

Jean Michel Bracht

**Dicalcogenetos de Metais de Transição em
Poucas Camadas: O Papel das Espécies de
Calcogênio e Suas Propriedades Não
Convencionais**

São Carlos

1 de julho de 2024

Jean Michel Bracht

**Dicalcogenetos de Metais de Transição em Poucas
Camadas: O Papel das Espécies de Calcogênio e Suas
Propriedades Não Convencionais**

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

1 de julho de 2024

Agradecimentos

Agradeço a minha mãe Maria Goreti e meu irmão Marcelo por me incentivarem durante toda a minha jornada acadêmica. Esse suporte emocional foi fundamental para que eu conseguisse superar todos os desafios que encontrei.

A todos meus colegas de doutorado, em especial Mateus, Natan e Lucas. Sou eternamente grato pela amizade e conhecimento compartilhado.

Aos meus professores, em especial meu orientador Matheus Paes Lima, pela sua paciência e incentivo.

A CAPES pelo suporte financeiro fornecido durante todo o período do doutorado.

"O fracasso não é razão para você desistir, desde que continue acreditando."

Naruto

Resumo

Os Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs) Bidimensionais (2D) constituem a classe de materiais 2D mais estudada depois do grafeno, por possuírem uma variedade de aplicações já demonstradas em laboratório, incluindo sensores, nanoeletrônica e catálise. Neste contexto, as simulações baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) permitem explorar diferentes composições e fases cristalinas, buscando aquelas mais promissoras para aplicações específicas. Esta tese de doutorado apresenta uma investigação sistemática de 2D TMDs com poucas camadas com composições MQ_2 , onde M pertence aos grupos 8 e 10 da tabela periódica e $Q = S, Se$ ou Te . Investigamos sistemas que variam entre um e seis o número de camadas. Nosso estudo se concentra em elucidar as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas desses materiais através de simulações numéricas baseadas em DFT. As estruturas são otimizadas com o funcional de troca e correlação semi-local GGA-PBE, onde incluímos a correção de van de Waals D3 nas forças e na energia total. Além disso, incorporamos correções para o erro de autointeração inerente ao PBE por meio do funcional híbrido HSE06 e do acoplamento spin-órbita. Nossa investigação revela variações significativas nos parâmetros de rede e nas energias de esfoliação com mudanças no número de camadas, as quais são influenciadas pelas espécies de calcogênio. Composições com metais de transição dentro da mesma coluna da tabela periódica exibem parâmetros de rede semelhantes para a mesma escolha de calcogênios, tornando-os adequados para a construção de heteroestruturas comensuráveis. Além disso, a tendência decrescente de eletronegatividade do S para o Te resulta em energias de esfoliação mais fortes devido a cargas superficiais menores, governando assim as características estruturais e eletrônicas desses materiais. Nos aprofundamos nas propriedades eletrônicas, e encontramos características incomuns em outros materiais, como (i) aumentos de *band gap* gerado pelo acoplamento spin-órbita para certas composições, (ii) surgimento de campos elétricos de polarização devido à quebra da simetria de inversão pontual, e (iii) transições semicondutor-metal com adição de apenas uma ou duas folhas à monocamada. A presença de enxofre na superfície resulta nas maiores variações da função trabalho (em relação à terminações de Se e Te) quando varia-se o número de camadas, permitindo o ajuste preciso da função trabalho e da afinidade eletrônica com o número de camadas e com a escolha das espécies de metais de transição. Essas descobertas ressaltam a natureza única e versátil dos TMDs dos grupos 8 e 10, motivando diversas aplicações em nanoeletrônica e catálise, onde o ajuste das propriedades com o número de camadas pode ser aproveitado para avanços tecnológicos.

Palavras-chaves: Dicalcogenetos de metais de transição, teoria do funcional da densidade, poucas camadas, cálculos de energia total, propriedades eletrônicas, função trabalho, alinhamento de bandas.

Abstract

Two-dimensional (2D) Transition Metal Dichalcogenides (TMDs) constitute the most studied class of 2D materials after graphene, as they have a variety of applications already demonstrated in the laboratory, including sensors, nanoelectronics and catalysis. In this context, simulations based on Density Functional Theory (DFT) allow exploring different compositions and crystalline phases, searching for the most promising ones for specific applications. This doctoral thesis presents a systematic investigation of few-layer 2D TMDs with compositions MQ_2 , where M belongs to the groups 8 and 10 of the periodic table and $Q = S, Se$ or Te . We investigate systems that vary between one and six in the number of layers. Our study focuses on elucidating the structural, energetic and electronic properties of these materials through DFT-based numerical simulations. The structures are optimized with the GGA-PBE semi-local exchange-correlation functional, where we included the D3 van de Waals correction on the forces and total energy. Furthermore, we incorporate corrections for the self-interaction error inherent in PBE through the HSE06 hybrid functional and spin-orbit coupling. Our investigation reveals significant variations in lattice parameters and exfoliation energies with changes in the number of layers, mostly influenced by chalcogen species. Compositions with transition metals within the same column of the periodic table exhibit similar lattice parameters for the same choice of chalcogens, making them suitable for constructing commensurable heterostructures. Furthermore, the decreasing electronegativity trend from S to Te results in stronger exfoliation energies due to lower surface charges, thus governing the structural and electronic characteristics of these materials. We delved deeper into the electronic properties, and found unusual features in other materials, such as (i) increases in band gap generated by spin-orbit coupling for certain compositions, (ii) emergence of polarization electric fields due to the breaking of point inversion symmetry, and (iii) semiconductor-to-metal transitions with the addition of just one or two sheets to the monolayer. The presence of sulfur on the surface results in greater variations in the work function (in relation to the Se and Te terminations) when the number of layers varies, allowing precise adjustment of the work function and electronic affinity with the number of layers and with the choice of transition metal species. These findings highlight the unique and versatile nature of TMDs from groups 8 and 10, motivating diverse applications in nanoelectronics and catalysis, where tuning properties with the number of layers can be leveraged for technological advances.

Key-words: Transition metal dichalcogenides, density functional theory, few-layers, total energy calculations, electronic properties, work function, band alignment.

Lista de ilustrações

- Figura 3.1 – Representação bola e bastão de estruturas cristalinas: fases 1T', PdS₂-type, calaverite e 1T exemplificadas para FeS₂, PdS₂, PdTe₂ e PtTe₂, respectivamente. Os painéis esquerdos mostram visões superiores com células unitárias delineadas como linhas sólidas, enquanto o lado direito mostra visões laterais de estruturas com quatro camadas ($n = 4$). Nossa investigação abrange materiais da forma MQ_2 , onde M (por exemplo, Fe, Ni, Os, Pd, Pt, Ru) e Q (por exemplo, S, Se, Te) variam, cobrindo as camadas $1 < n < 6$ 61
- Figura 3.2 – Propriedades estruturais e energéticas de para o NiS₂ de poucas camadas com correção dipolo (cores laranja e preta) e sem ela (cores azul e magenta) são mostradas. As linhas pontilhadas vermelhas representam os valores do *bulk*, servindo como referência. Os painéis apresentam parâmetros de rede plana a_0 e b_0 , distâncias intercamadas $d_{\text{interlayer}}$, espessura da camada e as duas energias de ligação investigadas E_{B_1} e E_{B_2} 65
- Figura 3.3 – Propriedades estruturais e energéticas de para o RuS₂ de poucas camadas com correção dipolo (cores laranja e preta) e sem ela (cores azul e magenta) são mostradas. As linhas pontilhadas vermelhas representam os valores do *bulk*, servindo como referência. Os painéis apresentam parâmetros de rede plana a_0 e b_0 , distâncias intercamadas $d_{\text{interlayer}}$, espessura da camada e as duas energias de ligação investigadas E_{B_1} e E_{B_2} 66
- Figura 3.4 – LDOS obtida sem correções de dipolo para RuS₂ com 6 camadas, com as posições atômicas obtidas a partir de uma otimização geométrica realizada sem correções de dipolo. 67
- Figura 3.5 – LDOS obtida com a inclusão de correções de dipolo no hamiltoniano eletrônico para RuS₂ com 6 camadas; entretanto, as posições atômicas foram obtidas a partir de uma otimização geométrica realizada sem correções de dipolo. 68
- Figura 3.6 – Cálculos com correção de dipolo por completo. LDOS obtida com correções de dipolo para RuS₂ com 6 camadas, a partir de uma estrutura previamente relaxada com a inclusão de correções de dipolo. 69
- Figura 3.7 – LDOS obtida sem correções de dipolo para NiS₂ com 6 camadas. Esta estrutura foi otimizada com funcional PBE+D3 sem correções de dipolo. 69
- Figura 3.8 – LDOS obtida com correções de dipolo para NiS₂ com 6 camadas. Esta estrutura foi otimizada com funcional PBE+D3 sem correções de dipolo. 70

