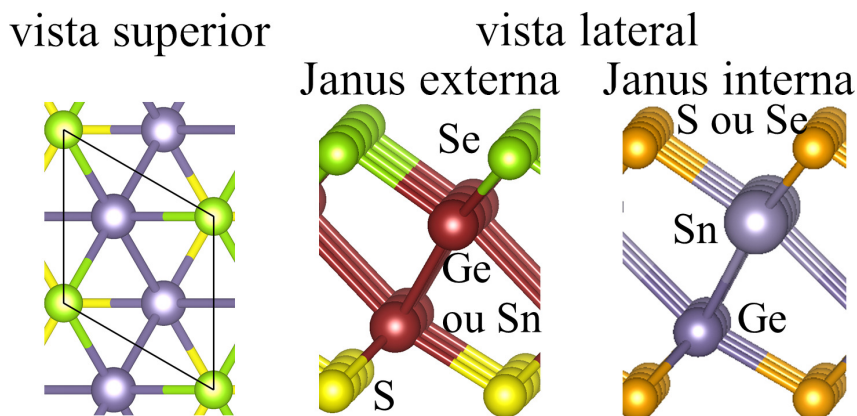


Figura 5.1 – Representação bola e vareta das estruturas monocalcogenetos Janus. O painel na esquerda mostra a vista superior da estrutura $P\bar{3}m1$, análoga a todos os compostos investigados. O painel central mostra a vista lateral das Janus externas, enquanto o painel da direita mostra a vista lateral das Janus internas. A superfície é composta por átomos S e/ou Se e a região do núcleo é formada por átomos Ge e/ou Sn.

Figura 5.1, painel central), enquanto as estruturas Janus internas têm terminações de superfície iguais, porém, com uma região central misturando átomos do grupo IV (como Ge e Sn) que quebra sua simetria de inversão (Veja o painel mais à direita na Figura 5.1). Essas estruturas se originam de monocalcogenetos centrossimétricos do grupo IV previamente investigados com grupo espacial $P\bar{3}m1$. (LIMA; BESSE; SILVA, 2020a; ZHANG et al., 2016; MA et al., 2016) No entanto, a formação de estruturas Janus quebra a simetria do centro de inversão e revela novas características optoeletrônicas (YIN et al., 2021).

A Tabela 5.1 mostra alguns parâmetros estruturais. O parâmetro de rede (a) correlaciona-se bem com os raios atômicos (SHANNON, 1976b) considerando que átomos Ge (S) têm raios mais curtos que Sn (Se).

Tabela 5.1 – Dados estruturais para estruturas $QAA'Q'$ (A e $A' = \text{Ge}$ e/ou Sn ; Q e $Q' = \text{S}$ e/ou Se). Parâmetro de rede, a_0 ; comprimentos de ligação entre Q - A (d_{QA}), A - A' ($d_{AA'}$) e A' - Q' ($d_{A'Q'}$) primeiros sítios vizinhos; ângulo entre A - A' - A ($\theta_{AA'}$) é o mesmo para A' - A - A' .

	a_0	d_{QA}	$d_{AA'}$	$d_{A'Q'}$	$\theta_{AA'}$
	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(°)
SGeGeSe	3,73	2,47 ^a	2,98	2,56 ^b	77,6
SGeSnS	3,81	2,48 ^a	3,17	2,61 ^c	73,9
SeGeSnSe	3,95	2,61 ^b	3,18	2,74 ^d	76,8
SSnSnSe	4,02	2,65 ^c	3,37	2,75 ^d	73,1

^a Ge-S; ^b Ge-Se; ^c Sn-S; ^d Sn-Se

Além disso, a Tabela 5.1 apresenta o comprimento de ligação entre os átomos do grupo IV ($d_{AA'}$) e duas distâncias de ligação entre os átomos do grupo IV e calcogênio, Q , enquanto d_{QA} ($d_{A'Q'}$) é definido como o valor mais curto (mais longo) in isto é, para SGeGeSe, d_{QA} são comprimentos de ligação Ge-S e $d_{A'Q'}$ são Ge-Se; SGeSnS tem d_{QA} como comprimentos Ge-S e $d_{A'Q'}$ como Sn-S; SeGeSnSe tem d_{QA} para comprimentos Ge-Se e $d_{A'Q'}$ para Sn-Se; e para SSnSnSe, d_{QA} refere-se a comprimentos Sn-S e $d_{A'Q'}$ para Sn-Se.

De fato, os comprimentos de ligação para as mesmas espécies de pares atômicos são próximos para compostos distintos. Por exemplo, o comprimento da ligação Ge-S aumenta apenas 0,01 eV das estruturas SGeGeSe para SGeSnS. No entanto, esses comprimentos de ligação não são o único parâmetro importante. O ângulo $\theta_{AA'}$ ajusta-se para manter comprimentos de ligação constantes para os mesmos pares atômicos. Por exemplo, SGeSnS e SeGeSnSe apresentam distâncias Ge-Sn semelhantes, porém, $\theta_{AA'}$ muda devido aos comprimentos das ligações entre o calcogênio e o átomo do grupo IV. (O ângulo Sn-Ge-Sn é igual ao ângulo Ge-Sn-Ge para os compostos SGeSnS e SeGeSnSe.) Assim, tanto os comprimentos de ligação quanto os ângulos influenciam os valores do parâmetro de rede.

5.3.2 Estabilidade estrutural

Nesta seção, investigamos a estabilidade desses materiais por meio de três análises: (i) Uma exploração das propriedades elásticas estabelece a estabilidade mecânica; (ii) o espectro de fônons fornece informações sobre a estabilidade dinâmica; (iii) e verificação da energia total indica a estabilidade energética.

5.3.2.1 Estabilidade mecânica

A relação de tensão (σ) deformação (ε) para materiais bidimensionais hexagonais é dada por (WU; PEI; ZENG, 2009):

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{pmatrix}. \quad (5.4)$$

Assim, existem apenas duas constantes elásticas independentes, mostradas na Tabela 5.2, que fornecem informações sobre a estabilidade mecânica.

O critério de estabilidade mecânica apresentado por Maździarz (MAŻDZIARZ, 2019) é $c_{11} - c_{12} > 0$ e $c_{11} + c_{12} > 0$. Estas relações satisfeitas por todos os compostos demonstram que estes materiais são mecanicamente estáveis. Além disso, c_{11} diminui à medida que o parâmetro de rede aumenta, o que é consistente com uma menor rigidez para materiais com comprimentos de ligação mais longos.

Tabela 5.2 – As duas constantes elásticas independentes para a célula unitária hexagonal, c_{11} e c_{12} .

f.u.	c_{11} (N m ⁻¹)	c_{12} (N m ⁻¹)
SGeGeSe	77,85	23,86
SGeSnS	63,82	24,68
SeGeSnSe	61,67	20,25
SSnSnSe	51,15	18,62

A Figura 5.2 apresenta a dependência angular do módulo de Young e do coeficiente de Poisson. A forma circular perfeita confirma as propriedades elásticas isotrópicas esperadas para materiais bidimensionais hexagonais. SGeGeSe é o composto mais rígido, com um módulo de Young de 70,5 N m⁻¹. As duas estruturas Janus internos apresentam valores semelhantes para o módulo de Young, indicando que a região do núcleo rege a dureza desses materiais, o que é consistente com o menor valor do módulo de Young para SSnSnSe devido as maiores ligações Sn-Sn na região central. O módulo de Young que obtivemos para SSnSnSe, 44,4 N m⁻¹, é muito próximo do valor relatado de 40 N m⁻¹ para o estaneno (MODARRESI et al., 2015), que é outro indicativo da importância da região central para as propriedades elásticas desses materiais.

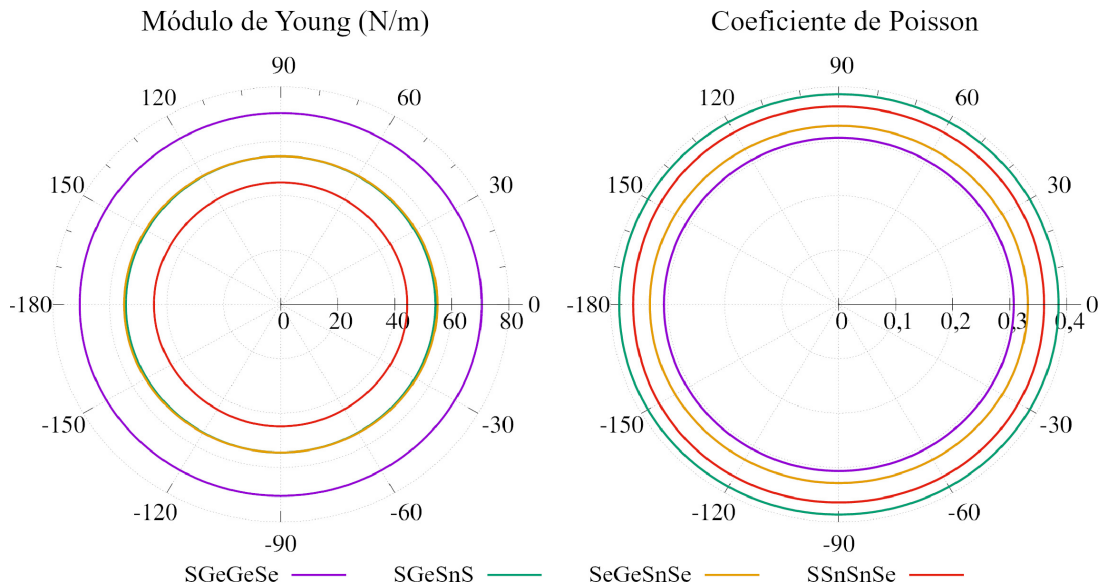


Figura 5.2 – Dependência angular do módulo de Young (esquerda) e coeficiente de Poisson (direita) para todas as Janus externas e internas.

5.3.2.2 Estabilidade dinâmica

As estruturas de bandas de fônons na Figura 5.3 possuem frequências reais (não imaginárias) para todos os ramos acústicos, o que indica estabilidade dinâmica. Além disso, os três ramos acústicos têm uma forma linear em torno do ponto Γ e não observamos vales parabólicos de baixa frequência relatados anteriormente para monocamadas Janus do tipo fosforeno (VU et al., 2021b; SEIXAS, 2020). Instabilidades podem ocorrer sob condições externas, como tensão, quando vales parabólicos de baixa frequência estão presentes (GAN; ZHAO, 2016). Esta análise sugere uma maior estabilidade de fônons para monocamadas de Janus derivadas de $P\bar{3}m1$ do que aquelas semelhantes ao tipo fosforeno.

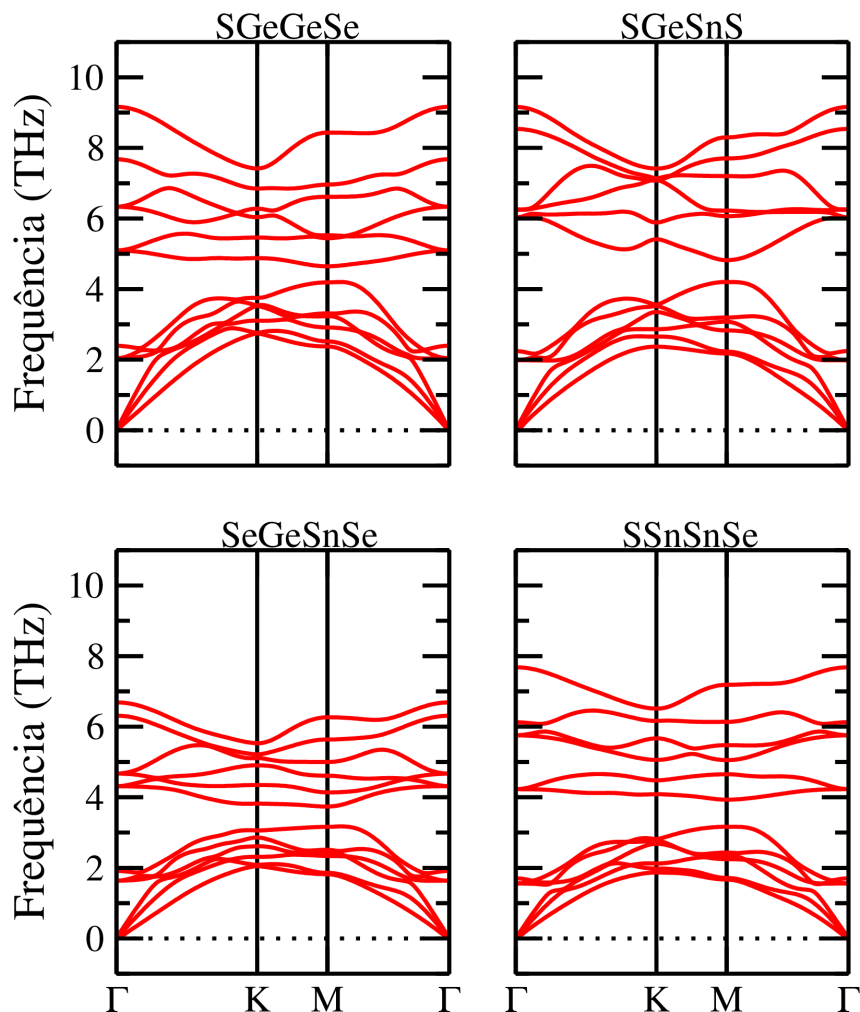


Figura 5.3 – Estruturas de banda de fônons para as Janus externas e internas. As linhas pontilhadas em zero indicam o limite de frequência real/imaginário.

Como as células unitárias têm quatro átomos, existem 12 ramos fonônicos. Todas as estruturas apresentam uma banda de baixa frequência composta por três ramos ópticos e três acústicos coexistindo na mesma região de frequência, abrindo a possibilidade de um forte espalhamento óptico-acústico. Esta banda de baixa frequência é separada de uma banda de alta frequência composta por seis ramos ópticos, onde as frequências máximas (7 THz–9 THz) estão na mesma faixa de outros calcogenetos 2D (LIMA; BESSE; SILVA, 2020a; PHAM, 2021; VU et al., 2021b) e são cerca de $5\times$ menores que os de h-BN e grafeno (FALKOVSKY, 2008).

5.3.2.3 Estabilidade energética

Primeiramente analisamos a estabilidade energética através de cálculos de energia de coesão, mostrados na Tabela 5.3. Os valores obtidos entre $-3,56$ e $-3,35$ eV caem na mesma faixa de outros materiais bidimensionais estáveis de Janus monocalcogenetos, no entanto, é curioso que a energia de coesão não aumenta com o parâmetro de rede,

contrastando com outras monocamadas de Janus (LIU et al., 2022; PHAM, 2021; VU et al., 2021a).

Tabela 5.3 – Propriedades energéticas para todos os compostos investigados. Energia de coesão (E_{coh}) calculada pela equação 5.1; Energia de formação (E_F) calculada pela equação 5.2; Energia relativa à fase tipo fosforeno (ΔE_{tot}) calculada pela equação 5.3.

Composto	E_{coh} ($\frac{\text{eV}}{\text{atom}}$)	E_F ($\frac{\text{meV}}{\text{f.u}}$)	$\Delta E_{\text{tot}}^{P3m1/ortho.}$ ($\frac{\text{meV}}{\text{f.u.}}$)
SGeGeSe	-3,54	22,5	-174
SGeSnS	-3,56	45,3	14
SeGeSnSe	-3,35	29,6	-132
SSnSnSe	-3,39	11,3	62

A tabela 5.3 também mostra as energias de formação (E_F) positivas (endotérmicas) para todos os materiais investigados. Esses valores indicam que monocamadas (não Janus) primitivas análogas podem se formar de maneira energeticamente favorável. Além disso, esses valores estão na mesma faixa de outras monocamadas de materiais do tipo Janus previstas como energeticamente estáveis (SEIXAS, 2020). Como comparação, também calculamos uma energia de formação de 36,2 meV/fu para a monocamada Janus MoSSe já sintetizada (LU et al., 2017; ZHANG et al., 2017), e comparamos esse resultado com as monocamadas de Janus $P3m1$ investigadas neste trabalho o que demonstra que apenas SGeSnS possui uma energia de formação maior (por apenas 9,1 meV/fu), o que indica a estabilidade energética das monocamadas de materiais Janus investigadas neste trabalho.

Este estudo explora monocamadas Janus derivadas de estruturas do grupo espacial $P\bar{3}m1$. No entanto, pode-se encontrar na literatura a síntese de monocalcogenetos com estrutura semelhante ao fosforeno (grupo espacial $Pnma$), como exemplos de GeS e GeSe (RAMASAMY et al., 2016). Estas sínteses experimentais motivam a exploração teórica de monocamadas Janus derivadas de estruturas do tipo fosforeno (SEIXAS, 2020; PHAM, 2021; BOUZIANI et al., 2021; ZHU; WANG; MI, 2020; FANG et al., 2021), denominadas aqui como estruturas Janus Ph-like. Assim, para contrastar a estabilidade energética dessas duas estruturas-arquétipo, apresentamos na Tabela 5.3 a energia relativa, ou seja, a diferença de energia total por célula unitária entre os sistemas $P3m1$ e Ph-like (valores negativos indicam estruturas $P3m1$ mais estáveis).

Nossos resultados demonstram que apenas SGeSnS e SSnSnSe têm energia mais

baixa na estrutura Ph-like por 14 meV/fu e 62 meV/fu, respectivamente, enquanto SGeGeSe e SeGeSnSe têm uma preferência energética pelo arquétipo $P\bar{3}m1$ por pelo menos 132 meV/fu. Nosso estudo não encontrou correlações de características internas, externas, ou do parâmetro de rede com o arquétipo preferencial.

5.3.3 Caracterização eletrônica

Uma vez que a avaliação das propriedades vibracionais, elásticas e energéticas demonstrou a estabilidade das monocamadas Janus exploradas, segue abaixo uma caracterização completa das propriedades eletrônicas.

5.3.3.1 Densidade de estados

A Figura 5.4 apresenta a densidade de estados total e local (DOS) e (LDOS), respectivamente, por célula unitária. Focamos nossa análise na faixa de energia mais importante para aplicações ópticas considerando as transições induzidas pela luz solar. Todos os sistemas têm orbitais hibridizados sobre todas as espécies atômicas com contribuições semelhantes tanto no máximo da banda de valência (VBM) quanto no mínimo da banda de condução (CBM). No entanto, o VBM tem uma contribuição ligeiramente maior dos átomos de calcogênio, enquanto a contribuição dos átomos do grupo IV é ligeiramente maior no CBM.