Figura 3.9 – Densidade Local de Estados obtida com correções de dipolo para NiS ₂ com 6 camadas. Esta estrutura foi otimizada com funcional PBE+D3 com correções de dipolo.	70
Figura 3.10–Variação percentual nos parâmetros da rede planar a_0 (painéis superiores), b_0 (painéis intermediários) e espessura da camada t (painéis inferiores) a partir de seus valores <i>bulk</i> plotados em função do número de camadas. Definimos a variação percentual como $\Delta l = (l^{bulk} - l^n)/l^{bulk} \times 100$, onde, $l = a_0, b_0$, ou t	71
Figura 3.11–Energia de esfoliação, E_{exf} , plotada em função do número de camadas avaliadas com a estrutura GGA-PBE+D3. As linhas pontilhadas vermelhas representam o limiar de interação fraca de 40 meV/Å, identificado em trabalhos anteriores para TMDs de poucas camadas (BESSE; LIMA; SILVA, 2019; MOUNET et al., 2018; BJÖRKMAN et al., 2012)	74
Figura 3.12–Exibição de estrutura de banda eletrônica. Os três painéis rotulados como 'Baixa Taxa de Fechamento' representam OsSe ₂ com $n = 1, 3$ e 6 , enquanto os dois painéis rotulados como 'Alta Taxa de Fechamento' mostram estruturas de bandas para NiSe ₂ com $n = 1$ e 2 , todos calculados dentro do nível GGA-PBE+D3. Os painéis rotulados como 'Efeitos de Superfície' mostram PtTe ₂ e OsS ₂ com $n = 6$, enquanto as áreas sólidas representam a estrutura da banda <i>bulk</i> projetada no caminho \mathbf{k} de cada monocamada, também calculada com a estrutura GGA-PBE+D3. Além disso, dois painéis rotulados como 'PBE vs PBE + SOC' contrastam cálculos simples de GGA-PBE + D3 com aqueles que incluem efeitos de SOC para OsTe ₂ e OsTe ₂ . Finalmente, o painel rotulado como 'PBE vs HSE06' compara estruturas de banda avaliadas com estruturas GGA-PBE+D3 e HSE06 para PdS ₂ com $n = 1$	75
Figura 3.13– <i>Band gaps</i> , E_g , (painéis superiores), e correções apenas para sistemas semicondutores (não para sistemas metálicos) devido ao acoplamento spin-órbita χ^{SOC} (painéis intermediários) e HSE06 χ^{HSE06} (painéis inferiores) são plotados em função do número de camadas. Aqui, $E_g = E_g^{PBE} - \chi^{SOC} + \chi^{HSE06}$, com $\chi^{SOC} = E_g^{PBE} - E_g^{PBE+SOC}$ e $\chi^{HSE06} = E_g^{HSE06} - E_g^{PBE}$. E_g^{PBE} , $E_g^{PBE+SOC}$ e E_g^{HSE06} representam intervalos de bandas fundamentais calculados dentro das estruturas GGA-PBE+D3 simples, GGA-PBE+D3 com SOC e HSE06 (sem SOC), respectivamente.	78

Figura 3.14–Função trabalho e potenciais de ionização em função do número de camadas. Os painéis superiores apresentam as funções trabalho superiores (ϕ^+) e afinidades eletrônicas (EA^+). Os painéis inferiores mostram a diferença entre funções trabalho superiores e inferiores ($\Delta V = \phi^+ - \phi^-$) para materiais sem PIS ($\Delta V = 0$ para os demais). Nestes cálculos, o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM) foram obtidos dentro da estrutura E_{xc} HSE06 e corrigidos devido ao SOC.	80
Figura 3.15–Desvios percentuais médios dos valores do <i>bulk</i> em relação ao número de camadas (n) para parâmetros estruturais, energéticos e eletrônicos.	83
Figura B.16–Variação nos parâmetros de rede planar em função do número de camadas para todos os materiais investigados. Os materiais foram agrupados de acordo com suas simetrias e separados em quatro colunas diferentes, a saber, 1T, Calaverite, 1T' e PdS ₂ . a_0 e b_0 representam o módulo dos vetores das células unitárias a e b respectivamente, a espessura da camada representa a altura da camada e $d_{interlayer}$ representa a distância entre as camadas.	113
Figura B.17–Nas linhas superior, intermediária e inferior, estão as energias de esfoliação (E_{exf}), de adsorção (E_{ads}) e de relaxação (E_{rel}), respectivamente. Para melhor compreensão, cada coluna representa compostos com diferentes calcogênios.	116
Figura C.18–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas FeS ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	117
Figura C.19–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas FeSe ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	118
Figura C.20–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas FeTe ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	118
Figura C.21–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas NiS ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	119

Figura C.22–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas NiSe ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	119
Figura C.23–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas OsS ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	120
Figura C.24–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas OsSe ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	120
Figura C.25–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas OsTe ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	121
Figura C.26–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas PdS ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	121
Figura C.27–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas PdSe ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	122
Figura C.28–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas PdTe ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	122
Figura C.29–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas PtS ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	123
Figura C.30–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas PtSe ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	123

Figura C.31–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas PtTe ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	124
Figura C.32–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas RuS ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	124
Figura C.33–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas RuSe ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	125
Figura C.34–Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas RuTe ₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o <i>bulk</i> (painel superior direito); e <i>band gap</i> em função do número de camadas (painel inferior direito).	125
Figura C.35–Energia potencial eletrostática para o RuS ₂ com 6 camadas. A linha sólida preta é o sistema com correção de dipolo e, a linha pontilhada e tracejada magenta, o sistema sem correção de dipolo. As linhas tracejadas azuis e vermelhas são respectivamente o Mínimo da Banda de Condução (CBM) e o Máximo da Banda de Valência (VBM), onde, as Funções Trabalho (Φ) são dadas por $\Phi^+ = E_{\text{textitvac}}^{\text{maisalto}} - VBM$ e $\Phi^- = E_{\text{vac}}^{\text{maisbaixo}} - VBM$	129

Lista de tabelas

Tabela A.1 – Projetores PAW selecionados para cada elemento. Nome do projetor (título); data de criação (data); número de elétrons de valência (Z_{val}); distribuição eletrônica de valência (valência); e energia de corte máxima recomendada (ENMAX). Obtivemos esses projetores da biblioteca potpaw_pbe_5.4.	105
Tabela A.2 – Composições MQ_2 (Composição), a respectiva estrutura cristalina (Estrutura) e o número de fórmulas unitárias por camada ($\frac{f.u.}{camada}$).	106
Tabela B.3 – Parâmetros de rede para as estruturas cristalinas 2D (cristais de van der Waals) obtidos de nossas estruturas otimizadas (a_0 , b_0 e c_0) em comparação com valores de referência extraídos da Ref.(BESSE; LIMA; SILVA, 2019), a'_0 , b'_0 e c'_0 . A tabela também apresenta a energia total extraída de nossas simulações.	107
Tabela B.4 – Parâmetros de rede para as estruturas cristalinas 2D (cristais de van der Waals) obtidos de nossas estruturas otimizadas (α_0 , β_0 e γ_0) em comparação com os valores de referência extraídos de Ref.(BESSE; LIMA; SILVA, 2019), α'_0 , β'_0 e γ'_0	108
Tabela B.5 – Monocamada: parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), ângulos entre os vetores de rede (α_0 , β_0 e γ_0), e energias totais (E_{tot}) para cada composição MQ_2 obtidos a partir de estruturas cristalinas 2D relaxadas.	108
Tabela B.6 – Bicamada: parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), ângulos entre os vetores de rede (α_0 , β_0 e γ_0), e energias totais (E_{tot}) para cada composição MQ_2 obtidos a partir de estruturas cristalinas 2D relaxadas.	109
Tabela B.7 – Tricamada: parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), ângulos entre os vetores de rede (α_0 , β_0 e γ_0), e energias totais (E_{tot}) para cada composição MQ_2 obtidos a partir de estruturas cristalinas 2D relaxadas.	110
Tabela B.8 – Tetracamada: parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), ângulos entre os vetores de rede (α_0 , β_0 e γ_0), e energias totais (E_{tot}) para cada composição MQ_2 obtidos a partir de estruturas cristalinas 2D relaxadas.	111
Tabela B.9 – Pentacamada: parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), ângulos entre os vetores de rede (α_0 , β_0 e γ_0), e energias totais (E_{tot}) para cada composição MQ_2 obtidos a partir de estruturas cristalinas 2D relaxadas.	111
Tabela B.10 – Hexacamada: parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), ângulos entre os vetores de rede (α_0 , β_0 e γ_0), e energias totais (E_{tot}) para cada composição MQ_2 obtidos a partir de estruturas cristalinas 2D relaxadas.	112

Tabela B.11–Informações de simetria para as estruturas otimizadas, incluindo a composição MQ_2 , a dimensionalidade (poucas camadas e <i>bulk</i>), \mathbf{k} -grid para simulações DFT, a classificação do grupo pontual e Simetria de Inversão Pontual (PIS), que pode assumir valores “sim” ou “não”. . . .	114
Tabela C.12– <i>Band gaps</i> calculados no nível $PBE + D3$ em função do número de camadas. Valores de <i>band gaps</i> em eV para todas as composições de 1 a 6 camadas e o <i>bulk</i>	126
Tabela C.13– MQ_2 , $M = \text{Fe, Ni, Os, Pd, Pt e Ru}$; $Q = \text{S, Se e Te}$: <i>Band gaps</i> calculados no nível $PBE+D3$ com $R_k = 40$ ($E_{g_{R_k=40}}^{PBE}$) e $R_k = 20$ ($E_{g_{R_k=20}}^{PBE}$), e correções devido ao SOC (Δ_{SOC}) e funcional híbrido de troca e correlação HSE06 (Δ_{HSE06}). A última coluna apresenta o valor corrigido do <i>band gap</i> , E_g . Todos os valores são apresentados em eV.	127
Tabela C.14–Níveis eletrônicos obtidos com funcional $PBE+D3$. O Nível do vácuo para a direita (V^+) e para a esquerda (V^-), o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM) são mostrados para cada composição (MQ_2) e número de camadas (N). . .	130
Tabela C.15–Níveis eletrônicos obtidos com funcional $PBE+D3$ mais correção SOC. O Nível de Vácuo para a Direita (V^+) e para a Esquerda (V^-), o Máximo da Banda de Valência (VBM) e o Mínimo da Banda de Condução (CBM) são mostrados para cada Composição (MQ_2) e Número de Camadas (N).	132
Tabela C.16–Níveis eletrônicos obtidos com funcional HSE06. O Nível do Vácuo para a Direita (V^+) e para a Esquerda (V^-), o Máximo da Banda de Valência (VBM) e o Mínimo da Banda de Condução (CBM) são mostrados para cada Composição (MQ_2) e Número de Camadas (N). .	134
Tabela C.17–Energias eletrônicas obtidas com funcional HSE06 mais correção SOC. A Energia de Ionização para a Direita (EI^+) e para a Esquerda (EI^-), a Afinidade Eletrônica para a Direita (EA^+) e para a Esquerda (EA^-) são mostrados para cada Composição (MQ_2) e Número de Camadas (N).136	136

Lista de abreviaturas e siglas

TMD	Dicalcogeneto de Metal de Transição
2D	Bidimensional
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
<i>band gap</i>	Intervalo de energia proibida entre as bandas de valência e condução.
VASP	Pacote de Simulação <i>Vienna Ab Initio Simulation Package</i>
PAW	Método do Projetor de Ondas Aumentadas
LDA	Aproximação da Densidade Local
GGA	Aproximação Generalizada do Gradiente
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
KS	Kohn-Sham
vdW	van der Waals
PBE+D3	Funcional de troca e correlação PBE com correção D3 para interações de van der Waals
SOC	Acoplamento Spin-Órbita
HSE06	Funcional híbrido proposto Heyd-Scuseria-Ernzerhof
VBM	Máximo da Banda de Valência
CBM	Mínimo da Banda de Condução
PIS	Simetria de Inversão Pontual (do inglês: <i>Point-inversion Symmetry</i>)
DOS	Densidade de Estados
LDOS	Densidade de Estados Localizada

Lista de símbolos

\hbar	Constante reduzida de Planck
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
E_{xc}	Energia de Troca e Correlação
m_{Z_i}	Massa do i -ésimo núcleo
Z_i	Carga do i -ésimo núcleo
m_e	Massa do elétron
e	Carga do elétron
∇^2	Operador Laplaciano
π	Constante matemática de valor 3,1415926535897932384...
E_{exf}	Energia de esfoliação
E_{ads}	Energia de adsorção
E_{rel}	Energia de relaxação
E_{tot}	Energia total
E_g	<i>Band gap</i>
χ^{HSE06}	Operador tesoura para E_{xc} HSE06
χ^{SOC}	Operador tesoura para E_{xc} SOC
a_0	Comprimento do parâmetro de rede a
b_0	Comprimento do parâmetro de rede b
EI	Energia de ionização
EA	Afinidade eletrônica
Φ	Função trabalho
V	Nível do Vácuo

Sumário

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Motivação e Justificativa	25
1.2	Revisão da Literatura	27
1.2.1	Dicalcogenetos de Metais de Transição Bidimensionais	27
1.2.2	TMDs em Poucas Camadas	28
1.2.2.1	Trabalhos Experimentais	28
1.2.2.2	Trabalhos Teóricos	30
1.2.3	Dicalcogenetos de Metais de Transição Baseados nos Grupos do Ferro e do Níquel.	32
1.2.3.1	Trabalhos Experimentais	32
1.2.3.2	Trabalhos Teóricos	34
1.3	Objetivos	35
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	37
2.1	Problema de Muitos Corpos	37
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	38
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	40
2.3.1	Teorema de Hohenberg-Kohn	41
2.3.2	Formalismo Kohn-Sham	42
2.3.3	Funcionais de Troca e Correlação	45
2.3.3.1	Funcionais Locais e Semi-Locais	45
2.3.3.1.1	Aproximação da Densidade Local	45
2.3.3.1.2	Aproximação Generalizada do Gradiente	47
2.3.3.2	Funcionais Híbridos	49
2.3.4	Correções de van der Waals	50
2.3.5	Correção do Acoplamento Spin-Órbita	52
2.4	Sistemas Periódicos e Conjuntos de Base	52
2.4.1	Método de Ondas Planas	54
2.5	Método dos Projetores de Onda Aumentada	56
3	RESULTADOS	59
3.1	Detalhes Computacionais	59
3.1.1	Cálculos de Energia Total	59
3.1.2	Geometrias Iniciais	60
3.1.2.1	Descrição da Estrutura Cristalina	60
3.1.3	Análises	62

3.1.3.1	Energia de esfoliação	62
3.1.3.2	Correções de Dipolo e Simetria de Inversão Pontual	62
3.1.3.3	Correções de <i>Band Gap</i>	63
3.1.3.4	Funções Trabalho e <i>Band Offsets</i>	63
3.2	Testes Computacionais: Papel das Correções de Dipolo	63
3.2.1	Propriedades Estruturais e Energéticas	64
3.2.2	Densidade de Estados Localizada Resolvida por Camada	64
3.2.3	Conclusões dos Testes das Correções de Dipolo	67
3.3	Resultados	68
3.3.1	Propriedades do <i>Bulk</i>	68
3.3.2	Propriedades dos TMDs de Poucas Camadas	71
3.3.2.1	Propriedades Estruturais	71
3.3.2.2	Propriedades Energéticas	73
3.3.3	Propriedades Eletrônicas	75
3.4	Insights Sobre o Papel das Espécies de Calcogênio em TMDs de Poucas Camadas	81
3.4.1	Papel das Espécies de Calcogênio	82
3.4.2	Atributos Eletrônicos Inesperados	84
4	CONCLUSÕES	85
	REFERÊNCIAS	87
	APÊNDICE A – PARÂMETRO DE SIMULAÇÃO	105
A.1	Projetores PAW Selecionados	105
A.2	Fases Cristalinas	105
	APÊNDICE B – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	107
B.1	Resultados	107
B.1.1	Parâmetros de rede e energias totais	107
B.1.2	Análise da Simetria de Inversão Pontual para Materiais de Poucas Camadas	114
B.1.3	Energias de Esfoliação, Adsorção e Relaxação	115
	APÊNDICE C – PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	117
C.1	Resultados	117
C.1.1	Estruturas de Banda	117
C.1.2	<i>Band Gaps</i> em Função do Número de Camadas	126
C.1.3	Correções do <i>Band Gap</i>	126
C.1.4	Energia Potencial Eletrostática em Função do Número de Camadas	129
C.1.5	<i>Band Offset</i>	130

1 Introdução

Esta tese de doutorado se dedica ao estudo dos Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs) bidimensionais (2D) empilhados em poucas camadas utilizando simulações *ab initio* baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Esses materiais possuem fórmulas químicas MQ_2 , onde M pertence aos grupos 8 (Fe, Ru, e Os) e 10 (Ni, Pd, Pt) da tabela periódica, enquanto Q são calcogênios (S, Se, Te). Visamos aprofundar o entendimento da evolução das propriedades eletrônicas desses sistemas.

1.1 Motivação e Justificativa

Obter experimentalmente uma única folha de grafeno (NOVOSELOV et al., 2004), uma estrutura hexagonal composta por carbonos em forma de favo de mel, bidimensional com espessura de um átomo, representou um avanço crucial na pesquisa de materiais de baixa dimensionalidade e na nanotecnologia. Nos últimos anos, o grafeno teve uma revolução em suas aplicações devido às suas propriedades únicas originadas pela grande área superficial associada à sua espessura atômica, o que resulta em propriedades físico-químicas não usuais, resistência mecânica excepcional, extraordinária condutividade térmica e elevada mobilidade dos portadores de carga (MBAYACHI et al., 2021).

Empilhar poucas camadas de grafeno demonstrou-se uma estratégia efetiva para o ajuste de diversas propriedades com grande potencial para refinar as propriedades do grafeno para aplicações específicas, ou simplesmente exibir efeitos únicos na física fundamental. Algumas das descobertas foram: o efeito pronunciado da ordem de empilhamento na estrutura eletrônica (MAK; SHAN; HEINZ, 2010); Os espectros completos de condutividade infravermelha para os diferentes cristais de poucas camadas de grafeno poderem ser reproduzidos razoavelmente utilizando um modelo de *tight-binding* (MAK et al., 2010); A possibilidade de fabricar um transistor de efeito de campo eficaz operando em temperatura ambiente com alta mobilidade de portadores a partir de poucas camadas de grafeno com empilhamento ABC (TANG et al., 2011); O papel crítico e até então negligenciado da sequência de empilhamento cristalográfico na indução de um *band gap*¹ em poucas camadas de grafeno (LUI et al., 2011); Os espectros de absorção previstos e as propriedades eletrônicas associadas poderem ser verificadas pelas medições ópticas (LU et al., 2006); Um modelo Rayleigh-Debye-Gans poder prever a dependência do comprimento de onda da seção transversal de absorção de poucas camadas de grafeno rugosas (MUSIKHIN et al., 2021); a definição da bicamada de grafeno torcida como o primeiro supercondutor

¹ *Band gaps*, ou intervalos de banda proibida, referem-se a regiões específicas de energia dentro da estrutura de bandas de um material onde os elétrons não podem existir sem absorver ou emitir energia.

2D puramente baseado em carbono e como uma plataforma altamente ajustável para investigar fenômenos fortemente correlacionados, o que pode levar a insights sobre a física de supercondutores de alta temperatura crítica e líquidos de spin quântico (CAO et al., 2018); a definição de uma "maçaneta" experimental para projetar propriedades topológicas de bandas moiré em bicamada de grafeno torcida e sistemas relacionados (LIN et al., 2022). Todos estes efeitos são oriundos da simetria peculiar do grafeno associados a interação entre suas camadas.

Nos anos que sucederam a síntese do grafeno, a atenção da comunidade científica estava predominantemente focada somente no grafeno e em seus derivados (poucas camadas empilhada, nanofitas, nanoflocos, etc) devido às suas notáveis propriedades eletrônicas, em especial a alta mobilidade de portadores de carga observada mesmo em condições de alta concentração de portadores induzidos química e eletricamente (GEIM; NOVOSELOV, 2007). No entanto, a falta de um *band gap* no grafeno foi identificado como um problema significativo para suas aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, o que levou os pesquisadores a explorar outros materiais 2D com características semelhantes e vantagens distintas. Uma das descobertas mais importantes foi a aplicação bem-sucedida do método de isolamento de cristais de grafeno para isolar monocamadas de outros materiais bidimensionais (NOVOSELOV et al., 2005), também conhecidos por possuírem uma ou poucas camadas atômicas. Isso resultou em um enorme potencial para a investigação e desenvolvimento de uma variedade de materiais 2D com propriedades únicas e aplicações diversas.