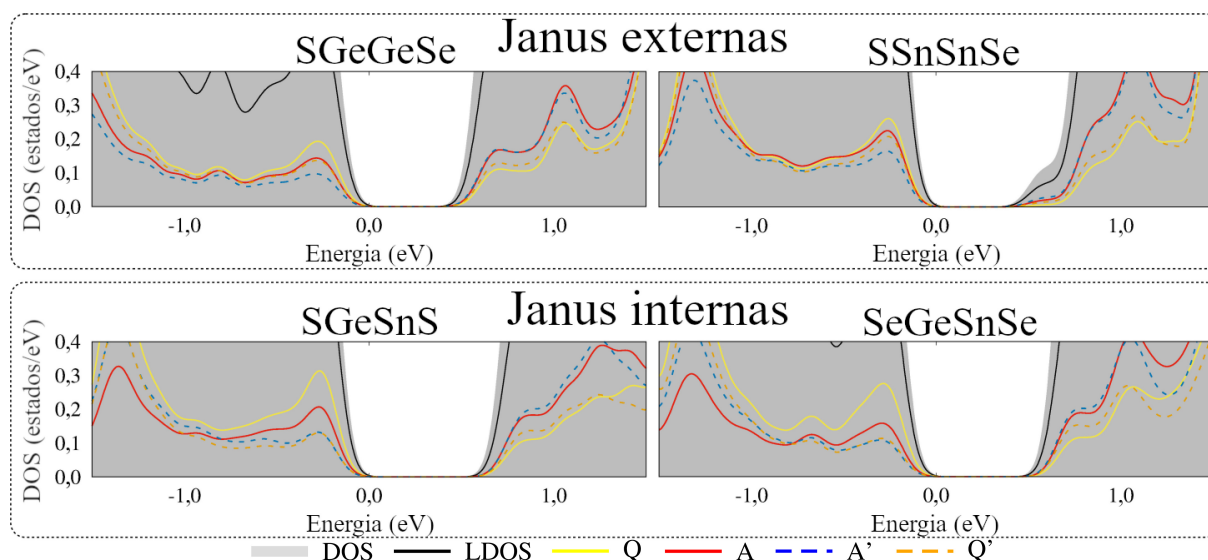


Figura 5.4 – Densidade de estados calculadas com GGA-PBE para as Janus externas e internas. Cada painel apresenta a densidade de estados total (DOS), a soma da densidade de estados local em todos os átomos (LDOS); e densidade de estados local em Q, A, A' e Q'. O nível de Fermi é definido como zero.

Os materiais Janus perdem sua simetria de espelho σ_h e as assinaturas aparecem na LDOS. É possível notar na Figura 5.4 uma maior contribuição de átomos de enxofre

do que de selênio para o VBM na monocamada Janus externa (SGeGeSe e SSnSnSe). No entanto, as contribuições de S e Se são semelhantes no CBM. As monocamadas Janus internas (SGeSnS e SeGeSnSe) apresentam efeito semelhante. O VBM tem uma contribuição maior de átomos Ge do que Sn, enquanto suas contribuições para CBM são semelhantes. Os efeitos da quebra de simetria de espelho também aparecem longe da energia de Fermi. Por exemplo, a LDOS na faixa de energia entre $-2,8$ e $-1,8$ eV é dominada por Se em vez de S, enquanto os estados abaixo de $-1,0$ eV são localizados principalmente em sítios Sn em vez de sítios Ge.

5.3.3.2 Análise da carga de Bader

A análise da carga de Bader fornece informações sobre a transferência de carga entre as espécies atômicas, dados mostrados na Figura 5.5, evidenciando efeitos de quebra da simetria de espelho. Notamos transferências de carga maiores que $0,45 e$ entre as espécies, indicando um caráter iônico acentuado das ligações químicas. Esses valores são consistentes com outros calcogenetos Janus do grupo IV (BOUZIANI et al., 2021). Além disso, as diferenças eletronegativas dominam principalmente a transferência de carga, resultando em valores em torno de $0,70 e$ para GeS, $0,54 e$ para GeSe, $0,67 e$ para SnSe, $0,80 e$ para SnS, e apenas $0,08 e$ para ligações químicas de Ge e Sn com os calcogênios.

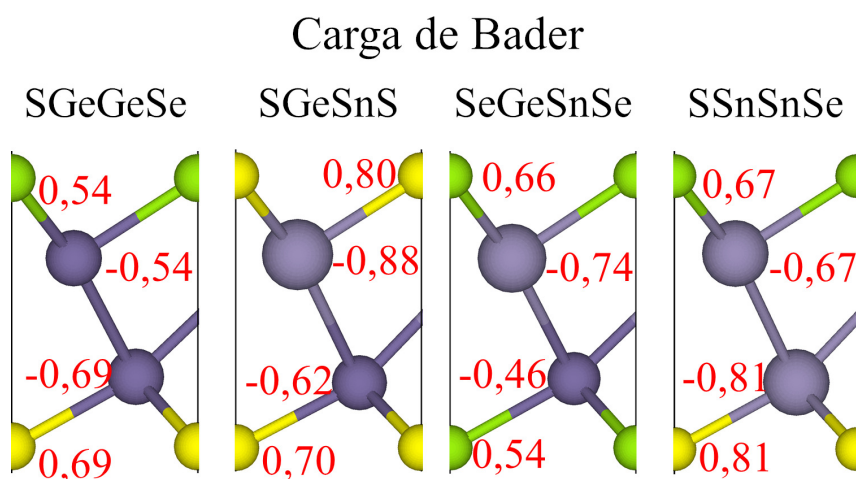


Figura 5.5 – Excesso de carga calculada a partir da análise da carga de Bader em unidade de carga elementar e é mostrado em vermelho. Valores positivos (negativos) representam o excesso de elétrons (buracos).

Essas transferências de carga dão origem a campos elétricos internos. Como a transferência de carga entre Ge e Sn é uma ordem de grandeza menor que a transferência de carga entre o grupo IV e os calcogênios, o último domina os campos elétricos internos. Os grupos A-Q ($A=Ge, Sn$; $Q=S, Se$) geram campos elétricos internos apontando para a região central da monocamada. No entanto, para monocamadas Janus externas SAASE

as diferenças de transferência de carga entre $A-S$ e $A-Se$ são aproximadamente maiores em $1,5 \times$ se comparados aos das monocamadas Janus internas, $QGeGeQ$. Assim, espera-se que os campos elétricos internos totais das monocamadas Janus externas calculados como a soma dos campos elétricos dos dois grupos $A-Q$ sejam maiores do que os das monocamadas Janus internas.

Os momentos de dipolo obtidos em nossas simulações podem ser usados para acessar esses efeitos de polarização. A polarização calculada como o momento de dipolo perpendicular ao plano da monocamada por área é $2,7 \text{ me}/\text{Å}$ para $SGeGeSe$, $0,47 \text{ me}/\text{Å}$ para $SGeSnS$, $0,51 \text{ me}/\text{Å}$ para $SeGeSnSe$ e $2,1 \text{ me}/\text{Å}$ para $SSnSnSe$. Esses valores concordam com os campos elétricos internos mais altos para monocamadas Janus externas.

5.3.3.3 Estruturas de banda eletrônica

A Figura 5.6 apresenta as estruturas de bandas eletrônicas calculadas com os funcionais de troca e correlação PBE e HSE06. Espera-se obter valores mais precisos com a última abordagem (HSE06) devido aos seus menores erros de auto-interação. Todas essas estruturas de bandas apresentam alta assimetria elétron-buraco com *band gaps* indiretos. O topo da banda de valência (VBM) encontra-se na direção $\Gamma-K$, enquanto a parte inferior da banda de condução localiza-se no ponto Γ .

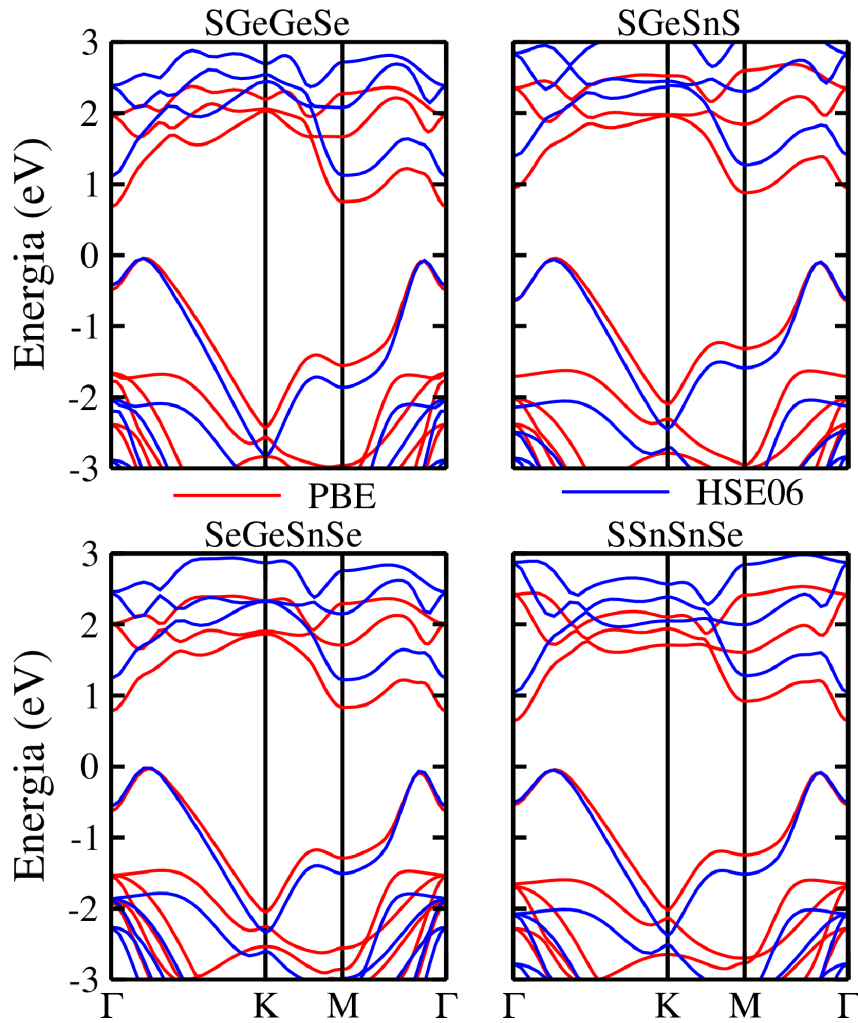


Figura 5.6 – Estruturas de bandas eletrônicas calculadas com PBE (vermelho) e HSE06 (azul) para as Janus externas e internas. O nível de Fermi é definido como zero.

Também consideramos efeitos de acoplamento spin-órbita devido à presença de átomos de estanho, que induz uma abertura de banda em torno de 0,1 eV em outros materiais 2D, como o estaneno (MODARRESI et al., 2015). Contrastando as estruturas de banda nos níveis de cálculo PBE e PBE+SOC é possível notar apenas pequenas divisões em alguns estados de banda de condução na direção Γ -K como mostrado na Figura 5.7 A banda de valência permanece inalterada sob a inclusão de acoplamentos spin-órbita. Assim, é seguro negligenciar o acoplamento spin-órbita nesses materiais.

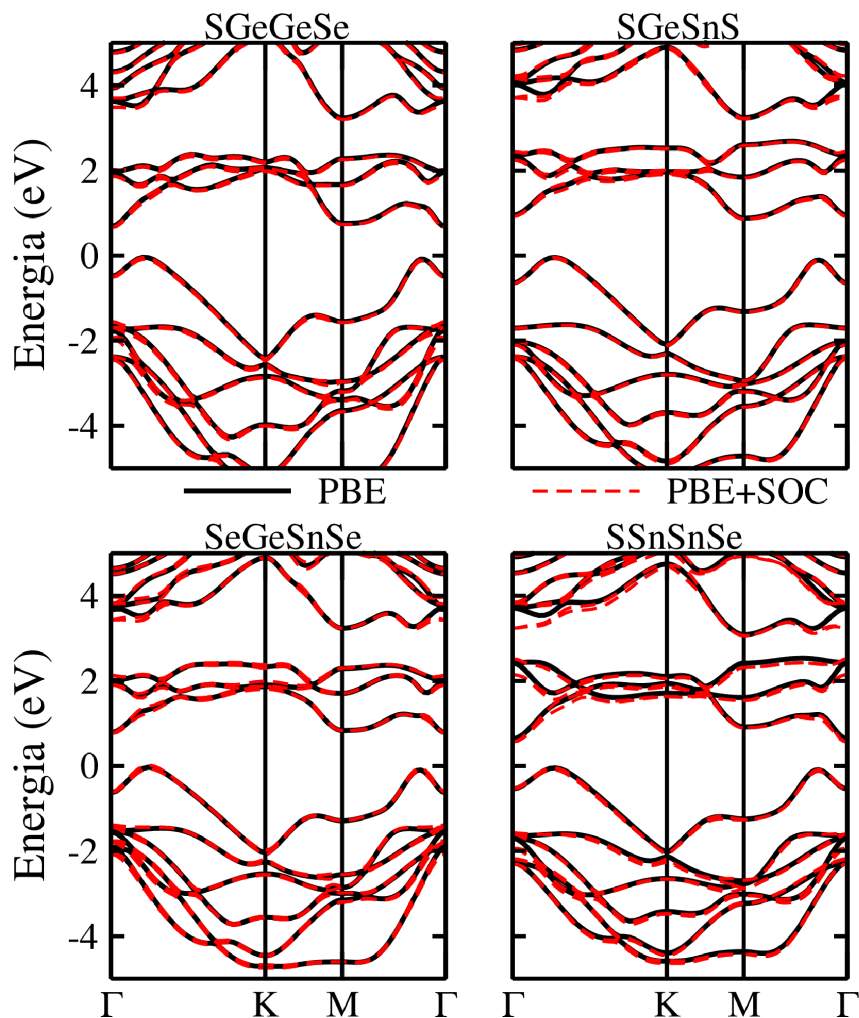


Figura 5.7 – Estruturas de bandas eletrônicas calculadas com PBE (preta-sólida) e PBE+SOC (vermelha-tracejada) para as Janus externas e internas. O nível de Fermi é definido como zero.

Além disso, superamos a conhecida subestimativa do *band gap* obtido com o funcional de troca e correlação PBE calculando a estrutura da banda com o funcional de correlação de troca HSE06. A banda de condução sofre um deslocamento rígido no intervalo de energia investigado (-3 a 3 eV). No entanto, a banda de valência muda de forma e aumenta sua dispersão.

Os erros de auto-interação são maiores para bandas de energia planas (*flat bandstructure*) do que para bandas dispersivas, causando essas mudanças na forma da banda de valência devido à sua característica mista plana e dispersiva. Ou seja, a região plana presente nas bandas eletrônicas com energias próximas a $-1,5$ eV diminui de energia em comparação com aquelas calculadas no nível PBE, enquanto um caráter dispersivo é observado no topo das bandas de valência, que permanece quase inalterada. Portanto, a caracterização dos estados eletrônicos dos monocalcogenetos Janus $P3m1$ requer o uso de funcionais de troca e correlação com baixos erros de auto-interação, como o HSE06 aqui empregado.

5.3.3.4 Função trabalho

Para calcular as propriedades de emissão de elétrons calculamos a função trabalho (CUI et al., 2021; GUO et al., 2022; ZHANG et al., 2019), que pode ser definida como $\Phi = E_V - E_F$, onde E_V é a energia do vácuo e E_F é a energia de Fermi. Sabe-se que as estruturas Janus 2D apresentam diferentes funções trabalho (LIU et al., 2022).

A figura 5.8 mostra valores mais altos para a função trabalho no lado S do que Se para Janus externas, por exemplo, SGeGeSe tem $\Phi = 5,44$ eV no lado S e $\Phi = 4,98$ eV, enquanto para SSnSnSe esta diferença entre as funções trabalho é 0,35 eV. Para Janus internas, o lado Ge tem uma função de trabalho maior do que o lado Sn, por exemplo, SGeSnS e SeGeSnSe têm uma diferença de 0,32 eV e 0,09 eV. Isso pode ser explicado devido a maior eletronegatividade do Ge(S) em comparação com o Sn(Se).

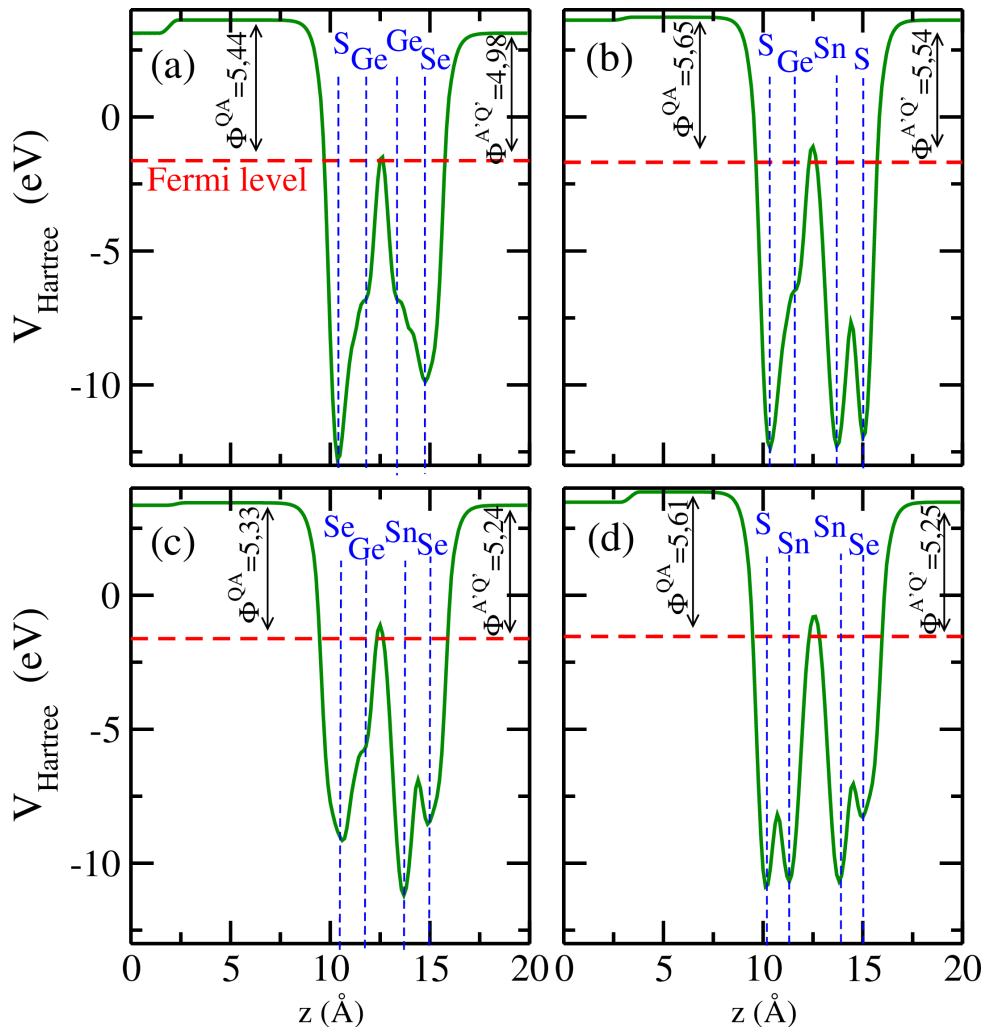


Figura 5.8 – Potencial Hartree para as Janus externas e internas na direção perpendicular à superfície da monocamada (z) calculado com o funcional de troca e correlação HSE06. A linha vermelha tracejada indica o nível de Fermi e as linhas tracejadas azuis indicam a posição da camada atômica de cada espécie. Também são mostrados os valores da função de trabalho a esquerda (Φ^{QA}) e a direita ($\Phi^{A'Q'}$) em unidades de eV.