Dentro deste contexto, os 2D TMDs emergiram como candidatos promissores para aplicações semicondutoras devido aos seus *band gaps* semicondutores (WANG et al., 2012). Esses materiais oferecem oportunidades significativas para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e fotovoltaicos mais eficientes e funcionais em comparação com a tecnologia atual do silício, preenchendo lacunas deixadas pelo grafeno em termos de ajuste do *band gap* e exibindo outras propriedades específicas que possibilitam as mais variadas aplicações tecnológicas (PENG et al., 2020; ZHOU; SUN; BAI, 2020).

Entretanto, considerando-se as propriedades promissoras demonstradas pelo grafeno e a ativação de diversos mecanismos para ajuste de propriedades quando empilhados em poucas camadas; e além disso, considerando-se o grande potencial dos materiais que emergiram após a descoberta do grafeno (como TMDs), há grande interesse em estudar o papel dos empilhamentos de camadas nestes novos materiais (e.g., TMDs, h-BN, etc. em poucas camadas). Neste âmbito, nota-se grande atividade experimental evidenciada por diversos trabalhos significativos (MANDYAM; KIM; DRNDIĆ, 2020; YANG et al., 2022; KÖSTER et al., 2022; LU et al., 2021; GUO et al., 2020b; TAKEYAMA et al., 2021; VOGT et al., 2020; MAJEE et al., 2020; SHIN; BAE; SIM, 2020; GRZESZCZYK et al.,

2020; WAN et al., 2020; WANG et al., 2022; KINOSHITA et al., 2022; BHATNAGAR et al., 2020; HAMILL et al., 2021; YADAV et al., 2022; LIN et al., 2021; ZHU et al., 2022; DUAN et al., 2021; TAN et al., 2021; KIPCZAK et al., 2020; ZHANG et al., 2021b; LUCA et al., 2020; TAI et al., 2020; QIU et al., 2021). Entretanto, por outro lado, os estudos teóricos ainda são escassos, focando primordialmente nos TMDs MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) (YU; YAKOBSON; ZHANG, 2018; KIM; CHOI, 2021b). Este cenário científico nos motivou a concentrar esforços no entendimento dos 2D TMDs em poucas camadas através de métodos teóricos, mais especificamente, simulações baseadas na DFT.

1.2 Revisão da Literatura

1.2.1 Dicalcogenetos de Metais de Transição Bidimensionais

Os TMDs são objetos de estudo extensivo devido às suas propriedades distintas tanto no campo eletrônico quanto óptico, o que os torna altamente promissores para diversas aplicações. Os TMDs são os materiais 2D mais estudados depois do grafeno (LV et al., 2015; RAVINDRA; TANG; RASSAY, 2019). Isto se deve ao fato de que a estrutura em camadas dos TMDs proporciona flexibilidade e simplicidade de manuseio, tornando-os atrativos para a produção de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Além disso, a capacidade de modificar suas propriedades por meio de dopagem e funcionalização (por exemplo, com cisteína (CHEN et al., 2016)) é um fator relevante, abrindo portas para diversas aplicações, como semicondutores, catalisadores, sensores e dispositivos de armazenamento de energia. Após a descoberta da fotoluminescência em monocamadas de MoS_2 (SPLENDIANI et al., 2010) e a demonstração do primeiro transistor (KOZAWA et al., 2016), estudos significativos foram realizados sobre a aplicação de TMDs em áreas como armazenamento de energia (SALARIZADEH; ASKARI, 2021; ASKARI et al., 2020), produção de energia (SALARIZADEH; ASKARI; BARTOLOMEO, 2022; ASKARI et al., 2019b; ASKARI et al., 2019a), eletrônica (URBAN et al., 2018a; BARTOLOMEO et al., 2019; BARTOLOMEO et al., 2020) e optoeletrônica (URBAN et al., 2020; TSERKEZIS et al., 2020).

Embora os TMDs tenham sido objeto de estudo desde as últimas décadas do século XX, foi apenas no início do século XXI que o interesse científico por esses materiais cresceu de forma significativa. A molibdenita, como a primeira estrutura dos TMDs, foi determinada em 1923 por Linus Pauling (DICKINSON; PAULING, 1923). Nos 40 anos seguintes, cerca de 40 TMDs com estrutura em camadas tornaram-se conhecidas (WILSON; YOFFE, 1969). No entanto, a primeira tentativa de produzir camadas ultrafinas de MoS_2 através do uso de fitas adesivas em 1963 foi realizada por Robert Frindt (FRINDT; YOFFE, 1963). Mais tarde, em 1986, foi alcançada a produção de suspensões de monocamadas de MoS_2 (JOENSEN; FRINDT; MORRISON, 1986). A descoberta de nanotubos e partículas de WS_2

(TENNE et al., 1992), seguida pela síntese de nanotubos e fulerenos de MoS₂, impulsionou ainda mais esse campo (FELDMAN et al., 1995). Após 2004, o rápido crescimento da pesquisa baseada no grafeno despertou o interesse em materiais em camadas que, como o grafeno, pudessem ser esfoliados ou produzidos na forma de monocamada e levou ao desenvolvimento de técnicas adequadas para novos estudos em materiais 2D (ASKARI et al., 2023).

Alguns dos TMDs são extensivamente pesquisados devido às suas propriedades singulares e à ampla gama de aplicações que oferecem. Dissulfeto (MoS₂) e disseleneto (MoSe₂) de molibdênio (BARTOLOMEO et al., 2017b; KONG et al., 2013; URBAN et al., 2018b; BARTOLOMEO et al., 2017a; GIUBILEO et al., 2018) e dissulfeto (WS₂) e disseleneto (WSe₂) de tungstênio (SILVA et al., 2019; BARTOLOMEO et al., 2019) são os TMDs mais comuns com estrutura hexagonal, enquanto disseleneto de paládio (PdSe₂) (BARTOLOMEO et al., 2019; OYEDELE et al., 2017; PI et al., 2019) é o protótipo de TMDs com estrutura pentagonal. Propriedades peculiaridades como ausência de ligação pendente (em inglês, *dangling bonds*), propriedades eletrocatalíticas, estabilidade química, flexibilidade mecânica, forte acoplamento à luz e *band gap* ajustável por número de camadas e variando de semimetálico a mais de 2 eV, tornam os materiais TMDs a escolha para o desenvolvimento de novos sensores, dispositivos eletrônicos e fotocatalisadores de separação de água (BARTOLOMEO, 2020). Na verdade, diferentes tipos de sensores baseados em TMDs foram demonstrados, como sensores biológicos (PONNUSAMY; ROUT, 2019), sensores de gás flexíveis (KUMAR et al., 2020), sensores de imagem 3D (YANG et al., 2016) e sensores táteis (PARK et al., 2016). Além disso, os TMDs também se mostram efetivos na síntese de dispositivos e circuitos eletrônicos de grande escala, incluindo lógica, memória, dispositivos optoeletrônicos e analógicos (TANG et al., 2019) ou fotocatalisadores para uso na degradação de poluentes e evolução de hidrogênio (HUANG et al., 2019).

1.2.2 TMDs em Poucas Camadas

Os TMDs em poucas camadas são materiais bidimensionais constituídos por folhas empilhadas, onde cada folha é composta por átomos de metais de transição, como molibdênio ou tungstênio, intercalados entre camadas de calcogênios, como enxofre, selênio ou telúrio. O número pequeno de folhas empilhadas (geralmente, não mais do que uma dezena) resulta em sistemas lamelares com uma espessura total extremamente fina, geralmente de algumas dezenas de camadas atômicas, justificando o termo "poucas camadas". Esses materiais apresentam propriedades únicas devido à sua estrutura bidimensional, incluindo características eletrônicas e ópticas distintas, alta reatividade à superfície e flexibilidade mecânica. Por esses motivos, eles têm despertado grande interesse em pesquisa, sendo explorados em diversas áreas, como eletrônica flexível, optoeletrônica, catalisadores e armazenamento de energia.

1.2.2.1 Trabalhos Experimentais

A exploração experimental de TMDs em poucas camadas promove a descoberta de características singulares desses materiais, que variam conforme o número de camadas e promovem perspectivas promissoras em setores como eletrônica, optoeletrônica e catálise. TMDs em poucas camadas exibem eficácia e desempenho superiores em relação às suas contrapartes em *bulk*, ao mesmo tempo em que oferecem maleabilidade e facilidade de manuseio. A produção controlada desses materiais não apenas otimiza o uso de recursos, mas também possibilita a fabricação de dispositivos personalizados para atender a necessidades específicas, impulsionando inovações em diversos domínios tecnológicos. Yang *et al.* (YANG *et al.*, 2022) defendem que o método de esfoliação baseado na intercalação eletroquímica de íons de lítio tem se mostrado uma estratégia eficiente e promissora para a produção em larga escala de nanolâminas de TMDs, em especial MoS₂, TaS₂ e TiS₂, com alto rendimento e dimensões controladas. Os autores detalham os procedimentos experimentais para a síntese desses nanomateriais e outras nanolâminas inorgânicas por meio desse método, que envolve a intercalação eletroquímica de íons de lítio e um processo de sonicação. Tai *et al.* (TAI *et al.*, 2020) desenvolveram uma abordagem em escala atômica para esculpir o MoS₂ em poucas camadas, formando heterojunções laterais por meio de microscopia eletrônica de transmissão/varredura (STEM/TEM) *in situ*. As heterointerfaces laterais criadas nesse estudo abrem possibilidades para o design de geometrias relevantes para a mecânica quântica, optoeletrônicos flexíveis e dispositivos de armazenamento de energia.

A pesquisa voltada para a adaptação das propriedades dos TMDs em poucas camadas é de suma importância devido à sua capacidade de personalização para diversas aplicações específicas. Esses materiais apresentam características singulares, como a capacidade de ajuste do *band gap*, condutividade elétrica e absorção de luz, as quais podem ser refinadamente modificadas por meio de técnicas de síntese e manipulação de materiais. Essa adaptabilidade permite a adequação dos TMDs para atender às necessidades particulares em uma ampla gama de campos, incluindo eletrônica, fotônica, catálise e armazenamento de energia. Além disso, o controle preciso das propriedades dos TMDs em camadas finas impulsiona avanços inovadores em tecnologias emergentes, promovendo progresso e desenvolvimento em diversos setores científicos e industriais. Guo *et al.* (GUO *et al.*, 2020b) examinaram a distribuição de tensão local em bolhas de MoS₂ em poucas camadas, utilizando espectroscopias de fotoluminescência e Raman por varredura. A pesquisa indica que a aplicação de tensão local oferece uma maneira conveniente de ajustar continuamente as propriedades físicas de semicondutores de TMDs em poucas camadas, abrindo novas perspectivas para a engenharia de bandas em um plano 2D. Bhatnagar *et al.* (BHATNAGAR *et al.*, 2020) fabricaram nanomatrizes de óptica plana utilizando MoS₂ em poucas camadas de forma homogênea em grandes áreas de modelos transparentes. Seus resultados evidenciam o potencial das camadas de 2D TMDs reconfiguradas em nanoscala

para aplicações em colheita de fótons em grande escala na nanofotônica, tecnologias quânticas e fotovoltaicos de nova geração. O trabalho de Grzeszczyk *et al.* (GRZESZCZYK *et al.*, 2020) descreve como a encapsulação de TMDs em poucas camadas com nitreto de boro hexagonal (h-BN) pode melhorar suas propriedades ópticas e eletrônicas. Esses achados confirmam que a encapsulação em h-BN tem um impacto significativo nas propriedades de vibração de materiais estratificados. Wan *et al.* (WAN *et al.*, 2020) apresentaram um método que foi desenvolvido para montar o WS₂ em uma estrutura mesoporosa usando carbono, aumentando a contribuição da pseudocapacidade. No estudo de Qiu *et al.* (QIU *et al.*, 2021), transistores de efeito de campo (FETs) ternários responsivos à estímulo baseados no WSe₂ em poucas camadas foram desenvolvidos, com cada superfície do semicondutor 2D decorada de forma assimétrica: a parte inferior com um filme fotoquímico de diariletano e a parte superior com uma camada ferroelétrica de poli (fluoreto de vinilideno-trifluoretileno). A confiabilidade foi confirmada por mais de 10 ciclos de resistência cíclica e mais de 1000 horas de tempo de retenção, atendendo à demanda por memórias não voláteis de alta densidade e contribuindo para a diversificação das tecnologias "além da lei de Moore".

A verificação experimental das propriedades dos TMDs em poucas camadas demonstra que esses materiais apresentam atributos únicos que se distinguem de suas formas em *bulk*, devido às suas dimensões reduzidas e à maior área de superfície exposta. Além disso, as propriedades dos TMDs em poucas camadas podem ser ajustadas e otimizadas mais facilmente do que sistemas *bulk* para atender a fins específicos, como eletrônica, optoeletrônica, catálise e armazenamento de energia. Além disso, a exploração detalhada das propriedades dos TMDs em poucas camadas é essencial para desvendar todo o seu potencial para aplicações em dispositivos tecnológicos avançados. A pesquisa nesse campo também estimula o desenvolvimento de novos métodos de síntese e caracterização, o que amplia nosso conhecimento sobre esses materiais e abre portas para inovações futuras. Lin *et al.* (LIN *et al.*, 2021), investigaram o coeficiente de expansão térmica do MoS₂ em poucas camadas, tanto suspenso quanto suportado, utilizando espectroscopia Raman na faixa de temperatura de 77 K a 557 K. Seus resultados indicam que a espectroscopia Raman é uma ferramenta viável para investigar as propriedades térmicas do MoS₂ em poucas camadas, oferecendo insights valiosos para sua aplicação em dispositivos fotoeletrônicos. Luca *et al.* (LUCA *et al.*, 2020) abordam a dinâmica da rede cristalina do WSe₂, um dos TMDs em poucas camadas mais desafiadores. O estudo não só oferece um método para distinguir entre diferentes camadas do material sem a necessidade de técnicas como microscopia, mas também lança luz sobre a interpretação de bandas de fônons que surgem nos experimentos de espalhamento inelástico da luz. Esse entendimento é crucial para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos e metamateriais de fônons. O trabalho de Takeyama *et al.* (TAKEYAMA *et al.*, 2021) trata do confinamento da função de onda fora do plano e a quantização de subbandas nos TMDs em poucas camadas, um fenômeno ausente nas monocamadas. Foram observados túnel ressonante e resistência diferencial negativa,

indicando um avanço significativo para a utilização da quantização de subbandas em TMDs em poucas camadas em aplicações optoeletrônicas infravermelhas. Vogt *et al.* (VOGT *et al.*, 2020) combinaram microscopia de fotocorrente ultrarrápida (U-PC) e microscopia de absorção transiente (TA) para distinguir as taxas de fuga eletrônica e recombinante. Essas técnicas fornecem cinéticas cruciais para entender a eficiência do dispositivo PC em TMDs de poucas camadas, explicando sua resposta não linear à potência incidente. O estudo de Hamill *et al.* (HAMILL *et al.*, 2021), revela uma simetria de rotação dupla no estado supercondutor do NbSe₂, em contraste com a simetria tripla da rede. Os resultados destacam a natureza não convencional da interação de emparelhamento em TMDs em poucas camadas e a supercondutividade exótica nessa família de materiais 2D. Tan *et al.* (TAN *et al.*, 2021), discutem a importância da regra de seleção de polarização no espalhamento Raman para analisar a simetria das excitações em semicondutores e sistemas eletrônicos correlacionados. A quebra das regras de seleção de Raman pode superar as limitações convencionais da resposta óptica, oferecendo um meio eficaz de controlar a polarização dos sinais de espalhamento Raman em materiais 2D.

1.2.2.2 Trabalhos Teóricos

O emprego de simulações baseadas na DFT surge como uma ferramenta poderosa e essencial para investigar em detalhes as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos TMDs em poucas camadas, proporcionando uma compreensão em nível de física fundamental e orientando o desenvolvimento de futuros dispositivos nanotecnológicos baseados nesses materiais. Por exemplo, no estudo de Yu, Yakobson e Zhang (YU; YAKOBSON; ZHANG, 2018), são abordados dois desafios-chave na aplicação de 2D TMDs em células solares e dispositivos optoeletrônicos: (i) a transição do *band gap* direto para indireto ao evoluir de uma única camada para poucas camadas, e (ii) a falta de um método eficaz e robusto de dopagem desses sistemas. Esses autores investigaram a viabilidade de realizar essa transição do *band gap* e controlar o nível de Fermi por meio da dopagem de TMDs em poucas camadas com metais incorporados. Utilizando cálculos da DFT, foram examinadas as propriedades eletrônicas de TMDs em poucas camadas (MX_2 , onde $M = \text{Mo, W}$; $X = \text{S, Se}$) dopados com diversos metais (Zn, Sn, Mg e Ga). Os resultados revelaram que a dopagem de Ga possibilita a transição do *band gap* indireto para direto em TMDs em poucas camadas, aumentando significativamente a eficiência de absorção em comparação com o material original. Além disso, o Ga dopado atua como um doador do tipo n , aumentando a densidade de carga e a condutividade elétrica. Portanto, a dopagem de Ga apresenta uma rota promissora para manipular TMDs em poucas camadas visando dispositivos solares e optoeletrônicos de alta performance.

Apesar dos 2D TMDs demonstrarem-se promissores para aplicações em dispositivos semicondutores 2D e servirem como plataforma de novos fenômenos, ainda não existe uma cobertura completa de vários de seus aspectos, como propriedades estruturas, energéticas,

e eletrônicas (incluindo função trabalho e afinidade eletrônica) desses materiais em função de sua espessura (número de camadas). Mas, alguns esforços podem ser encontrados na literatura, como feito por Kim e Choi (KIM; CHOI, 2021b), que apresentaram a função trabalho e a afinidade eletrônica para TMDs com fórmulas químicas MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}$ e $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) com estruturas em poucas camadas e na forma *bulk* assumindo a fase 2H. Este estudo adota uma abordagem baseada em simulações DFT e cálculos GW. Foram consideradas estruturas com uma, duas, três, e quatro camadas, além de sua forma periódica *bulk* para cada composto. Incluindo correção de autoenergia GW, foram estimadas a função trabalho, *band gap*, energia de ionização e afinidade eletrônica como funções do número de camadas. Os resultados foram comparados com outros trabalhos teóricos e experimentais disponíveis, e foram discutidos diferentes tipos de alinhamentos de bandas em junções planares e fora do plano desses TMDs em poucas camadas e *bulk*. Desta forma, mostrou-se que simulações DFT são apropriadas para obter estruturas comparáveis com experimentos, mas as propriedades eletrônicas devem ser exploradas com métodos mais sofisticados.

Nossa revisão da literatura demonstra que os 2D TMDs baseados nos metais de transição W e Mo são mais explorados do que as outras composições, inclusive aquelas contendo metais dos grupos 8 e 10, que são o alvo desta tese. Entretanto, ainda é possível encontrar trabalhos de destaque na literatura, sendo que todos estes trabalhos teóricos em 2D TMDs focam primordialmente em propriedades eletrônicas, tais como valores de *band gaps* (KIM; CHOI, 2021a), alinhamentos de banda (KIM; CHOI, 2021c) e efeitos dos funcionais de troca e correlação (CHOUDHURI; TRUHLAR, 2020). Outras propriedades, como por exemplo, ópticas (YANG et al., 2023) e magnéticas (GUO et al., 2020a), não têm sido foco de atenção. Portanto, nesta tese iremos concentrar esforços para desvendar primordialmente as propriedades estruturais e eletrônicas dos TMDs em poucas camadas.