A Figura 5.9 descreve o alinhamento da banda para todas as estruturas Janus 2D para os diferentes níveis de vácuo de acordo com os tipos de Janus (internas ou externas).

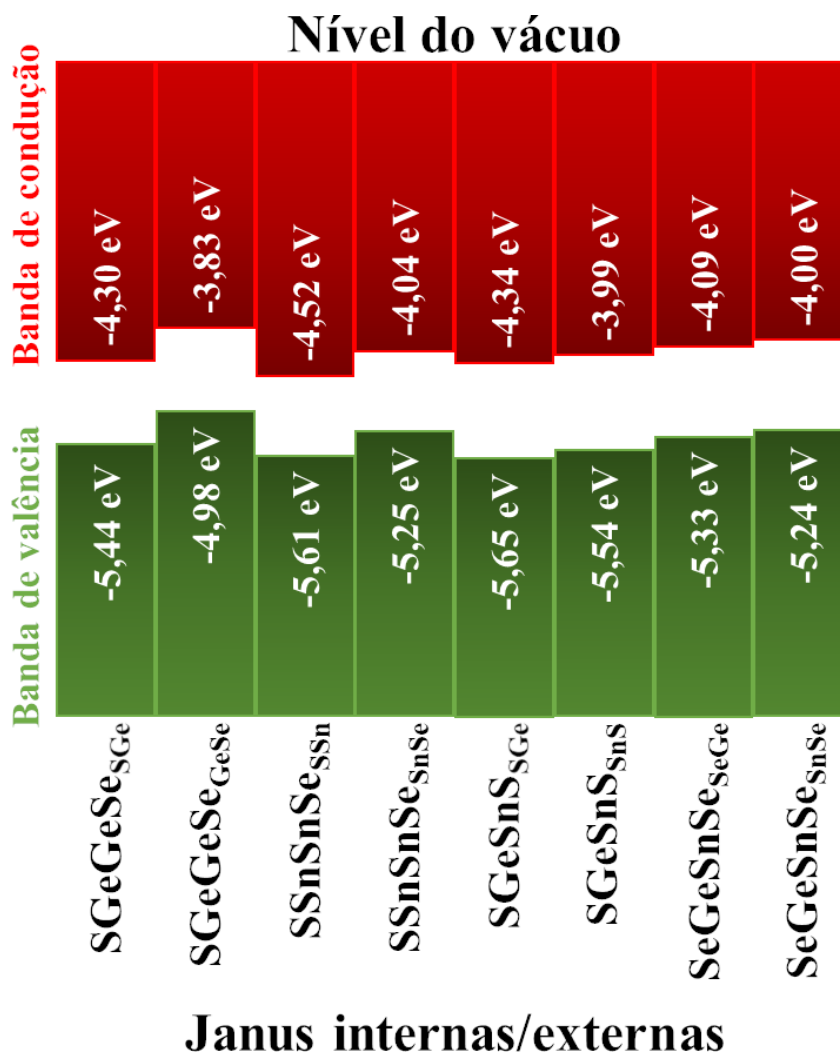


Figura 5.9 – Alinhamento de banda para Janus externas e internas calculadas com o funcional de troca e correlação HSE06. Para cada composto é apresentado o alinhamento VBM e CBM com os níveis de vácuo das superfícies QA e A/Q' indicados no subscrito de cada composto.

5.4 Conclusões

Através de cálculos DFT-PBE/HSE06, descrevemos as propriedades dos monocalcogenetos Janus $P3m1$ 2D SGeGeSe , SSnSnSe , SGeSnS e SeGeSnSe . Exploramos estruturas Janus internas e externas, com a Janus interna quebrando a simetria misturando átomos do grupo IV (Ge e Sn), e a Janus externa quebrando a simetria com diferentes calcogênios (S e Se). Devido ao fato de Ge e S terem raios menores que Sn e Se pudemos verificar uma boa correlação entre o parâmetro de rede (a_0) e os raios atômicos ($\text{SGeGeSe} \rightarrow \text{SGeSnS} \rightarrow \text{SeGeSnSe} \rightarrow \text{SSnSnSe}$)

As estruturas de bandas de fônons calculadas não mostram frequências imaginárias para nenhum dos ramos acústicos, indicando que todas as estruturas são dinamicamente estáveis. A análise desses ramos sugere que essas monocamadas têm maior estabilidade de fônons quando comparadas às derivadas do tipo fosforeno. Para garantir a estabilidade mecânica, verificamos o critério de estabilidade de Maździarz e também calculamos a dependência angular do módulo de Young e do coeficiente de Poisson, que apresentou uma forma circular perfeita que confirma as propriedades elásticas isotrópicas para materiais 2D hexagonais. A estabilidade energética foi analisada através da energia de coesão dos materiais indo de $-3,56$ a $-3,35$ eV e através da energia de formação indo de $11,3$ a $45,3$ eV.

Para as propriedades eletrônicas, todos os compostos têm *band gaps* indiretos na faixa de $0,7$ até $1,2$ eV, significando que estão na faixa de luz visível. Conseguimos indentificar que nossos sistemas possuem ligações químicas com forte caráter iônico por meio da análise de carga de Bader e também quantificamos a quebra de simetria por meio de cálculos de carga de Bader e de função trabalho. Além disso, a densidade de estados mostrou que o CBM tem uma contribuição ligeiramente maior de átomos do grupo IV enquanto que a maior contribuição no VBM é dada pelos calcogênios.

6 Conclusões

Nesta tese investigamos através de simulações DFT materiais bidimensionais, sendo eles os monocalcogenetos 2D dos grupos III-V e materiais Janus 2D baseados nos monocalcogenetos $P\bar{3}m1$ para estimar as suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas com o intuito colaborar com o progresso dos estudos desses novos materiais que até há pouco eram pouco explorados.

No capítulo 3 investigamos os monocalcogenetos 2D dos grupos III-V em suas 27 diferentes composições, sendo $M = \text{Al, Ga e In}$ para o grupo III; $M = \text{Si, Ge e Sn}$ para o grupo IV; e $M = \text{P, As e Sb}$ para o grupo V; e $Q = \text{S, Se e Te}$; com 11 diferentes estruturas sendo os seus grupos espaciais $Aem2, C2/m, P\bar{1}, P2_1/c, P\bar{3}m1 \alpha, P\bar{3}m1 \beta, P4/nmm, P\bar{6}m2, Pbcm, Pmnn$ e $Pmn2_1$, totalizando 297 materiais. Através de simulações DFT-PBESol/HSE06 identificamos as 27 estruturas energeticamente preferidas sendo as estruturas $P\bar{6}m2$ para o grupo III, $P\bar{3}m1 \alpha$ e $Pmn2_1$ para o grupo IV e $P2_1/c$ e $P\bar{1}$ para o grupo V. Considerando somente essas estruturas, descobrimos que todas as estruturas $P\bar{6}m2, P\bar{3}m1 \alpha, Pmn2_1$ e $P2_1/c$ possuem estabilidade estrutural, enquanto somente o composto PTe da estrutura $P\bar{1}$ é considerado estável estruturalmente. Quando comparados os parâmetros de rede obtidos com os reportados na literatura, notamos uma possível deficiência do funcional PBESol em descrever sistemas ortorrômbicos, uma vez que a anisotropia obtida foi 1,01 e a reportada foi 1,04. Para as propriedades eletrônicas, descobrimos que todos os materiais semicondutores possuem *band gap* indireto na faixa de 0,83 a 3,32 eV e, ao aplicarmos a regra de Anderson no alinhamento de banda desses materiais, encontramos 98 heterojunções do tipo II e, quando calculada a eficiência de conversão eletrônica desses materiais, estimamos 13 heterojunções com potencial em aplicações fotovoltaicas por possuírem eficiência maior que 15%, sendo a eficiência de 22,66% da heterojunção GeS/SnSe a maior estimada.

No capítulo 4 os monocalcogenetos 2D do grupo IV com $M = \text{Si, Ge e Sn}$; e $Q = \text{S, Se e Te}$, nas estruturas $P\bar{3}m1$ (SiTe-type) e $Pmn2_1$ (Ph-like) foram investigados através de simulações DFT-PBE/HSE06. O cálculo da entalpia de formação mostra que, exceto para o composto SnS, as estruturas SiTe-type são as de mais baixa energia, contrastando com o fato de que os materiais já sintetizados foram, em geral, relatados na estrutura Ph-like. Os espectros de fônon corroboram os resultados apresentados pela entalpia de formação, uma vez que todas as estruturas SiTe-type são estruturalmente estáveis, enquanto que os compostos na estrutura Ph-like foram divididos em 3 grupos, a saber, *i*) estável (SiTe, GeTe e SnS), *ii*) semi-estável (SiS, SiSe, GeS e GeSe) e *iii*) instável (SnSe e SnTe) de acordo com o valor absoluto das frequências negativas em Γ . Pelo fato de o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estarem localizados ao

longo de vales nos caminhos Γ -X ou Γ -Y nos materiais *Ph-like*, estes são considerados promissores para a valêtronica, com SiS apresentando uma grande polarização do coeficiente de absorção devido a sua alta anisotropia. Os *band gaps* fundamental e óptico dos compostos *SiTe-type* apresentam pequena variação entre si e estão na faixa de 0,9 a 1,7 eV, se enquadrando na faixa do pico de absorção do espectro da luz solar, enquanto os compostos *Ph-like* apresentam *band gaps* fora dessa faixa. Por apresentarem índice de refração com características distintas para cada estrutura, propomos o uso dessa ferramenta para diferenciar as fases de cada estrutura. Por fim, a comparação das propriedades energéticas entre os *bulks* e as monocamadas apresentou uma inversão da estabilidade das fases *SiTe-type* e *Ph-like*. Essa inversão de estabilidade é explicada pela presença de forte interação na região intercamadas das estruturas *Ph-like* fazendo com que exista uma grande concentração de carga nessa região, enquanto que as estruturas *SiTe-type* apresentam carga mínima na região intercamadas.

No capítulo 5 as investigações se concentraram nos materiais Janus 2D baseadas em monocalcogenetos $P\bar{3}m1$ do grupo IV SGeGeSe, SSnSnSe, SGeSnS e SeGeSnSe, através de simulações DFT-PBE/HSE06. Foram estudadas Janus internas, em que ocorre quebra de simetria no núcleo da monocamada misturando as espécies do grupo IV (Ge e Sn), e as Janus externas, onde a quebra de simetria ocorre na camada externa das monocamadas misturando os calcogênios (S e Se). A análise dos espectros de fônons indica que todas as estruturas são dinamicamente estáveis, a análise dos ramos desses espectros indicam uma maior estabilidade dessas estruturas quando comparadas com as Janus derivadas do tipo fosforeno. A fim de garantir a estabilidade mecânica desses materiais, calculamos o módulo de Young e o coeficiente de Poisson e verificamos os critérios de estabilidade Maździarz. A estabilidade energética também foi verificada com cálculos de energia de coesão (de -3,56 a -3,35 eV) e de energia de formação (11,3 a 45,3 eV) que, apesar de serem sistemas endotérmicos, estão dentro da faixa de energia reportada por outras Janus já sintetizadas experimentalmente. Os *band gaps* desses materiais se encontram na faixa de absorção do espectro da luz, uma vez que eles variam de 0,7 até 1,2 eV. Foi possível indicar que esses sistemas possuem ligação iônica através da análise da carga de Bader. A densidade de estados mostrou que a banda de condução possui contribuição ligeiramente maior dos átomos do grupo IV, enquanto que a banda de valência apresenta maior contribuição dos calcogênios. Por fim, a análise conjunta da função trabalho e da carga de Bader confirmou a quebra de simetria dos materiais Janus.

De forma geral, identificamos que as estruturas hexagonais são mais estáveis que as estruturas ortorrômbicas tanto para os monocalcogenetos 2D, quanto para as Janus 2D externas/internas estudadas aqui. Espera-se que, a maior estabilidade aliada as diferentes propriedades que as estruturas hexagonais apresentam chamem a atenção para essa classe de materiais e motive novos estudos teóricos e experimentais na busca

por novos materiais bidimensionais.

Referências

AKINWANDE, D.; PETRONE, N.; HONE, J. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nat. Commun.*, v. 5, n. 1, p. 5678, Dec 2014. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ncomms6678>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 67.

ALAM, M. S. et al. Stm/sts observation of polyoxoanions on hopg surfaces: the wheel-shaped $[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ and the ball-shaped $[\{\text{sn}(\text{ch}_3)_2(\text{h}_2\text{o})\}_{24}\{\text{sn}(\text{ch}_3)_2\}_{12} (a\text{-PW}_9\text{O}_{34})_{12}]^{36-}$. *Inorg. Chem.*, American Chemical Society, v. 45, n. 7, p. 2866–2872, Apr 2006. ISSN 0020-1669. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ic051586z>>. Citado na página 70.

ANDERSON, R. L. Germanium-gallium arsenide heterojunctions [letter to the editor]. *IBM J. Res. Dev.*, v. 4, n. 3, p. 283–287, 1960. Citado na página 63.

ASTM-G173-03. *Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*, ASTM International, West Conshohocken, PA (2012). 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/g0173-03r20>>. Citado na página 65.

BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.*, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008. PMID: 18284217. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl0731872>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 41.

BANIK, A. et al. Engineering ferroelectric instability to achieve ultralow thermal conductivity and high thermoelectric performance in $\text{sn}_{1-x}\text{ge}_x\text{te}$. *Energy Environ. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 12, p. 589–595, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8EE03162B>>. Citado 3 vezes nas páginas 46, 74 e 75.

BARRAZA-LOPEZ, S. et al. Colloquium: Physical properties of group-iv monochalcogenide monolayers. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 93, p. 011001, Mar 2021. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.93.011001>>. Citado na página 67.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 01 1993. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.464304>>. Citado na página 40.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 04 1993. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.464913>>. Citado na página 40.

BENTO, M. E.; VIEIRA, D. Implementation strategies for orbital-dependent density functionals. *Braz. J. Phys.*, v. 46, n. 6, p. 636–642, Dec 2016. ISSN 1678-4448. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13538-016-0459-7>>. Citado na página 39.

BERNARDI, M.; PALUMMO, M.; GROSSMAN, J. C. Semiconducting monolayer materials as a tunable platform for excitonic solar cells. *ACS Nano*, v. 6, n. 11, p. 10082–10089, 2012. PMID: 23062107. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn303815z>>. Citado na página 64.

- BESSE, R.; LIMA, M. P.; SILVA, J. L. F. D. First-principles exploration of two-dimensional transition metal dichalcogenides based on fe, co, ni, and cu groups and their van der waals heterostructures. *ACS Appl. Energy Mater.*, v. 2, n. 12, p. 8491–8501, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01433>>. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 67.
- BIANCO, R. et al. Quantum enhancement of charge density wave in NbS₂ in the two-dimensional limit. *Nano Letters*, v. 19, n. 5, p. 3098–3103, 2019. PMID: 30932501. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00504>>. Citado na página 75.
- BJÖRKMAN, T. et al. van der waals bonding in layered compounds from advanced density-functional first-principles calculations. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 235502, Jun 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.235502>>. Citado na página 86.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 50, p. 17953–17979, Dec 1994. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>>. Citado na página 40.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 50, p. 17953–17979, Dec 1994. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>>. Citado 3 vezes nas páginas 43, 68 e 92.
- BLÖCHL, P. E. Electrostatic decoupling of periodic images of plane-wave-expanded densities and derived atomic point charges. *J. Chem. Phys.*, v. 103, n. 17, p. 7422–7428, 11 1995. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.470314>>. Citado na página 40.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Phys.*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19273892002>>. Citado na página 33.
- BOUZIANI, I. et al. Two-dimensional janus sn₂sse and snges₂ semiconductors as strong absorber candidates for photovoltaic solar cells: First principles computations. *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, v. 134, p. 114900, 2021. ISSN 1386-9477. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947721002757>>. Citado 4 vezes nas páginas 93, 98, 100 e 153.
- BRILL, A. R.; KOREN, E.; RUITER, G. de. Molecular functionalization of 2d materials: from atomically planar 2d architectures to off-plane 3d functional materials. *J. Mater. Chem. C*, The Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 11569–11587, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D1TC01534F>>. Citado na página 67.
- BUI, H. D.; JAPPOR, H. R.; HIEU, N. N. Tunable optical and electronic properties of janus monolayers ga₂sse, ga₂ste, and ga₂sete as promising candidates for ultraviolet photodetectors applications. *Superlattices Microstruct.*, v. 125, p. 1–7, 2019. ISSN 0749-6036. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S074960361831961X>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 91.
- CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Braz. J. Phys.*, v. 36, n. 4a, p. 1318–1343, Dec 2006. ISSN 0103-9733. Citado na página 33.

CATURELLO, N. A. M. S. et al. Ab initio investigation of atomistic insights into the nanoflake formation of transition-metal dichalcogenides: The examples of MoS₂, MoSe₂, and MoTe₂. *J. Phys. Chem. C*, American Chemical Society, v. 122, n. 47, p. 27059–27069, Nov 2018. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07127>>. Citado na página 67.

CHANG, H.-C. et al. Synthesis of large-area in-se monolayers by chemical vapor deposition. *Small*, v. 14, n. 39, p. 1802351, 2018. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.201802351>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 41.