1.2.3 Dicalcogenetos de Metais de Transição Baseados nos Grupos do Ferro e do Níquel.

Nesta seção apresentaremos exemplos de trabalhos experimentais e teóricos sobre 2D TMD com as composições adotadas neste trabalho. Os artigos foram selecionados utilizando a ferramenta de busca *Google Acadêmico*, tendo como critérios de seleção um número mínimo de 10 citações (no início de 2023) e ter sido publicado após o ano de 2010, em que o grafeno foi destacado em um prêmio Nobel. ²

² Como não encontramos trabalhos com mais de 10 citações sobre OsS_2 , OsTe_2 e RuTe_2 , selecionamos trabalhos com menos citações para esses materiais.

1.2.3.1 Trabalhos Experimentais

Os TMDs com metais de transição do grupo 8 têm atraído pesquisas em diversas áreas, como por exemplo, aplicações ultra-rápidas em regimes próximo ao infravermelho, materiais de ânodo promissores para baterias de íons de lítio, fotodetectores flexíveis, reação de evolução de hidrogênio (HER), entre outros. No trabalho de Zhang *et al.* (ZHANG *et al.*, 2020), o FeS₂ em camadas foi caracterizado sistematicamente, demonstrando sua eficácia na fotônica ultra-rápida e em laser com bloqueio de modo passivo. Observou-se que é possível obter pulsos únicos com parâmetros específicos, como duração de pulso, largura espectral e repetição fundamental. Além disso, a evolução dos pulsos pode ser controlada por meio do ajuste da potência de bombeamento, e até mesmo a geração de estados ligados foi observada. Este estudo também revelou a observação de laser de fibra (do inglês: *fiber laser*) com bloqueio harmônico, ampliando as possibilidades de aplicação desses materiais em dispositivos fotônicos avançados. Yang *et al.* (YANG *et al.*, 2020) prepararam folhas multicamadas de FeSe₂-NiSe₂/C (FNMS@C) após um processo hidrotérmico e tratamento por moinho de bolas. Essas camadas apresentaram uma grande área de superfície, proporcionando uma baixa barreira de energia para a difusão de íons de lítio, o que resultou em ciclos de longa duração e alta densidade de energia. O eletrodo FNMS@C demonstrou um excelente desempenho em termos de taxa de carga e descarga, além de manter uma capacidade reversível alta de 700,5 mAhg⁻¹ após 100 ciclos operando a 1 Ag⁻¹. No estudo de Chen *et al.* (CHEN *et al.*, 2020), nanocristais de ditelureto de ferro hexagonal em camadas (FeTe₂) são cultivados sobre mica através do método de deposição química em fase vapor à pressão atmosférica (APCVD) e completamente caracterizados por diversos métodos. O crescimento por APCVD deste FeTe₂ em camadas representa uma adição à extensa biblioteca de materiais 2D, especialmente dicalcogenetos de ferro ou ligas. A síntese, propriedades e até mesmo a dopagem do h-FeTe₂ de fase pura são áreas que requerem estudos futuros. Veeralingam e Badhulika (VEERALINGAM; BADHULIKA, 2021) apresentaram uma nova abordagem: heterojunções híbridas bimetálicas Bi₂S₃/RuS₂ estratificadas com estruturas interfaciais projetadas para facilitar ampla absorção, visando aplicações em fotodetectores de banda larga. Este trabalho demonstra as primeiras heterojunções híbridas de sulfetos bimetálicos baseados em bismuto e rutênio no papel de fotodetectores de banda larga com excelente flexibilidade e baixo custo, sendo uma estratégia ideal para várias aplicações, como eletrônicos vestíveis, dispositivos flexíveis e sistemas de segurança. Zhao *et al.* (ZHAO *et al.*, 2021) investigaram o potencial dos nanomateriais de TMDs em camadas como alternativas viáveis a platina (Pt) na reação de evolução de hidrogênio (HER). Este estudo demonstra o potencial do h-RuSe₂ como um candidato promissor para aplicação em HER, ampliando o espectro de materiais viáveis para essa importante reação. No trabalho de He *et al.* (HE *et al.*, 2024), uma estratégia sintética assistida por eletrofação é proposta para sintetizar nanopartículas de dicalcogenetos de rutênio (RuX₂, X = S/Se/Te) decoradas

em nanofibras de carbono (CNFs).

As aplicações para os TMDs com metais de transição do grupo 10 são variadas. Eletrônica, optoeletrônica, sensores, catalisadores para a reação de evolução de hidrogênio (HER), são exemplos de uso para esses materiais. Zhang *et al.* (ZHANG *et al.*, 2021b) realizaram uma síntese experimental em escala de centímetros do PdS₂ em poucas camadas, combinando métodos de deposição física e química de vapor. A estrutura eletrônica do PdS₂ foi investigada através de cálculos teóricos, corroborando os resultados experimentais e destacando o potencial do material para aplicações optoeletrônicas de alto desempenho. Lu *et al.* (LU *et al.*, 2021) exploraram a síntese, estrutura e propriedades físicas do PtS₂ em camadas reduzidas. Os autores acreditam que essa estratégia de síntese pode ser aplicada a outros dispositivos PtX₂, impulsionando o uso de TMDs em dispositivos optoeletrônicos avançados. Shin, Bae e Sim (SHIN; BAE; SIM, 2020), investigaram o processo de Auger no PtSe₂ utilizando espectroscopia de sonda terahertz com bomba óptica ultrarrápida, revelando que a maioria dos portadores excitados é capturada por defeitos em cerca de 10 ps após a excitação. Este estudo fornece insights valiosos sobre a dinâmica de portadores e interações de muitos corpos em semicondutores bidimensionais. Os híbridos MXene são promissores para sensores físicos, e um sensor de pressão Ti₃C₂T_x/NiSe₂ foi fabricado por Adepu *et al.* (ADEPU *et al.*, 2021) em tecido de algodão para uma cama inteligente. O sensor pode ser utilizado para monitorar o sono em tempo real, detectando movimento e taxa de respiração, com potencial para diagnóstico de saúde pessoal. Zuo *et al.* (ZUO *et al.*, 2023) realizaram a fabricação bem-sucedida de catalisadores baseados no PdTe₂, com três tipos diferentes de vacâncias (d-PdTe_x), incluindo sítios de defeitos de Pd simples, Te e duplos Te, utilizando um método de duas etapas. Os catalisadores d-PdTe_x demonstraram uma notável atividade da HER, com uma sobretensão de 76 mV a 10 mAcm⁻², significativamente menor do que a do PdTe₂ em *bulk* (259 mV). Além disso, o procedimento adotado neste trabalho pode ser expandido para gerar sítios de defeitos em uma variedade de materiais 2D diferentes, ampliando ainda mais seus potenciais campos de aplicação. Yang *et al.* (YANG *et al.*, 2021) relataram a síntese controlável de cristais 2D altamente cristalinos de PtTe₂ com morfologia e espessura ajustáveis usando crescimento por deposição química em fase vapor (CVD) em substrato de Au. Este trabalho demonstra a viabilidade de um sistema de detecção de fótons de alto desempenho na faixa de THz, baseado em materiais semimetais de Dirac 2D crescidos por CVD.

1.2.3.2 Trabalhos Teóricos

O número de artigos teóricos encontrados é inferior ao número de artigos experimentais. Tal fato indica que há uma ausência de pesquisas relacionadas a uma visão atomística de TMDs dos grupos do Fe e do Ni. Isso gera uma motivação extra para nosso trabalho, pois há interesse nesses materiais, mas também há espaços para novas pesquisas com as ferramentas que nominamos.

Dentre os trabalhos teóricos, destacam-se os estudos de Moucherek *et al.* (MOUCHEREK *et al.*, 2022). Eles utilizaram simulações baseadas na DFT para investigar as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais, termodinâmicas e de absorção óptica da monocamada de seleneto de ósmio (OsSe_2) na fase monoclinica 1T'. Seus resultados indicaram que a estrutura monoclinica 1T'- OsSe_2 poderia ser potencialmente sintetizada e aplicada em diversas novas tecnologias. Por outro lado, Huang *et al.* (HUANG *et al.*, 2022) apresentam uma análise abrangente das propriedades termoelétricas da monocamada de OsTe_2 com uma estrutura na fase 1T'. Os resultados indicaram que a monocamada de OsTe_2 na fase 1T' possui propriedades termoelétricas excepcionais dentro da família dos 2D TMDs.

Zhang *et al.* (ZHANG *et al.*, 2021a) investigaram sistematicamente as estruturas eletrônicas, as propriedades de transporte de fônons e cargas, e as propriedades termoelétricas do PdSe_2 em poucas camadas (de 1 a 4 camadas) e em sua forma *bulk*, através de simulações DFT e com a teoria do transporte de Boltzmann. Os cálculos das propriedades termoelétricas indicam que o valor de ZT (Figura de Mérito), assim como o fator de potência, aumentam consideravelmente com o aumento da espessura, atingindo o máximo para a camada tripla. O transporte de elétrons e fônons é desacoplado ao longo da direção para fora do plano, fazendo com que o PdSe_2 em *bulk* apresente bom desempenho termoelétrico ao longo do eixo *c*. Khalatbari *et al.* (KHALATBARI *et al.*, 2021) investigaram os efeitos da dopagem de V, Cr, Mn, Fe e Co nas propriedades eletrônicas e magnéticas da monocamada do 1T- NiS_2 usando cálculos da DFT. Seus resultados destacaram a capacidade de controlar o magnetismo através da dopagem de átomos de metal de transição 3d na monocamada. Além disso, os autores revelaram a engenharia das propriedades elétricas e magnéticas da monocamada de 1T- NiS_2 , sugerindo seu potencial para aplicações em dispositivos nanoeletrônicos e spintrônicos.