CHANG, K.; PARKIN, S. S. P. Experimental formation of monolayer group-iv monochalcogenides. *J. Appl. Phys.*, v. 127, n. 22, p. 220902, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0012300>>. Citado 8 vezes nas páginas 29, 41, 42, 67, 68, 73, 85 e 88.

CLAVERIE, P.; DINER, S. The concept of molecular structure in quantum theory: Interpretation problems. *Isr. J. Chem.*, v. 19, n. 1-4, p. 54–81, 1980. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ijch.198000006>>. Citado na página 34.

COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for density functional theory. *Chem. Rev.*, v. 112, n. 1, p. 289–320, 2012. PMID: 22191548. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr200107z>>. Citado na página 39.

CUI, Z. et al. Noncovalently functionalization of janus mosse monolayer with organic molecules. *Physica E*, v. 127, p. 114503, 2021. ISSN 1386-9477. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138694772031571X>>. Citado na página 104.

DAS, S. et al. The role of graphene and other 2d materials in solar photovoltaics. *Adv. Mater.*, v. 31, n. 1, p. 1802722, 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201802722>>. Citado 4 vezes nas páginas 29, 41, 64 e 67.

DAS, S. et al. Beyond graphene: Progress in novel two-dimensional materials and van der waals solids. *Annual Review of Materials Research*, v. 45, n. 1, p. 1–27, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070214-021034>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 41.

DEMIRCI, S. et al. Structural and electronic properties of monolayer group iii monochalcogenides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 95, p. 115409, Mar 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.115409>>. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 51.

DIAS, A. C. et al. First-principles investigation of the role of cr in the electronic properties of the two-dimensional mo_xcr_{1-x}se₂ and w_xcr_{1-x}se₂ alloys. *Phys. Rev. Mater.*, American Physical Society, v. 6, p. 054001, May 2022. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.6.054001>>. Citado na página 69.

DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. *Quím. Nova*, v. 24, n. 4, p. 501–508, Aug 2001. ISSN 0100-4042. Citado na página 34.

DZADE, N. Y. et al. Silicene and transition metal based materials: prediction of a two-dimensional piezomagnet. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 37, p. 375502, aug 2010. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/22/37/375502>>. Citado na página 75.

FALKOVSKY, L. Symmetry constraints on phonon dispersion in graphene. *Physics Letters A*, v. 372, n. 31, p. 5189–5192, 2008. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960108008761>>. Citado na página 98.

FAN, F. R. et al. Emerging beyond-graphene elemental 2d materials for energy and catalysis applications. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 50, p. 10983–11031, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9CS00821G>>. Citado na página 67.

FANG, H. et al. Theoretical study on two dimensional group iv-vi ternary compounds with large in-plane spontaneous polarization. *Computational Materials Science*, v. 198, p. 110688, 2021. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025621004158>>. Citado 3 vezes nas páginas 93, 98 e 153.

FIGUEROA-MIRANDA, G. et al. Delineating charge and capacitance transduction in system-integrated graphene-based biofets used as aptasensors for malaria detection. *Biosens. Bioelectron.*, v. 208, p. 114219, 2022. ISSN 0956-5663. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566322002597>>. Citado na página 29.

GAJDOS, M. et al. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 045112, Jan 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.045112>>. Citado na página 69.

GAN, Y.; ZHAO, H. Chirality and vacancy effect on phonon dispersion of mos2 with strain. *Physics Letters A*, v. 380, n. 5, p. 745–752, 2016. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960115010075>>. Citado na página 97.

GE, X.; XIA, Z.; GUO, S. Recent advances on black phosphorus for biomedicine and biosensing. *Adv. Funct. Mater.*, v. 29, n. 29, p. 1900318, 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201900318>>. Citado na página 67.

GJERDING, M. N. et al. Recent progress of the computational 2d materials database (c2db). *2D Mater.*, IOP Publishing, v. 8, n. 4, p. 044002, jul 2021. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/ac1059>>. Citado na página 67.

GOMES, L. C.; CARVALHO, A. Phosphorene analogues: Isoelectronic two-dimensional group-iv monochalcogenides with orthorhombic structure. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 92, p. 085406, Aug 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.085406>>. Citado 4 vezes nas páginas 42, 49, 51 e 72.

GOMES, L. C.; CARVALHO, A. Electronic and optical properties of low-dimensional group-iv monochalcogenides. *J. Appl. Phys.*, v. 128, n. 12, p. 121101, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0016003>>. Citado na página 67.

GROSS, E. K. U.; DREIZLER, R. M. *Density Functional Theory*. Boston, MA: Springer US, 1995. v. 337. (NATO ASI Series, v. 337). ISBN 978-1-4757-9977-4. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4757-9975-0>>. Citado na página 33.

GUO, G. et al. Theoretical design of janus-in2ste/inse lateral heterostructure: A dft investigation. *Physica E*, v. 143, p. 115359, 2022. ISSN 1386-9477. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947722001989>>. Citado na página 104.

GUO, H. et al. Curvature-induced phase transitions in two-dimensional polymorphic materials. *Extreme Mech. Lett.*, v. 61, p. 102020, 2023. ISSN 2352-4316. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352431623000664>>. Citado na página 85.

HAASTRUP, S. et al. The computational 2d materials database: high-throughput modeling and discovery of atomically thin crystals. *2D Mater.*, IOP Publishing, v. 5, n. 4, p. 042002, sep 2018. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/aacfc1>>. Citado na página 67.

HAFNER, J. Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond. *J. Comput. Chem.*, v. 29, n. 13, p. 2044–2078, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jcc.21057>>. Citado na página 68.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *J. Chem. Phys.*, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003. Disponível em: <[10.1063/1.1564060](https://doi.org/10.1063/1.1564060)>. Citado 4 vezes nas páginas 40, 43, 69 e 92.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Erratum: “hybrid functionals based on a screened coulomb potential” [j. chem. phys. 118, 8207 (2003)]. *J. Chem. Phys.*, v. 124, n. 21, p. 219906, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2204597>>. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 69.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado 8 vezes nas páginas 30, 33, 34, 38, 42, 68, 91 e 92.

HU, T. et al. Prediction of new phase 2d c2h group iii monochalcogenides with direct bandgaps and highly anisotropic carrier mobilities. *Mater. Adv.*, RSC, v. 3, p. 2213–2221, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D1MA01068A>>. Citado na página 82.

HU, Z. et al. Recent progress in 2d group iv–iv monochalcogenides: synthesis, properties and applications. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 30, n. 25, p. 252001, apr 2019. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/ab07d9>>. Citado 3 vezes nas páginas 29, 41 e 67.

HUANG, A.; SHI, W.; WANG, Z. Optical properties and photocatalytic applications of two-dimensional janus group-iii monochalcogenides. *J. Phys. Chem. C*, v. 123, n. 18, p. 11388–11396, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12450>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 91.

INUI, G. K. et al. Ab initio screening of two-dimensional Cu_xS and Ag_xS chalcogenides. *J. Phys.: Condens. Matter*, IOP Publishing, v. 34, n. 30, p. 305703, may 2022. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/ac6475>>. Citado na página 75.

JANESKO, B. G.; HENDERSON, T. M.; SCUSERIA, G. E. Screened hybrid density functionals for solid-state chemistry and physics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 443–454, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B812838C>>. Citado na página 43.

KARA, A. et al. A review on silicene — new candidate for electronics. *Surf. Sci. Rep.*, v. 67, n. 1, p. 1–18, 2012. ISSN 0167-5729. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572911000483>>. Citado na página 41.

KHAN, K. et al. Recent developments in emerging two-dimensional materials and their applications. *J. Mater. Chem. C*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 387–440, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9TC04187G>>. Citado na página 41.

KOHN, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 71, p. 1253–1266, Oct 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.71.1253>>. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado 7 vezes nas páginas 30, 33, 35, 42, 68, 91 e 92.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *Ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, Oct. 1996. ISSN 0163-1829, 1095-3795. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>>. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 92.

KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 48, n. 17, p. 13115–13118, Nov. 1993. ISSN 0163-1829, 1095-3795. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.48.13115>>. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 92.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, n. 3, p. 1758–1775, Jan. 1999. ISSN 0163-1829, 1095-3795. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758>>. Citado na página 92.

KRISHNAN, U. et al. A synoptic review of MoS_2 : Synthesis to applications. *Superlatt. Microstruct.*, v. 128, p. 274–297, 2019. ISSN 0749-6036. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S074960361832439X>>. Citado na página 67.

KRUKAU, A. V. et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *J. Chem. Phys.*, v. 125, n. 22, p. 224106, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2404663>>. Citado na página 43.

LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, v. 321, n. 5887, p. 385–388, jul. 2008. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1157996>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 41.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, Jan 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>>. Citado na página 40.

LEI, S. et al. Synthesis and photoresponse of large gase atomic layers. *Nano Letters*, v. 13, n. 6, p. 2777–2781, 2013. PMID: 23731066. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl4010089>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 41.

LEJAEGHERE, K. et al. Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science*, v. 351, n. 6280, p. aad3000, 2016. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aad3000>>. Citado na página 42.

LI, C. et al. Engineering graphene and tmds based van der waals heterostructures for photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 47, p. 4981–5037, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8CS00067K>>. Citado na página 63.

LI, L. et al. Single-layer single-crystalline snse nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.*, American Chemical Society, v. 135, n. 4, p. 1213–1216, Jan 2013. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja3108017>>. Citado 5 vezes nas páginas 29, 41, 73, 85 e 88.

LI, T. et al. Structural phase transitions between layered indium selenide for integrated photonic memory. *Adv. Mater.*, v. 34, n. 26, p. 2108261, 2022. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202108261>>. Citado na página 84.

LI, W. et al. Influence of the optical-acoustic phonon hybridization on phonon scattering and thermal conductivity. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, p. 205203, May 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.205203>>. Citado na página 74.

LI, W.; QIAN, X.; LI, J. Phase transitions in 2d materials. *Nat. Rev. Mater.*, v. 6, n. 9, p. 829–846, Sep 2021. ISSN 2058-8437. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41578-021-00304-0>>. Citado na página 67.

LI, Z.-Y. et al. Tuning the electronic properties of bilayer group-iv monochalcogenides by stacking order, strain and an electric field: a computational study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 20, p. 214–220, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7CP06727E>>. Citado na página 68.

LIAO, J. et al. Design of high-efficiency visible-light photocatalysts for water splitting: Mos₂/aln(gan) heterostructures. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 31, p. 17594–17599, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp5038014>>. Citado na página 86.

- LIKITH, S. R. J.; CIOBANU, C. V. Structure and stability of van der waals layered group-iv monochalcogenides. *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 40, n. 5, p. 052202, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/6.0001884>>. Citado na página 74.
- LIMA, M. P.; BESSE, R.; SILVA, J. L. F. D. Ab initio investigation of topological phase transitions induced by pressure in trilayer van der waals structures: the example of h-BN/SnTe/h-BN. *J. Phys.: Condens. Matter*, IOP Publishing, v. 33, n. 2, p. 025003, oct. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-648x/abac8d>>. Citado 3 vezes nas páginas 49, 93 e 98.
- LIMA, M. P.; BESSE, R.; SILVA, J. L. F. D. Ab initio investigation of topological phase transitions induced by pressure in trilayer van der waals structures: the example of h-bn/snte/h-bn. *J. Phys. Condens. Matter.*, IOP Publishing, v. 33, n. 2, p. 025003, oct 2020. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/abac8d>>. Citado 3 vezes nas páginas 51, 68 e 72.
- LIMA, M. P.; CATURELLO, N. A.; DA SILVA, J. L. Ab initio investigation of the interface between mo10s24 nanoflakes and the au(111) surface: Interplay between interaction energy and morphology. *Appl. Surf. Sci.*, v. 604, p. 154413, 2022. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943322019468>>. Citado na página 86.
- LIMA, M. P.; FAZZIO, A.; SILVA, A. J. R. da. Interfaces between buckling phases in silicene: Ab initio density functional theory calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 235413, Dec 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.235413>>. Citado na página 69.
- LIU, M.-Y. et al. High-temperature ferromagnetism and half-metallicity in hole-doped janus OM_2S ($m = \text{Ga, In, and Tl}$) monolayers. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 105, p. 035418, Jan 2022. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.105.035418>>. Citado 2 vezes nas páginas 98 e 104.
- LU, A.-Y. et al. Janus monolayers of transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.*, v. 12, n. 8, p. 744–749, Aug 2017. ISSN 1748-3395. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nnano.2017.100>>. Citado 3 vezes nas páginas 29, 91 e 98.
- LUNDIN, U.; ERIKSSON, O. Novel method of self-interaction corrections in density functional calculations. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 81, n. 4, p. 247–252, 2001. Disponível em: <[https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-461X\(2001\)81:4<247::AID-QUA1>3.0.CO;2-9](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-461X(2001)81:4<247::AID-QUA1>3.0.CO;2-9)>. Citado na página 39.
- LUO, B.; LIU, G.; WANG, L. Recent advances in 2d materials for photocatalysis. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 6904–6920, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6NR00546B>>. Citado na página 67.
- LV, R. et al. Transition metal dichalcogenides and beyond: Synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets. *Accounts of Chemical Research*, v. 48, n. 1, p. 56–64, 2015. PMID: 25490673. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ar5002846>>. Citado na página 29.
- LV, X. et al. Two-dimensional germanium monochalcogenides for photocatalytic water splitting with high carrier mobility. *Appl. Catal. B*, v. 217, p. 275–284, 2017. ISSN

0926-3373. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337317305258>>. Citado na página 72.

MA, Y. et al. Proposed two-dimensional topological insulator in site. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 94, p. 201104, Nov 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.201104>>. Citado 3 vezes nas páginas 55, 75 e 93.

MATTSSON, A. E. In pursuit of the "divine" functional. *Science*, v. 298, n. 5594, p. 759–760, 2002. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1077710>>. Citado na página 33.

MAŹDZIARZ, M. Comment on 'the computational 2d materials database: high-throughput modeling and discovery of atomically thin crystals'. *2D Mater.*, IOP Publishing, v. 6, n. 4, p. 048001, jul 2019. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/ab2ef3>>. Citado na página 95.

MIR, S. H.; YADAV, V. K.; SINGH, J. K. Recent advances in the carrier mobility of two-dimensional materials: A theoretical perspective. *ACS Omega*, v. 5, n. 24, p. 14203–14211, 2020. PMID: 32596556. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01676>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 41.

MISHRA, A. K.; MISHRA, S. K.; VERMA, R. K. Graphene and beyond graphene mos2: A new window in surface-plasmon-resonance-based fiber optic sensing. *J. Phys. Chem. C*, v. 120, n. 5, p. 2893–2900, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08955>>. Citado na página 41.

MODARRESI, M. et al. Effect of external strain on electronic structure of stanene. *Computational Materials Science*, v. 101, p. 164–167, 2015. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025615000464>>. Citado 2 vezes nas páginas 96 e 102.

MORI-SÁNCHEZ, P.; COHEN, A. J.; YANG, W. Many-electron self-interaction error in approximate density functionals. *J. Chem. Phys.*, v. 125, n. 20, 11 2006. ISSN 0021-9606. 201102. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2403848>>. Citado na página 39.

MUKHERJEE, B. et al. Nir schottky photodetectors based on individual single-crystalline gese nanosheet. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 5, n. 19, p. 9594–9604, 2013. PMID: 24028388. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/am402550s>>. Citado na página 85.

NOVOSELOV, K. S. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 83, p. 837–849, Aug 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.837>>. Citado na página 67.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>>. Citado 3 vezes nas páginas 29, 41 e 67.

ÖZDAMAR, B. et al. Structural, vibrational, and electronic properties of single-layer hexagonal crystals of group iv and v elements. *Phys. Rev. B*,

American Physical Society, v. 98, p. 045431, Jul 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.045431>>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 44.

PAN, Y.; YU, E. First-principles investigation of structural stability, mechanical and thermodynamic properties of Pt₃Zr₅ compounds. *Physica B*, v. 611, p. 412936, 2021. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452621001253>>. Citado na página 73.

PARR, R. G.; YANG, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1995. ISBN 9780195092769. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/oso/9780195092769.001.0001>>. Citado na página 33.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. Citado 4 vezes nas páginas 40, 42, 69 e 92.

PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.*, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 12 1996. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.472933>>. Citado na página 40.

PERDEW, J. P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 100, p. 136406, Apr 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.136406>>. Citado na página 43.

PERDEW, J. P. et al. Chapter one - paradox of self-interaction correction: How can anything so right be so wrong? In: ARIMONDO, E.; LIN, C. C.; YELIN, S. F. (Ed.). *Academic Press*, 2015, (Adv. At. Mol. Opt. Phys., v. 64). p. 1–14. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1049250X15000075>>. Citado na página 39.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 45, p. 13244–13249, Jun 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244>>. Citado na página 40.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [phys. rev. b 45, 13244 (1992)]. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 98, p. 079904, Aug 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.079904>>. Citado na página 40.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, May 1981. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>>. Citado na página 39.

PETERSEN, P. A. D.; PETRILLI, H. M. *Cálculos ab initio de interações entre Cd e bases nitrogenadas do DNA*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2011. Citado na página 40.

PHAM, K. D. Theoretical prediction of structural, mechanical, and electronic properties of janus $gsnx_2$ ($x = s, se, te$) single-layers. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 36682–36688, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D1RA07813E>>. Citado na página 98.

QUERNE, M. B. P. et al. Crystal structure and electrical and optical properties of two-dimensional group-iv monochalcogenides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 108, p. 085409, Aug 2023. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.108.085409>>. Citado na página 67.

QUERNE, M. B. P.; VIEIRA, D. *Temperaturas finitas no contexto da formulação Kohn-Sham da Teoria do Funcional da densidade*. Dissertação (Mestrado) — Universidade do Estado de Santa Catarina, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 38.

RAMASAMY, P. et al. Solution synthesis of ges and gese nanosheets for high-sensitivity photodetectors. *J. Mater. Chem. C*, The Royal Society of Chemistry, v. 4, p. 479–485, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5TC03667D>>. Citado na página 98.

RICCIARDELLA, F. et al. Effects of graphene defects on gas sensing properties towards no_2 detection. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 6085–6093, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7NR01120B>>. Citado na página 29.

SA, B.; SUN, Z.; WU, B. The development of two dimensional group iv chalcogenides, blocks for van der waals heterostructures. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 1169–1178, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5NR06871A>>. Citado 4 vezes nas páginas 49, 51, 72 e 153.

SAAL, J. E. et al. Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: The open quantum materials database (oqmd). *JOM*, v. 65, n. 11, p. 1501–1509, Nov 2013. ISSN 1543-1851. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11837-013-0755-4>>. Citado na página 42.