1.3 Objetivos

A revisão da literatura mostra que há grande interesse nos materiais bidimensionais, em particular, nos TMDs. Além disso, os compostos baseados em metais dos grupos 8 e 10 possuem excesso de trabalhos experimentais em detrimento a trabalhos teóricos, o que resulta em um campo aberto de pesquisa com grande potencial para aplicações e realizações experimentais. Desta forma, o objetivo geral desta tese é desvendar o papel do número de camadas nas propriedades dos TMDs contendo metais dos grupos 8 (Fe, Ru, e Os) e 10 (Ni, Pd e Pt) através de uma análise das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas em escala atômica. Listamos a seguir nossos objetivos específicos:

- Investigaremos 17 2D TMDs selecionados em um trabalho anterior, a saber, FeS_2 , FeSe_2 , FeTe_2 , RuS_2 , RuSe_2 , RuTe_2 , OsS_2 , OsSe_2 , OsTe_2 , NiS_2 , NiSe_2 , PdS_2 , PdSe_2 ,

PdTe_2 , PtS_2 , PtSe_2 e PtTe_2 . A seleção destes compostos considerou a possibilidade de um comportamento semicondutor (o NiTe_2 não foi investigado por ter um comportamento metálico mesmo em sua forma de camada única) e não magnético (por isso não exploramos os grupos 7 e 9). O grupo 11 não é propício para formar TMDs pois o número de oxidação destes átomos é +1, e não +2 como requerido para a formação de TMDs.

- Para cada um destes compostos, obtemos a estrutura otimizada com o funcional de troca e correlação PBE incluindo a correção D3 de van der Waals com estruturas contendo de uma a seis camadas, além, da forma periódica *bulk*. Analisamos a evolução do parâmetro de rede e da espessura média de cada camada.
- As propriedades energéticas são acessadas através da energia de exfoliação, que apesar de não poder ser medida experimentalmente, pode ser correlacionada com diversas outras propriedades, pois quantifica a interação entre camadas.
- As propriedades eletrônicas consistem no principal objeto de estudo desta tese. Portanto, primeiramente exploramos sua variação com o número de camadas para cada composto, e depois identificamos diversas propriedades não usuais para esses materiais. É importante destacar que, para os materiais com comportamento semicondutor, os resultados apresentados nesta tese consideram correções devido ao acoplamento spin-órbita, que em geral reduz o *band gap* dos materiais, e correções de funcionais de troca e correlação híbridos, que reduzem o erro de auto-interação. Essas duas correções em conjunto melhoram significativamente a confiabilidade das propriedades eletrônicas obtidas através de simulações baseadas na DFT.
- Por fim, investigamos as propriedades de superfície através da função trabalho (ou seja, energia mínima para se remover um elétron de uma dada superfície) e da afinidade eletrônica. Desta forma, pudemos identificar as terminações com maior sensibilidade ao número de camadas.

Os resultados obtidos ao longo desta tese de doutoramento ressaltam a natureza única e versátil dos 2D TMDs de poucas camadas com metais pertencentes aos grupos 8 e 10 da tabela periódica. Desta forma, motivamos diversas aplicações em nanoeletrônica e catálise, onde o ajuste das propriedades com o número de camadas pode ser aproveitado para avanços tecnológicos.

2 Fundamentos Teóricos

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) bidimensionais (2D) são uma classe de materiais com propriedades eletrônicas e ópticas promissoras para diversas aplicações, incluindo eletrônicas e optoeletrônicas (GONG et al., 2017). Essas propriedades são oriundas de sua estrutura peculiar denominada cristal de van der Waals (FELTON et al., 2020), a qual possui camadas atômicas finas de átomos de metais de transição entre átomos de calcogênio; essas camadas interagem mutuamente por meio de forças de van der Waals (MCNAUGHT; WILKINSON et al., 1997; LONDON, 1937; ISRAELACHVILI, 2011). Para se obter simulações computacionais confiáveis desses materiais baseadas na teoria do funcional da densidade - como feito nesta tese - é necessário levar-se em conta diversos aspectos, como por exemplo, as interações de van der Waals entre as camadas, e a escolha de parâmetros de simulação dentro de uma precisão desejada. Nas seções a seguir, apresentaremos os principais fundamentos da teoria empregada, ressaltando pontos relevantes para o estudo dos 2D TMDs.

2.1 Problema de Muitos Corpos

Compreender a estrutura eletrônica dos 2D TMDs é crucial para explorar seu potencial em avanços tecnológicos, e neste âmbito, o problema de muitos corpos desempenha um papel central na elucidação das propriedades desses sistemas. Fundamentalmente, todas as propriedades optoeletrônicas desses materiais podem ser obtidas a partir de uma modelagem que considera apenas elétrons e núcleos interagindo eletrostaticamente, uma das quatro forças fundamentais da natureza. Isso significa que as outras três forças fundamentais - força forte, força fraca e interação gravitacional - não exercem papel fundamental nas propriedades dos materiais, incluindo-se os TMDs.

Em particular, o comportamento não relativístico e independente do tempo de N elétrons e M núcleos é determinado resolvendo-se a equação de Schrödinger, conforme expresso abaixo:

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

aqui, H é o operador hamiltoniano de muitos corpos, e Υ é a função de onda de muitos corpos, onde \mathbf{r} e \mathbf{R} rotulam respectivamente as posições dos elétrons e dos núcleos. O

hamiltoniano de muitos corpos é dado por:

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

onde, m_{Z_i} e Z_i , respectivamente, representam a massa e a carga do i -ésimo núcleo; m_e e e são a massa e a carga dos elétrons; \hbar é a constante reduzida de Planck e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo. Descrevendo cada termo da equação, o primeiro termo leva em conta a energia cinética dos núcleos; o segundo termo descreve a energia cinética dos elétrons; o terceiro termo caracteriza as interações núcleo-núcleo; o quarto termo representa interações elétron-núcleo e o último termo corresponde as interações elétron-elétron. A resolução desta equação fornece insights sobre as propriedades eletrônicas dos 2D TMDs, facilitando sua aplicação em tecnologias avançadas.

A complexidade inerente ao problema de muitos corpos para tais sistemas torna praticamente impossível a obtenção de soluções analíticas exatas¹. Isto se deve à ação combinada de várias interações de partículas, levando à necessidade de aproximações. Uma aproximação crucial frequentemente empregada é a aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Esta aproximação separa o movimento dos elétrons e dos núcleos, considerando que o movimento eletrônico é muito mais rápido que o movimento nuclear.

Finalmente, é importante destacar que a utilização de aproximações, como a de Born-Oppenheimer, é uma necessidade prática devido ao diferente comportamento de elétrons e núcleos. Por exemplo, os elétrons possuem efetivamente um comportamento quântico, com funções de onda delocalizadas que resultam em uma nuvem eletrônica. Por outro lado, os núcleos são em geral localizados no espaço, ou seja, oscilam em torno de uma posição bem definida que inclusive pode ser captada por experimentos de raio-X (COPPENS, 1971). Estas simplificações são cruciais para viabilizar a abordagem computacional do sistema, permitindo estudos mais eficientes e proporcionando "insights" valiosos, mesmo que acompanhados de algumas limitações em termos de precisão.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer promove o desacoplamento da dinâmica eletrônica dos movimentos nucleares. Este método separa os movimentos rápidos dos elétrons dos movimentos mais lentos dos núcleos, fornecendo uma metodologia poderosa para o

¹ É relevante ressaltar que soluções analíticas exatas são viáveis apenas para sistemas com $N = 1$ elétrons, exemplificado pelo caso do átomo de hidrogênio.

estudo da estrutura eletrônica em sistemas complexos, como os 2D TMDs investigados desta tese.

A motivação inicial desta aproximação consiste no fato dos núcleos possuírem uma massa consideravelmente maior em comparação com a massa dos elétrons. Dessa forma, a aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) fragmenta o hamiltoniano total em duas partes, apresentando uma dinâmica aproximadamente desacoplada entre núcleos e elétrons (CLAVERIE; DINER, 1980). No contexto da aproximação de Born-Oppenheimer, o hamiltoniano total de muitos corpos, que descreve o comportamento de elétrons e núcleos de uma maneira não relativística e independente do tempo, é efetivamente separada em hamiltoniano eletrônico (\hat{H}_e) e hamiltoniano nuclear (\hat{H}_N):

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N. \quad (2.3)$$

A parte nuclear, \hat{H}_N , trata do movimento dos núcleos mais pesados e de suas interações com os elétrons. O hamiltoniano nuclear pode ser expresso como:

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

O primeiro termo representa a energia cinética dos núcleos, e o segundo termo denota as interações coulombianas entre núcleos. Ressaltamos de forma antecipada que ao realizar nossos cálculos usando o Viena *Ab initio* Simulation Package (VASP) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996; KRESSE; HAFNER, 1993) em simulações de estrutura eletrônica baseados na aproximação de Born-Oppenheimer, tanto \hat{H}_e quanto \hat{H}_N precisam ser considerados ao interpretar os resultados. Embora o VASP se concentre predominantemente na estrutura eletrônica, os resultados dos cálculos eletrônicos contribuem com parcela significativa das forças nucleares, e portanto estão relacionados com as otimizações estruturais. Portanto, é comum concentrar-se exclusivamente na componente eletrônica, enquanto as posições dos núcleos são mantidas como parâmetros fixos. Como resultado, a equação de Schrödinger, adota uma forma simplificada:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.5)$$

permitindo expressar o hamiltoniano de muitos corpos como:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_j e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}; \quad (2.6)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_H + \hat{V}_{\text{ext}}. \quad (2.7)$$

Os termos do hamiltoniano representam a energia cinética dos elétrons, as interações elétron-elétron e as interações elétron-núcleo, respectivamente.