SAITO, Y. et al. Ab-initio calculations and structural studies of $(SiTe)_2(Sb_2Te_3)_n$ ($n: 1, 2, 4$ and 6) phase-change superlattice films. *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.*, v. 8, n. 4, p. 302–306, 2014. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssr.201409013>>. Citado na página 68.

SARKAR, A. S.; STRATAKIS, E. Recent advances in 2d metal monochalcogenides. *Adv. Sci.*, v. 7, n. 21, p. 2001655, 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/advs.202001655>>. Citado na página 77.

SCHAIBLEY, J. R. et al. Valleytronics in 2d materials. *Nat. Rev. Mater.*, v. 1, n. 11, p. 16055, Aug 2016. ISSN 2058-8437. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.55>>. Citado na página 77.

SCHARBER, M. et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—towards 10 % energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.*, v. 18, n. 6, p. 789–794, 2006. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200501717>>. Citado na página 64.

SEIXAS, L. Janus two-dimensional materials based on group iv monochalcogenides. *J. Appl. Phys.*, v. 128, n. 4, p. 045115, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0012427>>. Citado 7 vezes nas páginas 46, 70, 75, 93, 97, 98 e 153.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A*, v. 32, n. 5, p. 751–767, Sep 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>>. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 72.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. 5, p. 751–767, Sep 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>>. Citado na página 94.

SHEN, W. et al. Resolving the optical anisotropy of low-symmetry 2d materials. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 8329–8337, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7NR09173G>>. Citado na página 67.

SILVA, A. C. H. D. et al. Edge, size, and shape effects on WS₂, WSe₂, and WTe₂ nanoflake stability: design principles from an ab initio investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 21, p. 23076–23084, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9CP03698A>>. Citado na página 67.

SINGH, S. et al. Mechelastic: A python library for analysis of mechanical and elastic properties of bulk and 2d materials. *Computer Physics Communications*, v. 267, p. 108068, 2021. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465521001806>>. Citado na página 92.

SINGH, S. et al. Elastic, mechanical, and thermodynamic properties of bi-sb binaries: Effect of spin-orbit coupling. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 97, p. 054108, Feb 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.054108>>. Citado na página 92.

SOLUYANOV, A. A. et al. Type-ii weyl semimetals. *Nature*, v. 527, n. 7579, p. 495–498, Nov 2015. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature15768>>. Citado na página 67.

TALIRZ, L. et al. Materials cloud, a platform for open computational science. *Scientific Data*, v. 7, n. 1, p. 299, Sep 2020. ISSN 2052-4463. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41597-020-00637-5>>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 44.

TAO, H. et al. Two-dimensional nanosheets for electrocatalysis in energy generation and conversion. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 7257–7284, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7TA00075H>>. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 67.

TOGO, A. First-principles phonon calculations with phonopy and phono3py. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 92, n. 1, p. 012001, 2023. Disponível em: <[10.7566/JPSJ.92.012001](https://doi.org/10.7566/JPSJ.92.012001)>. Citado na página 69.

TOGO, A.; TANAKA, I. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, v. 108, p. 1–5, 2015. ISSN 1359-6462. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646215003127>>. Citado 3 vezes nas páginas 43, 69 e 92.

- TRIVEDI, D. B. et al. Room-temperature synthesis of 2d janus crystals and their heterostructures. *Adv. Mater.*, v. 32, n. 50, p. 2006320, 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202006320>>. Citado na página 91.
- URADE, A. R.; LAHIRI, I.; SURESH, K. S. Graphene properties, synthesis and applications: A review. *JOM*, v. 75, n. 3, p. 614–630, Mar 2023. ISSN 1543-1851. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11837-022-05505-8>>. Citado na página 29.
- VAUGHN, D. D. I. et al. Single-crystal colloidal nanosheets of ges and gese. *J. Am. Chem. Soc.*, American Chemical Society, v. 132, n. 43, p. 15170–15172, Nov 2010. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja107520b>>. Citado 5 vezes nas páginas 29, 41, 73, 85 e 88.
- VIEIRA, D.; CAPELLE, K. *Estudo das oscilações de Friedel em modelos de metais unidimensionais*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2006. Citado na página 34.
- VIEIRA, D.; CAPELLE, K. Investigation of self-interaction corrections for an exactly solvable model system: Orbital dependence and electron localization. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 6, n. 11, p. 3319–3329, 2010. PMID: 26617086. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ct100352r>>. Citado na página 39.
- VIEIRA, D.; CAPELLE, K. W. *Correções de auto-interação na teoria do funcional da densidade: investigação em modelos de sistemas de muitos corpos*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2010. Citado na página 39.
- VU, T. V. et al. Structural, electronic, and transport properties of janus gainx2 (x = s, se, te) monolayers: first-principles study. *J. Phys.: Condens. Matter*, IOP Publishing, v. 34, n. 4, p. 045501, nov 2021. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/ac316e>>. Citado 3 vezes nas páginas 29, 91 e 98.
- VU, T. V. et al. Theoretical prediction of electronic, transport, optical, and thermoelectric properties of janus monolayers in₂xO (x = S, Se, Te). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 103, p. 085422, Feb 2021. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.085422>>. Citado 2 vezes nas páginas 97 e 98.
- WAN, X. et al. Synthesis and characterization of metallic janus mosh monolayer. *ACS Nano*, v. 15, n. 12, p. 20319–20331, 2021. PMID: 34870978. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c08531>>. Citado na página 91.
- WANG, C. et al. The optical properties and plasmonics of anisotropic 2d materials. *Adv. Optical Mater.*, v. 8, n. 5, p. 1900996, 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adom.201900996>>. Citado na página 67.
- WANG, J. et al. Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-bn), and graphene/h-bn heterostructures. *Mater. Today Phys.*, v. 2, p. 6–34, 2017. ISSN 2542-5293. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542529317300597>>. Citado na página 41.

- WANG, L. et al. Electro-mechanical anisotropy of phosphorene. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 9746–9751, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5NR00355E>>. Citado na página 70.
- WANG, V. et al. Vaspkit: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using vasp code. *Computer Physics Communications*, v. 267, p. 108033, 2021. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465521001454>>. Citado na página 69.
- WEI, M. J. et al. Manipulating charge density wave order in monolayer $1t - t_2$ by strain and charge doping: A first-principles investigation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 96, p. 165404, Oct 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.165404>>. Citado na página 75.
- WU, X.; PEI, Y.; ZENG, X. C. B2c graphene, nanotubes, and nanoribbons. *Nano Lett.*, v. 9, n. 4, p. 1577–1582, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl803758s>>. Citado na página 95.
- XIA, F. et al. Black phosphorus and its isoelectronic materials. *Nat. Rev. Phys.*, v. 1, n. 5, p. 306–317, May 2019. ISSN 2522-5820. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s42254-019-0043-5>>. Citado na página 67.
- XIONG, F. et al. Ferroelectric engineering of two-dimensional group-iv monochalcogenides: The effects of alloying and strain. *J. Materiomics*, v. 4, n. 2, p. 139–143, 2018. ISSN 2352-8478. Two Dimensional Materials. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352847817301119>>. Citado na página 153.
- XU, K. et al. The role of anderson's rule in determining electronic, optical and transport properties of transition metal dichalcogenide heterostructures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 20, p. 30351–30364, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8CP05522J>>. Citado na página 63.
- XU, K. et al. Synthesis, properties and applications of 2d layered miiixvi ($m = \text{ga, in; } x = \text{s, se, te}$) materials. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 16802–16818, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6NR05976G>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 41.
- XU, L. et al. Electronic and optical properties of the monolayer group-iv monochalcogenides mx ($m = \text{Ge, Sn; } x = \text{S, Se, Te}$). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 95, p. 235434, Jun 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.235434>>. Citado na página 82.
- YALAMEHA, S.; NOURBAKHS, Z.; VASHAEE, D. Elatools: A tool for analyzing anisotropic elastic properties of the 2d and 3d materials. *Computer Physics Communications*, p. 108195, 2021. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465521003076>>. Citado na página 92.
- YIN, W.-J. et al. Recent advances in low-dimensional janus materials: theoretical and simulation perspectives. *Mater. Adv.*, RSC, v. 2, p. 7543–7558, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D1MA00660F>>. Citado na página 93.

- ZHANG, J. et al. Janus monolayer transition-metal dichalcogenides. *ACS Nano*, v. 11, n. 8, p. 8192–8198, 2017. PMID: 28771310. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03186>>. Citado na página 98.
- ZHANG, R.-w. et al. Silicon-based chalcogenide: Unexpected quantum spin hall insulator with sizable band gap. *Appl. Phys. Lett.*, v. 109, n. 18, p. 182109, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4966124>>. Citado 7 vezes nas páginas 42, 44, 49, 51, 67, 72 e 93.
- ZHANG, T. et al. The high piezoelectricity, flexibility and electronic properties of new janus znxy2 (x = ge, sn, si and y = s, se, te) monolayers: A first-principles research. *Appl. Surf. Sci.*, v. 579, p. 152017, 2022. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943322103052X>>. Citado na página 91.
- ZHANG, X. et al. The electronic properties of hydrogenated janus mosse monolayer: a first principles investigation. *Mater. Res. Express*, IOP Publishing, v. 6, n. 10, p. 105055, aug 2019. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab3ac8>>. Citado na página 104.
- ZHAO, B. et al. Adsorption and dissociation of h2o molecule on the doped monolayer mos2 with b/si. *Appl. Surf. Sci.*, v. 481, p. 994–1000, 2019. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433219308104>>. Citado na página 29.
- ZHOU, J. et al. A library of atomically thin metal chalcogenides. *Nature*, v. 556, n. 7701, p. 355–359, Apr 2018. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41586-018-0008-3>>. Citado na página 67.
- ZHOU, J. et al. 2dmatpedia, an open computational database of two-dimensional materials from top-down and bottom-up approaches. *Scientific Data*, v. 6, n. 1, p. 86, Jun 2019. ISSN 2052-4463. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41597-019-0097-3>>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 44.
- ZHU, Y.; WANG, X.; MI, W. Two-dimensional m2sd (m = ge, sn; d = se, te) monolayers with puckered structure: Electronic structure and optical properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 117, p. 113802, 2020. ISSN 1386-9477. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138694771930904X>>. Citado 3 vezes nas páginas 93, 98 e 153.

Apêndices

APÊNDICE A – Um estudo *ab initio* dos monocalcogenetos bidimensionais dos grupos III-V

A.1 Parâmetros de simulação

Durante nossos cálculos, usamos os arquivos POTCAR mostrados na Tabela A.1. Para cálculos energéticos, estruturais e vibracionais (fônons) consideramos a energia de corte como $2 \times \text{ENMAX}$, enquanto que para cálculos eletrônicos consideramos a energia de corte como $1,125 \times \text{ENMAX}$.

Tabela A.1 – Informações relevantes dos projetores PAW selecionados, que incluem nome do projetor PAW-PBE, data de criação do projetor, número de elétrons de valência, Z_{val} , configuração eletrônica dos estados de valência e energia de corte máxima recomendada, ENMAX, para todos os elementos químicos selecionados. Todos os projetos PAW foram obtidos da biblioteca potpaw_pbe_5.4 com a variante GW, exceto Ge.

Element	POTCAR PAW-PBE	Date POTCAR	Z_{val}	Valence	ENMAX (eV)
Al	Al_GW	05/04/2012	4	$3s^2 3p^1$	240,300
Ga	Ga_GW	03/22/2012	3	$4s^2 4p^1$	134,678
In	In_d_GW	03/19/2012	13	$5s^2 5p^1$	278,624
Si	Si_GW	05/04/2012	4	$3s^2 3p^2$	245,345
Ge	Ge	10/05/2005	4	$4s^2 4p^2$	173,807
Sn	Sn_d_GW	03/15/2012	14	$5s^2 5p^2$	260,066
P	P_GW	03/19/2012	5	$3s^2 3p^3$	255,040
As	As_GW	03/20/2012	5	$4s^2 4p^3$	208,702
Sb	Sb_GW	03/21/2012	5	$5s^2 5p^3$	172,069
S	S_GW	03/19/2012	6	$3s^2 3p^4$	258,689
Se	Se_GW	03/20/2012	6	$4s^2 4p^4$	211,555
Te	Te_GW	03/22/2012	6	$5s^2 4p^4$	174,982

As Tabelas A.2 e A.3 detalha om *k-grid* usado nas simulações do VASP para o cálculo das propriedades para todas as estruturas.

Tabela A.2 – *k*-grid usado nas simulações do VASP para as estruturas $P\bar{3}m1 \alpha$, $P\bar{3}m1 \beta$, $P\bar{6}m2$, $Pmn2_1$, $Aem2$, $C2/m$.

Composto	$P\bar{3}m1 \alpha$	$P\bar{3}m1 \beta$	$P\bar{6}m2$	$Pmn2_1$	$Aem2$	$C2/m$
AlS	10 10 1	10 10 1	10 10 1	8 8 1	8 8 1	9 6 1
AlSe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	8 8 1	8 8 1	9 6 1
AlTe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	7 7 1	7 7 1	8 6 1
GaS	10 10 1	10 10 1	10 10 1	7 7 1	8 8 1	9 6 1
GaSe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	8 8 1	8 8 1	9 6 1
GaTe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	8 8 1	8 8 1	8 6 1
InS	10 10 1	10 10 1	10 10 1	8 8 1	8 8 1	8 5 1
InSe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	7 7 1	7 7 1	8 5 1
InTe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	7 7 1	7 7 1	9 5 1
SiS	10 10 1	10 10 1	10 10 1	9 7 1	8 8 1	10 7 1
SiSe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	8 7 1	8 8 1	9 7 1
SiTe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	7 7 1	7 7 1	8 6 1
GeS	10 10 1	10 10 1	10 10 1	8 8 1	8 8 1	9 6 1
GeSe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	8 7 1	8 8 1	9 5 1
GeTe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	7 7 1	7 7 1	8 5 1
SnS	10 10 1	10 10 1	10 10 1	7 7 1	7 7 1	8 4 1
SnSe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	7 7 1	7 7 1	8 4 1
SnTe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	7 7 1	7 7 1	8 5 1
PS	10 10 1	10 10 1	10 10 1	10 8 1	7 8 1	10 5 1
PSe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	9 8 1	8 8 1	8 6 1
PTe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	8 8 1	7 7 1	9 5 1
AsS	10 10 1	10 10 1	10 10 1	9 8 1	8 8 1	10 5 1
AsSe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	7 7 1	7 7 1	9 5 1
AsTe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	7 7 1	7 7 1	9 5 1
SbS	10 10 1	10 10 1	10 10 1	9 7 1	9 7 1	9 6 1
SbSe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	8 7 1	7 7 1	9 6 1
SbTe	10 10 1	10 10 1	10 10 1	8 6 1	7 7 1	8 5 1

Tabela A.3 – k -grid usado nas simulações do VASP para as estruturas $P2_1/c$, $P4/nmm$, $P\bar{1}$, $Pbcm$, $Pmnm$.

Composto	$P2_1/c$	$P4/nmm$	$P\bar{1}$	$Pbcm$	$Pmnm$
AlS	5 8 1	7 7 1	8 8 1	9 3 1	9 6 1
AlSe	4 6 1	6 6 1	8 8 1	9 3 1	8 6 1
AlTe	4 6 1	6 6 1	8 8 1	8 3 1	9 6 1
GaS	4 6 1	7 7 1	8 8 1	9 4 1	8 6 1
GaSe	4 6 1	6 6 1	8 8 1	8 4 1	8 6 1
GaTe	4 6 1	6 6 1	8 8 1	9 3 1	7 6 1
InS	4 5 1	6 6 1	8 8 1	8 3 1	8 6 1
InSe	4 5 1	6 6 1	8 8 1	8 3 1	7 6 1
InTe	3 5 1	6 6 1	8 8 1	7 3 1	7 5 1
SiS	5 6 1	6 6 1	8 8 1	9 4 1	9 6 1
SiSe	4 5 1	6 6 1	8 8 1	9 3 1	9 5 1
SiTe	4 5 1	6 6 1	8 8 1	8 3 1	8 5 1
GeS	4 5 1	6 6 1	8 8 1	8 3 1	9 5 1
GeSe	4 5 1	6 6 1	8 8 1	8 3 1	8 5 1
GeTe	4 5 1	6 6 1	8 8 1	8 3 1	8 5 1
SnS	4 5 1	6 6 1	8 8 1	8 3 1	8 5 1
SnSe	4 5 1	6 6 1	8 8 1	8 3 1	8 5 1
SnTe	4 5 1	5 5 1	8 8 1	7 3 1	7 5 1
PS	5 5 1	7 7 1	8 8 1	10 3 1	10 5 1
PSe	5 5 1	6 6 1	8 8 1	9 3 1	8 5 1
PTe	4 4 1	6 6 1	8 8 1	7 3 1	7 5 1
AsS	5 4 1	6 6 1	8 8 1	9 2 1	7 6 1
AsSe	4 4 1	6 6 1	8 8 1	8 3 1	8 5 1
AsTe	4 4 1	6 6 1	8 8 1	7 3 1	7 5 1
SbS	4 4 1	6 6 1	8 8 1	9 3 1	9 5 1
SbSe	4 4 1	6 6 1	8 8 1	9 3 1	9 5 1
SbTe	4 4 1	5 5 1	8 8 1	6 3 1	8 5 1

A.2 Comparação de funcionais

A Tabela A.4 mostra a comparação de resultados do parâmetro de rede e *band gap* no ponto Γ do composto SiS para os funcionais HSE06, PBE e PBESol.

Tabela A.4 – Comparação do parâmetro de rede e *band gap* no ponto Γ calculado com os funcionais HSE06, PBE e PBESol para o composto SiS.

Funcional	a_0 (Å)	<i>Band gap</i> no ponto Γ (eV)
HSE06	3,41	4,41
PBE	3,44	3,28
PBESol	3,41	3,49

A.3 Propriedades estruturais

Os parâmetros de rede das geometrias otimizadas são encontrados na Tabela A.5, o parâmetro c_0 é igual a 20.00 para todas as estruturas, por essa razão o mesmo foi omitido da tabela. As energias relativas a estrutura de menor energia também estão disponíveis na mesma tabela, sendo as estruturas de mais baixa energia destacadas em negrito.

Tabela A.5 – Parâmetros de rede obtidos para as estruturas 2D otimizadas e a energia relativa as estruturas com base nas de menor energia, essas estruturas estão em negrito.

Composto	Grupo espacial	a_0 (Å)	b_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	t (Å)	ΔE (eV)
AlS	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,44	3,44	90,0	90,0	120,0	4,67	0,21
AlS	$P\bar{3}m1 \beta$	3,55	3,55	90,0	90,0	60,0	4,74	0,02
AlS	$P\bar{6}m2$	3,54	3,54	90,0	90,0	60,0	4,75	0,00
AlS	$Pmn2_1$	3,56	3,56	90,0	90,0	90,0	2,70	0,80
AlS	$Aem2$	3,56	3,56	89,8	89,8	90,0	2,68	0,80
AlS	$C2/m$	3,57	5,24	73,5	77,5	70,1	4,82	0,14
AlS	$P2_1/c$	6,15	3,55	90,0	90,0	90,0	4,74	0,02
AlS	$P4/nmm$	4,55	4,55	90,0	90,0	90,0	1,79	1,21
AlS	$P\bar{1}$	3,24	3,24	90,0	90,0	90,0	4,23	0,47
AlS	$Pbcm$	3,34	8,75	90,0	90,0	90,0	2,99	0,49
AlS	$Pmnn$	3,46	4,86	90,0	90,0	90,0	2,27	1,04
AlSe	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,61	3,61	90,0	90,0	120,0	4,79	0,27
AlSe	$P\bar{3}m1 \beta$	3,73	3,73	90,0	90,0	60,0	4,94	0,02
AlSe	$P\bar{6}m2$	3,72	3,72	90,0	90,0	60,0	4,94	0,00
AlSe	$Pmn2_1$	3,73	3,75	90,0	90,0	90,0	2,95	0,63
AlSe	$Aem2$	3,74	3,74	89,8	89,8	90,1	2,93	0,63
AlSe	$C2/m$	3,73	5,33	73,8	78,1	69,7	5,10	0,12
AlSe	$P2_1/c$	7,30	5,06	90,0	90,0	90,0	3,01	0,24
AlSe	$P4/nmm$	4,70	4,70	90,0	90,0	90,0	2,15	1,00
AlSe	$P\bar{1}$	3,41	3,41	90,0	90,0	90,0	4,42	0,47
AlSe	$Pbcm$	3,51	9,56	90,0	90,0	90,0	3,29	0,52
AlSe	$Pmnn$	3,66	5,04	90,0	90,0	90,0	2,53	0,85
AlTe	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,85	3,85	90,0	90,0	120,0	5,02	0,32
AlTe	$P\bar{3}m1 \beta$	4,07	4,07	90,0	90,0	60,0	5,10	0,01
AlTe	$P\bar{6}m2$	4,05	4,05	90,0	90,0	60,0	5,15	0,00

Continua na próxima página

Tabela A.5 – continuação da página anterior

Composto	Grupo espacial	a_0 (Å)	b_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	t (Å)	ΔE (eV)
AlTe	$Pmn2_1$	4,01	4,01	90,0	90,0	90,0	3,23	0,39
AlTe	$Aem2$	4,01	4,01	89,8	89,8	90,0	3,22	0,39
AlTe	$C2/m$	4,04	5,48	76,2	79,2	68,4	2,68	0,11
AlTe	$P2_1/c$	7,79	5,15	90,0	90,0	90,0	3,44	0,13
AlTe	$P4/nmm$	4,97	4,97	90,0	90,0	90,0	2,49	0,70
AlTe	$P\bar{1}$	3,66	3,67	90,0	90,0	90,0	4,79	0,43
AlTe	$Pbcm$	3,73	9,68	90,0	90,0	90,0	3,66	0,49
AlTe	$Pmnm$	4,09	5,35	90,0	90,0	90,0	2,78	0,62
GaS	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,49	3,49	90,0	90,0	120,0	4,58	0,40
GaS	$P\bar{3}m1 \beta$	3,59	3,59	90,0	90,0	60,0	4,62	0,01
GaS	$P\bar{6}m2$	3,58	3,58	90,0	90,0	60,0	4,64	0,00
GaS	$Pmn2_1$	3,60	3,59	90,0	90,0	90,0	2,81	0,56
GaS	$Aem2$	3,58	3,58	89,8	89,8	90,0	2,78	0,54
GaS	$C2/m$	3,60	5,18	73,3	77,7	69,3	4,86	0,15
GaS	$P2_1/c$	7,06	4,91	90,0	90,0	90,0	2,79	0,28
GaS	$P4/nmm$	4,54	4,54	90,0	90,0	90,0	1,98	0,88
GaS	$P\bar{1}$	3,31	3,31	90,0	90,0	90,0	4,10	0,56
GaS	$Pbcm$	3,43	8,33	90,0	90,0	90,0	2,98	0,62
GaS	$Pmnm$	3,71	4,82	90,0	90,0	90,0	2,28	0,77
GaSe	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,64	3,64	90,0	90,0	120,0	4,70	0,43
GaSe	$P\bar{3}m1 \beta$	3,76	3,76	90,0	90,0	60,0	4,77	0,01
GaSe	$P\bar{6}m2$	3,75	3,75	90,0	90,0	60,0	4,80	0,00
GaSe	$Pmn2_1$	3,74	3,74	90,0	90,0	90,0	3,01	0,43
GaSe	$Aem2$	3,74	3,74	89,8	89,8	89,9	2,99	0,43
GaSe	$C2/m$	3,76	5,26	73,6	78,3	69,2	5,10	0,15
GaSe	$P2_1/c$	7,28	4,98	90,0	90,0	90,0	3,07	0,21
GaSe	$P4/nmm$	4,67	4,67	90,0	90,0	90,0	2,29	0,71
GaSe	$P\bar{1}$	3,45	3,45	90,0	90,0	90,0	4,33	0,54
GaSe	$Pbcm$	3,63	8,11	90,0	90,0	90,0	3,17	0,57
GaSe	$Pmnm$	3,88	4,99	90,0	90,0	90,0	2,51	0,62
GaTe	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,84	3,84	90,0	90,0	120,0	4,95	0,43
GaTe	$P\bar{3}m1 \beta$	4,07	4,07	90,0	90,0	60,0	4,94	0,01
GaTe	$P\bar{6}m2$	4,05	4,05	90,0	90,0	60,0	4,93	0,00
GaTe	$Pmn2_1$	4,00	4,00	90,0	90,0	90,0	3,29	0,27
GaTe	$Aem2$	3,99	3,99	89,8	89,8	90,0	3,29	0,27

Continua na próxima página

Tabela A.5 – continuação da página anterior

Composto	Grupo espacial	a_0 (Å)	b_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	t (Å)	ΔE (eV)
GaTe	$C2/m$	4,05	5,41	75,6	79,1	67,2	2,62	0,15
GaTe	$P2_1/c$	7,75	5,09	90,0	90,0	90,0	3,42	0,11
GaTe	$P4/nmm$	4,89	4,89	90,0	90,0	90,0	2,64	0,46
GaTe	$P\bar{1}$	3,66	3,68	90,0	90,0	90,0	4,71	0,46
GaTe	$Pbcm$	3,38	9,83	90,0	90,0	90,0	3,76	0,51
GaTe	$Pmnm$	4,22	5,24	90,0	90,0	90,0	2,79	0,42
InS	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,76	3,76	90,0	90,0	120,0	4,98	0,26
InS	$P\bar{3}m1 \beta$	3,84	3,84	90,0	90,0	60,0	5,15	0,01
InS	$P\bar{6}m2$	3,84	3,84	90,0	90,0	60,0	5,15	0,00
InS	$Pmn2_1$	3,85	3,85	90,0	90,0	90,0	2,97	0,35
InS	$Aem2$	3,85	3,85	89,8	89,8	90,0	2,96	0,35
InS	$C2/m$	3,88	5,80	90,0	90,0	109,6	3,11	0,13
InS	$P2_1/c$	7,69	5,55	90,0	90,0	90,0	2,88	0,31
InS	$P4/nmm$	5,02	5,02	90,0	90,0	90,0	1,84	0,74
InS	$P\bar{1}$	3,52	3,52	90,0	90,0	90,0	4,63	0,37
InS	$Pbcm$	3,72	8,96	90,0	90,0	90,0	3,07	0,48
InS	$Pmnm$	4,02	5,20	90,0	90,0	90,0	2,32	0,59
InSe	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,90	3,90	90,0	90,0	120,0	5,10	0,28
InSe	$P\bar{3}m1 \beta$	4,00	4,00	90,0	90,0	60,0	5,35	0,01
InSe	$P\bar{6}m2$	3,99	3,99	90,0	90,0	60,0	5,35	0,00
InSe	$Pmn2_1$	4,02	4,02	90,0	90,0	90,0	3,15	0,25
InSe	$Aem2$	4,02	4,02	89,8	89,8	90,0	3,13	0,25
InSe	$C2/m$	4,03	5,91	90,0	90,0	109,9	3,35	0,13
InSe	$P2_1/c$	7,86	5,60	90,0	90,0	90,0	3,20	0,25
InSe	$P4/nmm$	5,08	5,08	90,0	90,0	90,0	2,32	0,61
InSe	$P\bar{1}$	3,69	3,69	90,0	90,0	90,0	4,74	0,35
InSe	$Pbcm$	3,82	10,53	90,0	90,0	90,0	3,56	0,50
InSe	$Pmnm$	4,08	5,36	90,0	90,0	90,0	2,65	0,48
InTe	$P\bar{3}m1 \alpha$	4,10	4,10	90,0	90,0	120,0	5,39	0,29
InTe	$P\bar{3}m1 \beta$	4,30	4,30	90,0	90,0	60,0	5,53	0,01
InTe	$P\bar{6}m2$	4,28	4,28	90,0	90,0	60,0	5,55	0,00
InTe	$Pmn2_1$	4,26	4,26	90,0	90,0	90,0	3,46	0,14
InTe	$Aem2$	4,26	4,26	89,9	89,9	89,3	3,46	0,14
InTe	$C2/m$	3,46	5,96	90,0	90,0	106,85	4,02	0,61
InTe	$P2_1/c$	8,79	5,64	90,0	90,0	90,0	2,94	0,33

Continua na próxima página

Tabela A.5 – continuação da página anterior

Composto	Grupo espacial	a_0 (Å)	b_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	t (Å)	ΔE (eV)
InTe	$P4/nmm$	5,28	5,28	90,0	90,0	90,0	2,73	0,43
InTe	$P\bar{1}$	3,94	3,94	90,0	90,0	90,0	4,95	0,33
InTe	$Pbcm$	4,17	8,86	90,0	90,0	90,0	3,58	0,35
InTe	$Pmnm$	4,44	5,63	90,0	90,0	90,0	2,93	0,33
SiS	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,41	3,41	90,0	90,0	120,0	4,05	0,00
SiS	$P\bar{3}m1 \beta$	3,86	3,86	90,0	90,0	60,0	3,51	0,99
SiS	$P\bar{6}m2$	3,74	3,74	90,0	90,0	60,0	3,81	0,92
SiS	$Pmn2_1$	3,31	4,57	90,0	90,0	90,0	2,46	0,65
SiS	$Aem2$	3,73	3,73	89,8	89,8	89,9	2,26	0,72
SiS	$C2/m$	3,42	4,15	69,0	77,0	90,0	4,51	0,19
SiS	$P2_1/c$	6,52	5,36	90,0	90,0	90,0	2,29	0,53
SiS	$P4/nmm$	4,63	4,63	90,0	90,0	90,0	1,30	1,34
SiS	$P\bar{1}$	3,24	3,24	90,0	90,0	90,0	3,67	0,46
SiS	$Pbcm$	3,23	8,48	90,0	90,0	90,0	2,85	0,32
SiS	$Pmnm$	3,24	5,34	90,0	90,0	90,0	1,61	0,74
SiSe	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,57	3,57	90,0	90,0	120,0	4,25	0,00
SiSe	$P\bar{3}m1 \beta$	4,09	4,09	90,0	90,0	60,0	3,73	0,88
SiSe	$P\bar{6}m2$	3,99	3,99	90,0	90,0	60,0	3,90	0,83
SiSe	$Pmn2_1$	3,81	4,00	90,0	90,0	90,0	2,55	0,63
SiSe	$Aem2$	3,89	3,89	89,8	89,8	89,8	2,55	0,64
SiSe	$C2/m$	3,59	5,50	74,3	77,6	49,4	4,92	0,18
SiSe	$P2_1/c$	6,84	5,51	90,0	90,0	90,0	2,58	0,49
SiSe	$P4/nmm$	4,85	4,85	90,0	90,0	90,0	1,52	1,19
SiSe	$P\bar{1}$	3,41	3,42	90,0	90,0	90,0	3,88	0,41
SiSe	$Pbcm$	3,42	8,52	90,0	90,0	90,0	3,05	0,33
SiSe	$Pmnm$	3,43	5,61	90,0	90,0	90,0	1,89	0,72
SiTe	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,84	3,84	90,0	90,0	120,0	4,43	0,00
SiTe	$P\bar{3}m1 \beta$	4,40	4,40	90,0	90,0	60,0	3,91	0,79
SiTe	$P\bar{6}m2$	4,33	4,33	90,0	90,0	60,0	4,04	0,73
SiTe	$Pmn2_1$	4,07	4,15	90,0	90,0	90,0	2,92	0,49
SiTe	$Aem2$	4,10	4,10	89,8	89,8	89,8	2,92	0,49
SiTe	$C2/m$	3,82	5,75	75,0	78,4	70,8	2,22	0,42
SiTe	$P2_1/c$	7,39	5,67	90,0	90,0	90,0	2,94	0,41
SiTe	$P4/nmm$	4,93	4,93	90,0	90,0	90,0	2,42	0,99
SiTe	$P\bar{1}$	3,68	3,68	90,0	90,0	90,0	4,08	0,28

Continua na próxima página

Tabela A.5 – continuação da página anterior

Composto	Grupo espacial	a_0 (Å)	b_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	t (Å)	ΔE (eV)
SiTe	<i>Pbcm</i>	3,65	8,74	90,0	90,0	90,0	3,44	0,34
SiTe	<i>Pmmn</i>	3,73	5,94	90,0	90,0	90,0	2,26	0,68
GeS	<i>P$\bar{3}m1$ α</i>	3,60	3,60	90,0	90,0	120,0	4,45	0,00
GeS	<i>P$\bar{3}m1$ β</i>	4,13	4,13	90,0	90,0	60,0	3,48	0,73
GeS	<i>P$\bar{6}m2$</i>	3,41	3,41	90,0	90,0	60,0	7,74	0,20
GeS	<i>Pmn2₁</i>	3,77	3,98	90,0	90,0	90,0	2,42	0,12
GeS	<i>Aem2</i>	3,85	3,85	89,9	89,9	89,6	2,38	0,13
GeS	<i>C2/m</i>	3,84	5,80	75,1	77,1	72,7	1,86	0,19
GeS	<i>P2₁/c</i>	6,83	5,57	90,0	90,0	90,0	2,28	0,24
GeS	<i>P4/nmm</i>	4,88	4,88	90,0	90,0	90,0	1,42	0,77
GeS	<i>P$\bar{1}$</i>	3,40	3,40	90,0	90,0	90,0	3,82	0,35
GeS	<i>Pbcm</i>	3,58	10,33	90,0	90,0	90,0	2,47	0,25
GeS	<i>Pmmn</i>	3,42	5,50	90,0	90,0	90,0	1,71	0,21
GeSe	<i>P$\bar{3}m1$ α</i>	3,75	3,75	90,0	90,0	120,0	4,59	0,00
GeSe	<i>P$\bar{3}m1$ β</i>	4,21	4,21	90,0	90,0	60,0	4,10	0,69
GeSe	<i>P$\bar{6}m2$</i>	3,61	3,61	90,0	90,0	60,0	6,78	0,25
GeSe	<i>Pmn2₁</i>	3,95	4,06	90,0	90,0	90,0	2,64	0,16
GeSe	<i>Aem2</i>	4,00	4,00	89,8	89,8	89,7	2,66	0,16
GeSe	<i>C2/m</i>	3,60	5,90	75,4	77,7	71,9	1,90	0,24
GeSe	<i>P2₁/c</i>	7,10	5,71	90,0	90,0	90,0	2,60	0,26
GeSe	<i>P4/nmm</i>	4,98	4,98	90,0	90,0	90,0	1,94	0,74
GeSe	<i>P$\bar{1}$</i>	3,52	3,52	90,0	90,0	90,0	4,15	0,34
GeSe	<i>Pbcm</i>	3,76	10,29	90,0	90,0	90,0	2,86	0,26
GeSe	<i>Pmmn</i>	3,58	5,75	90,0	90,0	90,0	1,98	0,27
GeTe	<i>P$\bar{3}m1$ α</i>	3,99	3,99	90,0	90,0	120,0	4,75	0,00
GeTe	<i>P$\bar{3}m1$ β</i>	4,47	4,47	90,0	90,0	60,0	4,47	0,65
GeTe	<i>P$\bar{6}m2$</i>	3,89	3,89	90,0	90,0	60,0	6,86	0,29
GeTe	<i>Pmn2₁</i>	4,18	4,23	90,0	90,0	90,0	3,05	0,14
GeTe	<i>Aem2</i>	4,20	4,20	89,8	89,8	89,7	3,04	0,14
GeTe	<i>C2/m</i>	3,90	6,02	75,7	78,7	71,2	2,27	0,26
GeTe	<i>P2₁/c</i>	7,59	5,88	90,0	90,0	90,0	2,95	0,26
GeTe	<i>P4/nmm</i>	5,08	5,08	90,0	90,0	90,0	2,54	0,62
GeTe	<i>P$\bar{1}$</i>	3,77	3,77	90,0	90,0	90,0	4,33	0,27
GeTe	<i>Pbcm</i>	4,00	10,36	90,0	90,0	90,0	3,40	0,26
GeTe	<i>Pmmn</i>	3,86	6,04	90,0	90,0	90,0	2,38	0,30

Continua na próxima página

Tabela A.5 – continuação da página anterior

Composto	Grupo espacial	a_0 (Å)	b_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	t (Å)	ΔE (eV)
SnS	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,89	3,89	90,0	90,0	120,0	5,00	0,05
SnS	$P\bar{3}m1 \beta$	4,47	4,47	90,0	90,0	60,0	3,82	0,71
SnS	$P\bar{6}m2$	3,67	3,67	90,0	90,0	60,0	7,33	0,18
SnS	$Pmn2_1$	4,04	4,09	90,0	90,0	90,0	2,84	0,00
SnS	$Aem2$	4,06	4,06	89,8	89,8	89,8	2,85	0,00
SnS	$C2/m$	3,72	7,64	78,8	78,1	75,8	2,02	0,30
SnS	$P2_1/c$	7,39	5,68	90,0	90,0	90,0	2,23	0,09
SnS	$P4/nmm$	5,27	5,27	90,0	90,0	90,0	1,45	0,69
SnS	$P\bar{1}$	3,67	3,67	90,0	90,0	90,0	4,29	0,37
SnS	$Pbcm$	3,82	11,36	90,0	90,0	90,0	2,11	0,19
SnS	$Pmnn$	3,69	5,68	90,0	90,0	90,0	2,23	0,09
SnSe	$P\bar{3}m1 \alpha$	4,02	4,02	90,0	90,0	120,0	5,12	0,00
SnSe	$P\bar{3}m1 \beta$	4,66	4,66	90,0	90,0	60,0	3,79	0,67
SnSe	$P\bar{6}m2$	3,82	3,82	90,0	90,0	60,0	7,43	0,18
SnSe	$Pmn2_1$	4,23	4,24	90,0	90,0	90,0	2,71	0,02
SnSe	$Aem2$	4,24	4,24	89,9	89,9	89,9	2,72	0,02
SnSe	$C2/m$	3,86	7,44	78,5	78,5	75,0	5,29	0,34
SnSe	$P2_1/c$	7,54	6,15	90,0	90,0	90,0	2,48	0,21
SnSe	$P4/nmm$	5,44	5,44	90,0	90,0	90,0	1,66	0,63
SnSe	$P\bar{1}$	3,81	3,81	90,0	90,0	90,0	4,49	0,32
SnSe	$Pbcm$	3,99	11,43	90,0	90,0	90,0	2,58	0,19
SnSe	$Pmnn$	3,82	6,04	90,0	90,0	90,0	1,97	0,14
SnTe	$P\bar{3}m1 \alpha$	4,26	4,26	90,0	90,0	120,0	5,27	0,00
SnTe	$P\bar{3}m1 \beta$	4,97	4,97	90,0	90,0	60,0	3,97	0,70
SnTe	$P\bar{6}m2$	4,09	4,09	90,0	90,0	60,0	7,61	0,24
SnTe	$Pmn2_1$	4,47	4,47	90,0	90,0	90,0	3,13	0,05
SnTe	$Aem2$	4,47	4,47	89,9	89,9	90,0	3,12	0,05
SnTe	$C2/m$	4,11	6,58	76,9	79,2	72,0	2,29	0,24
SnTe	$P2_1/c$	8,03	6,39	90,0	90,0	90,0	2,92	0,24
SnTe	$P4/nmm$	5,53	5,53	90,0	90,0	90,0	2,46	0,58
SnTe	$P\bar{1}$	4,00	4,00	90,0	90,0	90,0	4,83	0,26
SnTe	$Pbcm$	4,28	11,52	90,0	90,0	90,0	3,22	0,21
SnTe	$Pmnn$	4,08	6,44	90,0	90,0	90,0	2,33	0,22
PS	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,40	3,40	90,0	90,0	120,0	3,84	0,41
PS	$P\bar{3}m1 \beta$	4,06	4,06	90,0	90,0	120,0	2,84	0,85

Continua na próxima página

Tabela A.5 – continuação da página anterior

Composto	Grupo espacial	a_0 (Å)	b_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	t (Å)	ΔE (eV)
PS	$P\bar{6}m2$	3,97	3,97	90,0	90,0	60,0	3,21	0,90
PS	$Pmn2_1$	3,10	3,84	90,0	90,0	90,0	4,07	0,73
PS	$Aem2$	4,16	3,87	89,8	89,8	78,2	2,72	0,19
PS	$C2/m$	3,13	6,33	76,4	75,8	74,8	1,77	0,09
PS	$P2_1/c$	6,09	6,51	90,0	90,0	90,0	1,86	0,00
PS	$P4/nmm$	4,50	4,50	90,0	90,0	90,0	1,22	1,07
PS	$P\bar{1}$	3,28	3,39	90,0	90,0	90,0	3,17	0,38
PS	$Pbcm$	3,04	12,01	90,0	90,0	90,0	2,56	0,55
PS	$Pmnn$	3,04	6,10	90,0	90,0	90,0	1,79	0,62
PSe	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,59	3,59	90,0	90,0	120,0	3,96	0,26
PSe	$P\bar{3}m1 \beta$	4,28	4,28	90,0	90,0	60,0	2,96	0,55
PSe	$P\bar{6}m2$	4,18	4,18	90,0	90,0	60,0	3,35	0,64
PSe	$Pmn2_1$	3,28	3,91	90,0	90,0	90,0	4,35	0,72
PSe	$Aem2$	4,18	4,05	89,8	89,8	100,1	2,93	0,15
PSe	$C2/m$	4,24	5,20	73,4	79,6	70,2	1,56	0,55
PSe	$P2_1/c$	6,46	6,62	90,0	90,0	90,0	2,08	0,00
PSe	$P4/nmm$	4,67	4,67	90,0	90,0	90,0	1,77	0,80
PSe	$P\bar{1}$	3,47	3,56	90,0	90,0	90,0	3,32	0,19
PSe	$Pbcm$	3,25	11,48	90,0	90,0	90,0	3,13	0,55
PSe	$Pmnn$	3,86	5,45	90,0	90,0	90,0	1,42	0,71
PTe	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,42	3,42	90,0	90,0	120,0	5,34	0,10
PTe	$P\bar{3}m1 \beta$	4,61	4,61	90,0	90,0	60,0	2,97	0,37
PTe	$P\bar{6}m2$	4,49	4,49	90,0	90,0	60,0	3,48	0,50
PTe	$Pmn2_1$	3,99	4,00	90,0	90,0	90,0	2,66	0,33
PTe	$Aem2$	4,05	4,11	89,8	89,8	90,0	2,58	0,34
PTe	$C2/m$	3,60	6,68	77,1	77,7	74,1	1,87	0,04
PTe	$P2_1/c$	6,99	6,78	90,0	90,0	90,0	2,39	0,00
PTe	$P4/nmm$	4,95	4,95	90,0	90,0	90,0	1,94	0,45
PTe	$P\bar{1}$	3,76	3,76	90,0	90,0	90,0	3,59	0,00
PTe	$Pbcm$	4,18	11,05	90,0	90,0	90,0	1,99	0,51
PTe	$Pmnn$	4,21	5,74	90,0	90,0	90,0	1,62	0,48
AsS	$P\bar{3}m1 \alpha$	3,88	3,88	90,0	90,0	120,0	3,77	0,47
AsS	$P\bar{3}m1 \beta$	4,26	4,26	90,0	90,0	60,0	3,02	0,50
AsS	$P\bar{6}m2$	4,20	4,20	90,0	90,0	60,0	3,47	0,54
AsS	$Pmn2_1$	3,32	3,86	90,0	90,0	90,0	3,52	0,58

Continua na próxima página

Tabela A.5 – continuação da página anterior

Composto	Grupo espacial	a_0 (Å)	b_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	t (Å)	ΔE (eV)
AsS	<i>Aem2</i>	4,29	3,87	89,8	89,9	90,0	2,78	0,20
AsS	<i>C2/m</i>	3,31	6,49	76,4	76,6	74,6	1,96	0,07
AsS	<i>P2₁/c</i>	6,41	6,79	90,0	90,0	90,0	1,98	0,00
AsS	<i>P4/nmm</i>	4,70	4,70	90,0	90,0	90,0	1,72	0,81
AsS	<i>P$\bar{1}$</i>	3,51	3,51	90,0	90,0	90,0	3,52	0,15
AsS	<i>Pbcm</i>	3,21	12,41	90,0	90,0	90,0	2,56	0,44
AsS	<i>Pmnn</i>	3,88	5,38	90,0	90,0	90,0	1,50	0,60
AsSe	<i>P$\bar{3}m1 \alpha$</i>	4,03	4,03	90,0	90,0	120,0	3,93	0,32
AsSe	<i>P$\bar{3}m1 \beta$</i>	4,45	4,45	90,0	90,0	60,0	3,12	0,34
AsSe	<i>P$\bar{6}m2$</i>	4,39	4,39	90,0	90,0	60,0	3,58	0,39
AsSe	<i>Pmn2₁</i>	4,05	4,04	90,0	90,0	90,0	2,40	0,40
AsSe	<i>Aem2</i>	4,02	4,03	89,8	89,8	90,0	2,43	0,38
AsSe	<i>C2/m</i>	3,48	6,54	76,9	77,2	75,5	1,96	0,05
AsSe	<i>P2₁/c</i>	6,76	6,86	90,0	90,0	90,0	2,20	0,00
AsSe	<i>P4/nmm</i>	4,86	4,86	90,0	90,0	90,0	1,91	0,59
AsSe	<i>P$\bar{1}$</i>	3,67	3,67	90,0	90,0	90,0	3,69	0,04
AsSe	<i>Pbcm</i>	3,98	11,27	90,0	90,0	90,0	1,84	0,48
AsSe	<i>Pmnn</i>	4,03	5,66	90,0	90,0	90,0	1,44	0,47
AsTe	<i>P$\bar{3}m1 \alpha$</i>	4,03	4,03	90,0	90,0	120,0	4,52	0,30
AsTe	<i>P$\bar{3}m1 \beta$</i>	4,77	4,77	90,0	90,0	60,0	3,23	0,33
AsTe	<i>P$\bar{6}m2$</i>	4,66	4,66	90,0	90,0	60,0	3,89	0,40
AsTe	<i>Pmn2₁</i>	4,14	4,33	90,0	90,0	90,0	2,65	0,26
AsTe	<i>Aem2</i>	4,20	4,27	89,9	89,8	90,0	2,65	0,25
AsTe	<i>C2/m</i>	3,72	5,59	74,6	78,1	90,1	2,53	0,30
AsTe	<i>P2₁/c</i>	7,27	7,02	90,0	90,0	90,0	2,50	0,07
AsTe	<i>P4/nmm</i>	5,15	5,15	90,0	90,0	90,0	2,09	0,42
AsTe	<i>P$\bar{1}$</i>	3,89	3,92	90,0	90,0	90,0	3,87	0,00
AsTe	<i>Pbcm</i>	4,35	11,50	90,0	90,0	90,0	2,00	0,41
AsTe	<i>Pmnn</i>	4,38	5,96	90,0	90,0	90,0	1,61	0,38
SbS	<i>P$\bar{3}m1 \alpha$</i>	4,21	4,21	90,0	90,0	120,0	4,04	0,32
SbS	<i>P$\bar{3}m1 \beta$</i>	4,57	4,57	90,0	90,0	60,0	3,13	0,35
SbS	<i>P$\bar{6}m2$</i>	4,52	4,52	90,0	90,0	60,0	3,70	0,37
SbS	<i>Pmn2₁</i>	3,45	4,40	90,0	90,0	90,0	2,85	0,23
SbS	<i>Aem2</i>	3,45	4,40	89,9	89,8	90,0	2,86	0,23
SbS	<i>C2/m</i>	3,99	4,63	71,3	78,9	89,9	4,12	0,08

Continua na próxima página

Tabela A.5 – continuação da página anterior

Composto	Grupo espacial	a_0 (Å)	b_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	t (Å)	ΔE (eV)
SbS	$P2_1/c$	6,93	7,19	90,0	90,0	90,0	2,01	0,05
SbS	$P4/nmm$	5,10	5,10	90,0	90,0	90,0	1,88	0,73
SbS	$P\bar{1}$	3,79	3,79	90,0	90,0	90,0	3,70	0,00
SbS	$Pbcm$	3,35	11,56	90,0	90,0	90,0	2,00	0,29
SbS	$Pm\bar{m}n$	3,27	5,52	90,0	90,0	90,0	2,33	0,31
SbSe	$P\bar{3}m1 \alpha$	4,36	4,36	90,0	90,0	120,0	4,20	0,28
SbSe	$P\bar{3}m1 \beta$	4,76	4,76	90,0	90,0	60,0	3,35	0,33
SbSe	$P\bar{6}m2$	4,71	4,71	90,0	90,0	60,0	3,84	0,35
SbSe	$Pmn2_1$	3,59	4,59	90,0	90,0	90,0	2,95	0,25
SbSe	$Aem2$	4,19	4,19	89,8	89,8	91,0	2,87	0,33
SbSe	$C2/m$	3,52	5,73	74,9	77,4	72,1	4,63	0,41
SbSe	$P2_1/c$	7,24	7,27	90,0	90,0	90,0	2,24	0,12
SbSe	$P4/nmm$	5,26	5,26	90,0	90,0	90,0	2,06	0,62
SbSe	$P\bar{1}$	3,93	3,93	90,0	90,0	90,0	4,00	0,00
SbSe	$Pbcm$	3,50	12,11	90,0	90,0	90,0	2,20	0,34
SbSe	$Pm\bar{m}n$	3,43	5,77	90,0	90,0	90,0	2,33	0,39
SbTe	$P\bar{3}m1 \alpha$	4,59	4,59	90,0	90,0	120,0	4,42	0,27
SbTe	$P\bar{3}m1 \beta$	5,09	5,09	90,0	90,0	60,0	3,50	0,33
SbTe	$P\bar{6}m2$	5,02	5,02	90,0	90,0	60,0	4,07	0,41
SbTe	$Pmn2_1$	3,84	4,97	90,0	90,0	90,0	2,97	0,26
SbTe	$Aem2$	4,36	4,37	89,9	89,9	90,0	3,11	0,28
SbTe	$C2/m$	4,52	6,48	76,7	80,2	46,6	4,97	0,15
SbTe	$P2_1/c$	7,75	7,49	90,0	90,0	90,0	2,252	0,18
SbTe	$P4/nmm$	5,56	5,56	90,0	90,0	90,0	2,29	0,58
SbTe	$P\bar{1}$	4,17	4,17	90,0	90,0	90,0	4,20	0,00
SbTe	$Pbcm$	4,75	12,03	90,0	90,0	90,0	2,00	0,43
SbTe	$Pm\bar{m}n$	3,72	6,23	90,0	90,0	90,0	2,25	0,39

A.4 Eficiência de conversão energética

O valor da eficiência de conversão energética para todas as heterojunções do tipo II encontra-se na Tabela A.6.

Tabela A.6 – Limite superior estimado da eficiência de conversão energética (PCE) calculado para todas as heterojunções do tipo II com o *band gap* do doador e a condução do alinhamento de banda.

Doador/Aceitador	PCE (%)	E_g^d (eV)	ΔE_{CBM} (eV)
AlS/InS	3,91	2,89	0,19
AlSe/AlS	4,73	2,77	0,27
AlSe/InS	4,32	2,77	0,46
AlSe/InSe	4,58	2,77	0,34
AlTe/AlS	6,10	2,53	0,62
AlTe/AlSe	7,12	2,53	0,35
AlTe/GaS	7,54	2,53	0,24
AlTe/GaSe	8,33	2,53	0,03
AlTe/InS	5,38	2,53	0,81
AlTe/InSe	5,83	2,53	0,69
AlTe/InTe	7,69	2,53	0,20
AsS/AlS	8,88	2,07	0,72
AsS/AlSe	11,16	2,07	0,45
AsS/AlTe	14,12	2,07	0,10
AsS/GaS	12,09	2,07	0,34
AsS/GaSe	13,86	2,07	0,13
AsS/GaTe	12,51	2,07	0,29
AsS/InS	7,27	2,07	0,91
AsS/InSe	8,28	2,07	0,79
AsS/InTe	12,43	2,07	0,30
AsSe/AlS	12,22	1,73	0,56
AsSe/AlSe	16,02	1,73	0,29
AsSe/GaS	17,56	1,73	0,18
AsSe/GaTe	18,26	1,73	0,13
AsSe/InS	9,55	1,73	0,75
AsSe/InSe	11,24	1,73	0,63
AsSe/InTe	18,12	1,73	0,14
GaS/InS	1,23	3,32	0,57
GaSe/AlS	2,39	3,02	0,59
GaSe/AlSe	2,70	3,02	0,32
GaSe/GaS	2,82	3,02	0,21
GaSe/InS	2,18	3,02	0,78
GaSe/InSe	2,32	3,02	0,66

Continua na próxima página

Tabela A.6 – continuação da página anterior

Doador/Aceitador	PCE (%)	E_g^d (eV)	ΔE_{CBM} (eV)
GaTe/AlS	9,71	2,24	0,43
GaTe/AlSe	11,45	2,24	0,16
GaTe/GaS	12,15	2,24	0,05
GaTe/InS	8,49	2,24	0,62
GaTe/InSe	9,26	2,24	0,50
GaTe/InTe	12,41	2,24	0,01
GeS/InS	16,20	0,97	0,17
GeS/InSe	20,09	0,97	0,05
GeS/SnSe	22,66	0,97	0,09
GeSe/AlS	16,05	0,96	0,17
GeSe/GeS	15,40	0,96	0,19
GeSe/InS	9,83	0,96	0,36
GeSe/InSe	13,76	0,96	0,24
GeSe/SnSe	12,45	0,96	0,28
GeTe/AlS	8,56	0,83	0,28
GeTe/AlSe	17,81	0,83	0,01
GeTe/GeS	7,88	0,83	0,30
GeTe/GeSe	14,38	0,83	0,11
GeTe/InS	2,05	0,83	0,47
GeTe/InSe	6,16	0,83	0,35
GeTe/SnSe	4,79	0,83	0,39
InSe/InS	8,30	2,50	0,12
InTe/AlS	8,47	2,37	0,42
InTe/AlSe	9,85	2,37	0,15
InTe/GaS	10,42	2,37	0,04
InTe/InS	7,49	2,37	0,61
InTe/InSe	8,11	2,37	0,49
PS/AlS	2,96	2,84	0,90
PS/AlSe	3,45	2,84	0,63
PS/GaS	3,65	2,84	0,52
PS/GaSe	4,03	2,84	0,31
PS/InS	2,62	2,84	1,09
PS/InSe	2,83	2,84	0,97
PS/InTe	3,72	2,84	0,48
PSe/AlS	4,16	2,68	0,84
PSe/AlSe	4,89	2,68	0,57

Continua na próxima página

Tabela A.6 – continuação da página anterior

Doador/Aceitador	PCE (%)	E_g^d (eV)	ΔE_{CBM} (eV)
PSe/AlTe	5,84	2,68	0,22
PSe/GaS	5,19	2,68	0,46
PSe/GaSe	5,76	2,68	0,25
PSe/InS	3,65	2,68	1,03
PSe/InSe	3,97	2,68	0,91
PSe/InTe	5,30	2,68	0,42
SnS/AlS	5,39	1,90	1,11
SnS/AlSe	8,36	1,90	0,84
SnS/AlTe	12,21	1,90	0,49
SnS/AsS	13,31	1,90	0,39
SnS/AsSe	11,55	1,90	0,55
SnS/GaS	9,57	1,90	0,73
SnS/GaSe	11,88	1,90	0,52
SnS/GaTe	10,12	1,90	0,68
SnS/GeS	5,17	1,90	1,13
SnS/InS	3,30	1,90	1,30
SnS/InSe	4,62	1,90	1,18
SnS/InTe	10,01	1,90	0,69
SnS/PS	15,29	1,90	0,21
SnS/PSe	14,63	1,90	0,27
SnS/SnSe	4,18	1,90	1,22
SnSe/InS	16,91	0,88	0,08
SnTe/AlS	9,15	0,86	0,29
SnTe/AlSe	18,30	0,86	0,02
SnTe/GeS	8,47	0,86	0,31
SnTe/GeSe	14,91	0,86	0,12
SnTe/InS	2,71	0,86	0,48
SnTe/InSe	6,78	0,86	0,36
SnTe/SnSe	5,42	0,86	0,40

APÊNDICE B – Competição energética das fases *Ph-like* e *SiTe-type* dos monocalcogenetos do grupo IV

B.1 Parâmetros de simulação

Nossos cálculos usam projetores PAW, e informações relevantes são apresentadas na Tabela B.1. Para análise de energia total, otimizações estruturais e cálculos de estrutura de banda de fônons, consideramos o dobro da maior energia de corte recomendada pelos projetores PAW definidos aqui como $ENMAX_{max}$. Para fins eletrônicos e ópticos, consideramos o corte de energia como $1,125 \times ENMAX_{max}$.

Tabela B.1 – Informações mais importantes dos projetores PAW selecionados, que incluem nome do projetor PAW-PBE, data de criação do projetor, número de elétrons de valência, Z_{val} , configuração eletrônica dos estados de valência e energia de corte máxima recomendada, $ENMAX$, para todos os elementos químicos selecionados. Todos os projetos PAW foram obtidos da biblioteca `potpaw_pbe_5.4` com a variante GW, exceto Ge.

Elemento	POTCAR PAW-PBE	Data POTCAR	Z_{val}	Valência	ENMAX (eV)
Si	Si_GW	05/04/2012	4	$3s^2 3p^2$	245,345
Ge	Ge	10/05/2005	4	$4s^2 4p^2$	173,807
Sn	Sn_d_GW	03/15/2012	14	$5s^2 5p^2$	260,066
S	S_GW	03/19/2012	6	$3s^2 3p^4$	258,689
Se	Se_GW	03/20/2012	6	$4s^2 4p^4$	211,555
Te	Te_GW	03/22/2012	6	$5s^2 4p^4$	174,982

A Tabela B.2 detalha o *k-grid* usado nas simulações do VASP para o cálculo das propriedades para as estruturas *SiTe-type* e *Ph-like*.

Tabela B.2 – *k-grid* usado nas simulações do VASP para todos os compostos em ambas as fases SiTe-type e Ph-like.

<i>MQ</i>	SiTe-type	Ph-like
SiS	10×10×1	9×7×1
SiSe	10×10×1	8×7×1
SiTe	9×9×1	7×7×1
GeS	9×9×1	8×8×1
GeSe	9×9×1	8×7×1
GeTe	9×9×1	7×7×1
SnS	9×9×1	7×7×1
SnSe	8×8×1	7×7×1
SnTe	8×8×1	7×7×1

B.2 Propriedades estruturais

Os parâmetros de rede das geometrias otimizadas são encontrados na Tabela B.3, o parâmetro c_0 é igual a 20.00 para todas as estruturas, por essa razão o mesmo foi omitido da tabela. As energias relativas a estrutura de menor energia também estão disponíveis na mesma tabela.

Tabela B.3 – Parâmetros de rede obtidos pela otimização das geometrias 2D (omitindo c_0) e a energia relativa à fase de menor energia.

<i>MQ</i>	Phase	a_0 (Å)	b_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	t (Å)	ΔE (eV)
SiS	SiTe-type	3,44	3,44	90,0	90,0	120,0	4,09	0,00
	Ph-like	3,34	4,81	90,0	90,0	90,0	2,51	0,52
SiSe	SiTe-type	3,62	3,62	90,0	90,0	120,0	4,29	0,00
	Ph-like	3,74	4,40	90,0	90,0	90,0	2,42	0,56
SiTe	SiTe-type	3,88	3,88	90,0	90,0	120,0	4,48	0,00
	Ph-like	4,11	4,28	90,0	90,0	90,0	2,92	0,43
GeS	SiTe-type	3,66	3,66	90,0	90,0	120,0	4,58	0,00
	Ph-like	3,68	4,43	90,0	90,0	90,0	2,55	0,06
GeSe	SiTe-type	3,80	3,80	90,0	90,0	120,0	4,74	0,00
	Ph-like	3,98	4,25	90,0	90,0	90,0	2,62	0,11
GeTe	SiTe-type	4,06	4,06	90,0	90,0	120,0	4,90	0,00
	Ph-like	4,24	4,37	90,0	90,0	90,0	3,05	0,10
SnS	SiTe-type	3,95	3,95	90,0	90,0	120,0	5,14	0,08
	Ph-like	4,08	4,31	90,0	90,0	90,0	2,86	0,00
SnSe	SiTe-type	4,09	4,09	90,0	90,0	120,0	5,29	0,00
	Ph-like	4,31	4,32	90,0	90,0	90,0	2,74	0,00
SnTe	SiTe-type	4,33	4,33	90,0	90,0	120,0	5,29	0,00
	Ph-like	4,56	4,56	90,0	90,0	90,0	3,17	0,03

Demais parâmetros, como anisotropia b_0/a_0 , comprimentos de ligação *MQ* e

ângulos internos podem ser vistos na Tabela B.4

Tabela B.4 – Parâmetro de anisotropia b_0/a_0 , comprimentos de ligação MQ e ângulos internos obtidos pela otimização da geometria 2D.

MQ	Phase	b_0/a_0 (Å)	d_{MQ} (Å)	$d_{MQ} \parallel$ (Å)	$d_{MQ} \perp$ (Å)	$\angle QMQ$ (°)	$\angle MQM$ (°)
SiS	SiTe-type	1,00	2,32			95,7	
	Ph-like	1,44		2,30	2,35	96,7	112,1
SiSe	SiTe-type	1,00	2,48			94,0	
	Ph-like	1,18		2,53	2,45	98,3	97,5
SiTe	SiTe-type	1,00	2,66			92,1	
	Ph-like	1,04		2,78	2,64	100,5	88,1
GeS	SiTe-type	1,00	2,45			96,4	
	Ph-like	1,20		2,48	2,43	94,5	103,3
GeSe	SiTe-type	1,00	2,58			94,8	
	Ph-like	1,07		2,67	2,54	97,3	93,1
GeTe	SiTe-type	1,00	2,78			93,7	
	Ph-like	1,03		2,88	2,74	100,1	87,3
SnS	SiTe-type	1,00	2,63			97,1	
	Ph-like	1,06		2,74	2,59	89,1	101,2
SnSe	SiTe-type	1,00	2,76			95,5	
	Ph-like	1,00		3,03	2,71	90,1	91,0
SnTe	SiTe-type	1,00	2,96			94,0	
	Ph-like	1,00		3,22	2,92	94,6	85,8

B.3 Propriedades ópticas

Valores para os diferentes *band gaps* calculados são encontrados na Tabela B.5.

Tabela B.5 – *Band gaps* fundamental E_g , direto $E_g^{\text{dir.}}$ e óptico $E_g^{\text{opt.}}$ calculados para todos os compostos em ambas as fases *SiTe-type* e *Ph-like*.

MQ	Phase	E_g (eV)	$E_g^{\text{dir.}}$ (eV)	$E_g^{\text{opt.}}$ (eV)
SiS	<i>SiTe-type</i>	0,00	0,05	0,00
	<i>Ph-like</i>	2,15	2,30	2,30
SiSe	<i>SiTe-type</i>	0,06	0,17	0,00
	<i>Ph-like</i>	1,17	1,48	1,48
SiTe	<i>SiTe-type</i>	0,00	0,00	0,00
	<i>Ph-like</i>	0,61	0,62	0,62
GeS	<i>SiTe-type</i>	1,14	1,49	1,52
	<i>Ph-like</i>	2,35	2,66	2,66
GeSe	<i>SiTe-type</i>	0,96	1,33	1,33
	<i>Ph-like</i>	1,56	1,56	1,56
GeTe	<i>SiTe-type</i>	0,95	1,27	1,27
	<i>Ph-like</i>	1,17	1,21	1,21
SnS	<i>SiTe-type</i>	1,14	1,60	1,67
	<i>Ph-like</i>	2,09	2,21	2,21
SnSe	<i>SiTe-type</i>	0,91	1,33	1,40
	<i>Ph-like</i>	1,27	1,28	1,28
SnTe	<i>SiTe-type</i>	0,91	1,17	1,17
	<i>Ph-like</i>	1,03	1,03	1,03

B.4 Bulk x monocamadas

A Tabela B.6 mostra a entalpia de formação calculada para todas as monolayers e também para os empilhamentos AA e AB para a fase *SiTe-type* e empilhamento AA para a fase *Ph-like*.

Tabela B.6 – Entalpia de formação para as monocamadas e os *bulks* em seus diferentes empilhamentos para as fases *SiTe-type* e *Ph-like*.

<i>MQ</i>	Phase	Stacking	ΔH (eV/f.u.)
SiS	<i>SiTe-type</i>	Monolayer	-0,69
	<i>Ph-like</i>	Monolayer	-0,17
SiSe	<i>SiTe-type</i>	Monolayer	-0,41
	<i>Ph-like</i>	Monolayer	-0,14
SiTe	<i>SiTe-type</i>	Monolayer	0,08
	<i>Ph-like</i>	Monolayer	0,51
GeS	<i>SiTe-type</i>	Monolayer	-0,60
	<i>Ph-like</i>	Monolayer	-0,54
GeSe	<i>SiTe-type</i>	AA	-0,13
	<i>SiTe-type</i>	AB	-0,16
	<i>SiTe-type</i>	Monolayer	-0,52
	<i>Ph-like</i>	AA	-0,15
	<i>Ph-like</i>	Monolayer	-0,41
GeTe	<i>SiTe-type</i>	Monolayer	-0,19
	<i>Ph-like</i>	Monolayer	-0,09
SnS	<i>SiTe-type</i>	Monolayer	-0,82
	<i>Ph-like</i>	Monolayer	-0,89
SnSe	<i>SiTe-type</i>	AA	-0,41
	<i>SiTe-type</i>	AB	-0,45
	<i>SiTe-type</i>	Monolayer	-0,78
	<i>Ph-like</i>	AA	-0,55
	<i>Ph-like</i>	Monolayer	-0,78
SnTe	<i>SiTe-type</i>	AA	-0,12
	<i>SiTe-type</i>	AB	-0,18
	<i>SiTe-type</i>	Monolayer	-0,48
	<i>Ph-like</i>	AA	-0,28
	<i>Ph-like</i>	Monolayer	-0,44

APÊNDICE C – Uma investigação *ab initio* dos Janus Ge_2SSe , Sn_2SSe , GeSnS_2 e GeSnSe_2 derivados dos monocalcogenetos $P\bar{3}m1$

C.1 Parâmetros de simulação

Informações relevantes dos projetores PAW usados nos cálculos podem ser consultadas na Tabela C.1.

Tabela C.1 – Especificações chave dos projetores PAW selecionados, incluindo elementos, nome do projetor PAW-PBE, configuração eletrônica da valência, número de elétrons de valência Z_{val} , e máxima energia de corte recomendada ENMAX.

Elemento	Nome	Valência	Z_{val}	ENMAX (eV)
Ge	Ge_GW 04Okt2005	$4s^2 4p^2$	4	173,807
Sn	Sn_d_GW 15Mar2013	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	14	260,066
S	S_GW 19Mar2012	$3s^2 3p^4$	6	258,689
Se	Se_GW 20Mar2012	$4s^2 4p^4$	6	211,555

C.2 Propriedades energéticas: sistemas de referência

Esta seção apresenta informações dos sistemas de referência utilizados na avaliação das propriedades energéticas, tais como (i) energia total de átomos livres utilizada para cálculo da energia coesiva; (ii) energias totais de estruturas não Janus com grupo espacial $P\bar{3}m1$ usado para calcular as energias de formação; e (iii) energias totais de estruturas Janus do tipo fosforeno (*Ph-like*) para avaliar as energias relativas.

C.2.1 Átomos livres

Os cálculos de átomos livres adotam uma caixa ortorrômbica de $20 \text{ \AA} \times 21 \text{ \AA} \times 22 \text{ \AA}$ para evitar restrições de simetria indesejáveis, e um pequeno valor do parâmetro de dispersão gaussiana (σ) garante a ausência de ocupação parcial dos orbitais atômicos. A Tabela C.2 apresenta as energias totais dos átomos livres que compõem os sistemas Janus investigados. Também apresentamos o parâmetro de dispersão gaussiana (σ), a

ocupação do orbital molecular mais alto ocupado, HOMO, OCC_{HOMO}, e o autovalor HOMO.

Tabela C.2 – Cálculos de átomos livres. Elementos, parâmetro de dispersão Gaussianas σ ; autovalor HOMO E_{HOMO} , ocupação HOMO OCC_{HOMO}; Energia total E_{tot} .

Elemento	σ (meV)	E_{HOMO} (eV)	OCC _{HOMO}	E_{tot} (eV)
Ge	0.1	-4.35	1.00	-0.78
Sn	0.1	-4.09	1.00	-0.67
S	0.1	-6.80	1.00	-1.05
Se	0.1	-6.34	1.00	-0.88

C.2.2 Monocamadas

A Tabela C.3 apresenta uma comparação entre nossos parâmetros de rede calculados e valores relatados na literatura, com o objetivo de validar nossas simulações. Concluímos que nossas simulações concordam com dados publicados recentemente. A ferramenta *Atomic Simulation Environment* (ASE) classifica o grupo espacial para cada composto adotando $\text{symprec}=1 \times 10^{-3} \text{ \AA}$.

Tabela C.3 – Parâmetro de rede e energia total para monocamadas independentes, ou seja, composto; classificação como não Janus, Janus externa/interna ou Ph-like; grupo espacial, ou seja, fase; parâmetros de rede a_0 e b_0 ; e energia total E_{tot} . O grupo espacial $P\bar{3}m1$ contém simetria de centro de inversão, enquanto $P3m1$ não.

Composto	Monocamada Janus	Fase	a_0 (Å)	b_0 (Å)	E_{tot} (eV)
SGeGeSe	Externa	$P3m1$	3,73	-	-17,64
SGeSnS	Interna	$P3m1$	3,81	-	-17,80
SeGeSnSe	Interna	$P3m1$	3,95	-	-16,63
SSnSnSe	Externa	$P3m1$	4,02	-	-16,83
SGeGeSe	Ph-like	P_m	3,86	4,31	-17,47
SGeGeSe (SEIXAS, 2020)	Ph-like	P_m	3,84	4,47	-
SGeGeSe (FANG et al., 2021)	Ph-like	P_m	3,81	4,33	-
SGeSnS	Ph-like	P_1	3,87	4,42	-17,81
SGeSnS (BOUZIANI et al., 2021)	Ph-like	P_1	3,82	4,46	-
SGeSnS (SEIXAS, 2020)	Ph-like	P_1	3,88	4,49	-
SGeSnS (FANG et al., 2021)	Ph-like	P_1	3,86	4,32	-
SeGeSnSe	Ph-like	P_1	4,11	4,44	-16,50
SeGeSnSe (FANG et al., 2021)	Ph-like	P_1	4,07	4,38	-
SeGeSnSe (SEIXAS, 2020)	Ph-like	P_1	4,11	4,60	-
SSnSnSe	Ph-like	P_1	4,18	4,40	-16,89
SSnSnSe (BOUZIANI et al., 2021)	Ph-like	P_1	4,12	4,43	-
SSnSnSe (ZHU; WANG; MI, 2020)	Ph-like	P_1	4,13	4,34	-
SSnSnSe (SEIXAS, 2020)	Ph-like	P_1	4,20	4,51	-
SSnSnSe (FANG et al., 2021)	Ph-like	P_1	4,13	4,33	-
SGeGeS	não Janus	$P\bar{3}m1$	3,65	-	-18,28
SGeGeS (XIONG et al., 2018)	não Janus	$P\bar{3}m1$	3,65	-	-
SeGeGeSe	não Janus	$P\bar{3}m1$	3,81	-	-17,05
SeGeGeSe (XIONG et al., 2018)	não Janus	$P\bar{3}m1$	3,80	-	-
SeGeGeSe (SA; SUN; WU, 2016)	não Janus	$P\bar{3}m1$	3,81	-	-
SSnSnS	não Janus	$P\bar{3}m1$	3,95	-	-17,41
SSnSnS (XIONG et al., 2018)	não Janus	$P\bar{3}m1$	3,95	-	-
SeSnSnSe	não Janus	$P\bar{3}m1$	4,09	-	-16,27
SeSnSnSe (XIONG et al., 2018)	não Janus	$P\bar{3}m1$	4,09	-	-
SeSnSnSe (SA; SUN; WU, 2016)	não Janus	$P\bar{3}m1$	4,09	-	-

C.3 Função trabalho

A Tabela C.4 apresenta a energia de Fermi e as energias do vácuo usadas no cálculo das funções de trabalho.

Tabela C.4 – Energias usadas para determinar o *band offset* e funções de trabalho calculadas com o funcional de troca e correlação HSE06, ou seja, energias para o máximo da banda de valência (E_{VBM}) e mínimo da banda de condução (E_{CBM}). Níveis de vácuo para QA ($V_{\text{vac.}}^{\text{QA}}$) e A'Q' ($V_{\text{vac.}}^{\text{A'Q'}}$), suas respectivas funções de trabalho, Φ^{QA} e $\Phi^{\text{A'Q'}}$, e a variação da função de trabalho $\Delta\Phi = \Phi^{\text{QA}} - \Phi^{\text{A'Q'}}$.

Composto	E_{VBM}	E_{CBM}	$V_{\text{vac.}}^{\text{QA}}$	$V_{\text{vac.}}^{\text{A'Q'}}$	Φ^{QA}	$\Phi^{\text{A'Q'}}$	$\Delta\Phi$
QAA'Q'	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
SGeGeSe	-1,804	-0,659	3,640	3,173	5,444	4,977	0,467
SSnSnSe	-1,740	-0,651	3,866	3,509	5,606	5,249	0,357
SGeSnS	-1,902	-0,589	3,748	3,636	5,650	5,538	0,112
SeGeSnSe	-1,860	-0,619	3,471	3,384	5,331	5,244	0,087