À medida que nos aprofundamos no problema de muitos corpos dentro da aproximação de Born-Oppenheimer para os 2D TMDs, a seção subsequente irá abordar à

aplicação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para a solução da parte eletrônica (Equação 2.6). Vale ressaltar que, embora existam outras abordagens para resolver a parte eletrônica, como Hartree-Fock (FOCK, 1930; SLATER, 1930), Interação das Configurações (CI) (CRAMER; BICKELHAUPT et al., 2003) e Cluster Acoplado (CC) (ČÍŽEK, 1966; PALDUS; ČÍŽEK; SHAVITT, 1972), a DFT surge como uma escolha mais viável computacionalmente para a análise desses materiais bidimensionais, por utilizar a densidade eletrônica do estado fundamental ao invés de funções de onda, e dessa forma, reduzir o custo computacional. Esta preferência decorre da capacidade das simulações baseadas na DFT de simular eficientemente a estrutura eletrônica e as energias de grandes sistemas, inclusive utilizando condições periódicas de contorno, tornando-a particularmente adequada para o estudo das propriedades únicas (por exemplo, polarização elétrica oriunda da quebra de simetria de inversão, e *bandgap* altamente dependente com o número de camadas) exibidas pelos 2D TMDs de uma maneira computacionalmente viável.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965; KOHN, 1999; MATTSSON, 2002; PERDEW et al., 2005; CAPELLE, 2006), é uma metodologia computacional que se destaca como peça fundamental no estudo de sistemas quânticos de muitos corpos. Desenvolvido por Walter Kohn e Pierre Hohenberg em 1964, o DFT tornou-se uma abordagem versátil e amplamente adotada para a compreensão das propriedades eletrônicas de diversos materiais.

Esta teoria opera com base na premissa de que a densidade eletrônica de um sistema determina exclusivamente suas propriedades de estado fundamental. Em vez de abordar diretamente a função de onda de muitos corpos, a DFT concentra-se na densidade eletrônica, fornecendo uma estrutura computacionalmente mais eficiente para sistemas de grande escala.

A base formal da DFT reside nos teoremas de Hohenberg-Kohn, introduzidos em 1964. Esses teoremas afirmam que a densidade eletrônica do estado fundamental determina exclusivamente o potencial externo dentro de um sistema eletrônico e, conseqüentemente, todos os outros observáveis. Esta visão inovadora permite avanços significativos na tarefa de resolver a equação de Schrödinger de muitos corpos uma vez que foca na densidade eletrônica (quantidade com 3 graus de liberdade) e não na função de onda (quantidade com $3N$ graus de liberdade), reduzindo significativamente os esforços computacionais.

A aplicação prática da DFT consiste na solução das equações de Kohn-Sham, que introduzem um conjunto de elétrons auxiliares não interagentes que possuem a mesma densidade eletrônica do sistema interagente real.

A DFT é formalmente exata. No entanto, seu uso efetivo requer aproximações

para o funcional de Troca e Correlação (XC), representando os efeitos das interações elétron-elétron (CAPELLE, 2006). Isso ocorre devido ao nosso desconhecimento da relação exata entre energia de troca e correlação e a densidade eletrônica. Vários funcionais de troca e correlação, como a aproximação de densidade local (LDA) (KOHN; SHAM, 1965) e a aproximação genealizada do gradiente (GGA) (PERDEW; YUE, 1986), são empregados para encontrar um equilíbrio entre precisão e viabilidade computacional. O nível de aproximação do funcional XC empregado tem consequências na precisão dos resultados. Por exemplo, o uso de funcionais locais como o LDA, ou semi-locais como o GGA, resulta em uma descrição quantitativa imprecisa de algumas propriedades eletrônicas, como o *band gap* (YAKOVKIN; DOWBEN, 2007), revelada por desvios entre valores teóricos e experimentais (YAKOVKIN; DOWBEN, 2007). Atualmente, existem diversas correções para propriedades específicas, como o *band gap* ou forças de van der Waals (TKATCHENKO, 2015), que melhoram a descrição quantitativa de diversas propriedades mantendo o baixo custo computacional.

No contexto dos 2D TMDs, a aplicação da DFT mostra-se inestimável, pois permite simular sistemas ainda não sintetizados com uma alta capacidade de predição de propriedades variadas (MAKKAR; GHOSH, 2021), além de auxiliar a interpretação de dados experimentais sobre defeitos pontuais (FREYSOLDT et al., 2014), interfaces (BUTLER; GAUTAM; CANEPA, 2019), heteroestruturas (WILLHELM et al., 2022), etc. No entanto, devido incapacidade dos funcionais de troca e correlação locais ou semi-locais em descrever de forma precisa as interações (fracas) de van der Waals inerentes a estes materiais (KAWAI et al., 2016), correções nas forças e na energia total para as interações de longo alcance (GRIMME et al., 2010a) tornam-se essenciais.

O VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996; KRESSE; HAFNER, 1993) é um software amplamente usado para cálculos de estrutura eletrônica baseados na DFT. Nele, os núcleos dos átomos são abordados usando pseudopotenciais e funções de onda PAW (Projetores de Onda Aumentada) (BLÖCHL, 1994) ou pseudo-ondas. Essas técnicas têm o propósito de simplificar e acelerar os cálculos de estrutura eletrônica, ao mesmo tempo garantem uma descrição precisa das propriedades dos materiais.

2.3.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

No trabalho seminal de Hohenberg e Kohn em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964), foi demonstrado o papel central da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ como uma variável fundamental na abordagem de problemas quânticos de muitos corpos. A densidade eletrônica fornece um meio exato para determinar a energia do estado fundamental E_0 (VIEIRA, 2006). O teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que, a menos de uma constante aditiva, o potencial externo depende exclusivamente da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ (DUARTE, 2001).

Para provar o teorema de Hohenberg-Kohn, propomos dois potenciais \hat{V}_{ext} e \hat{V}'_{ext} que produzem a mesma densidade $n(\mathbf{r})$ no estado fundamental. Considerando dois hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' caracterizados por esses potenciais e associando-os às funções de onda Ψ e Ψ' , obtemos:

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

onde usamos a relação:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle &= \int \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r d^3r_2 \dots d^3r_N \\ &= \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Os sinais de desigualdade surgem do princípio variacional. Da mesma forma, obtemos a expressão:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \\ E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H}' - \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}'_{\text{ext}} | \Psi' \rangle \\ E_0 &< E'_0 - \int n(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d^3r. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Somando essas equações, chegamos a:

$$\begin{aligned} E'_0 + E_0 &< E_0 - \int n(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d^3r + E'_0 + \int n(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d^3r \\ E'_0 + E_0 &< E_0 + E'_0, \end{aligned} \quad (2.11)$$

levando a uma contradição ao afirmar que os potenciais $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ e $v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, diferindo por mais de um fator constante, podem produzir a mesma densidade $n(\mathbf{r})$. O teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a densidade $n(\mathbf{r})$ está diretamente relacionada ao potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, que, por sua vez, especifica completamente o sistema.

2.3.2 Formalismo Kohn-Sham

O formalismo de Kohn-Sham permite obter a densidade eletrônica do sistema real através do emprego de um sistema fictício não interagente, o qual possui a mesma densidade eletrônica do sistema real (KOHNSHAM, 1965). Desta forma, considerando um sistema fictício de elétrons não interagentes (NIs) sujeito a um potencial efetivo, a equação de Schrödinger associada é ²:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{eff},\sigma}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{k\sigma}^{\text{NI}} \psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

² A partir deste ponto, serão adotadas unidades atômicas para simplificar a notação, onde $m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$.

fornecendo a seguinte densidade eletrônica:

$$n^{\text{NI}}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.13)$$

onde $f_{k\sigma}$ representa o número de ocupação do orbital $k\sigma$, o qual, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, pode ter um preenchimento não inteiro com $0 \leq f_{k\sigma} \leq 1$. Aqui, σ denota as possíveis orientações de spin $\{\uparrow, \downarrow\}$.

Agora, consideremos o sistema eletrônico interagente (o sistema real), onde é viável expressar a energia total da seguinte forma:

$$E[n] = T[n] + U_{ee}[n] + V_{\text{ext}}[n], \quad (2.14)$$

ou ainda,

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_X[n] + (T[n] - T_s[n] + U_{ee}[n] - E_H[n] - E_X[n]) + V_{\text{ext}}[n], \quad (2.15)$$

que é equivalente a:

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_X[n] + E_C[n] + V_{\text{ext}}[n], \quad (2.16)$$

onde $T_s[n]$ simboliza a energia cinética de elétrons não interagentes, $E_H[n]$ caracteriza a energia de Hartree, sendo uma aproximação clássica da interação entre as partículas. $E_X[n]$ representa a energia de troca, que carece de um análogo clássico e surge da antissimetria da função de onda, resultado do princípio de exclusão de Pauli. O termo $E_C[n]$ quantifica a energia de correlação, englobando todas as correções para as aproximações feitas nas energias cinética e de interação. Frequentemente, fundimos os termos de troca e correlação em um único termo, chamado funcional de troca e correlação:

$$E_{XC}[n] = E_X[n] + E_C[n]. \quad (2.17)$$

Kohn e Sham propuseram minimizar a equação da energia total para alcançar a distribuição da densidade no estado fundamental. Assim, ao realizar uma minimização funcional sujeita ao vínculo do número total de elétrons constante $N = \int n(\mathbf{r}) d^3r$, obtemos:

$$\frac{\delta(E[n] - \mu N)}{\delta n(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.18)$$

com μ sendo um multiplicador de Lagrange. Portanto, a equação que determina a densidade eletrônica do sistema real é:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}) = \mu, \quad (2.19)$$

já que $V_{\text{ext}}[n] = \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}) d^3r$.

De forma análoga, a densidade eletrônica para o sistema não interagente é dada por:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{eff},\sigma}[n](\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.20)$$

Igualando as equações 2.19 e 2.20, impomos a densidade eletrônica do sistema real igual à do sistema não interagente, e obtemos a expressão para o potencial efetivo, fornecido por:

$$v_{\text{eff},\sigma}[n](\mathbf{r}) = v_H[n](\mathbf{r}) + v_{XC}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

com:

$$v_H[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Rightarrow \text{Potencial de Hartree} \quad (2.22)$$

$$v_{XC}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Rightarrow \text{Potencial de troca e correlação} \quad (2.23)$$

Em conclusão, não é viável obter a densidade eletrônica diretamente com as equações 2.19 ou 2.20, uma vez que a dependência explícita da energia cinética não interagente com a densidade eletrônica não é simples. Para fins práticos, obtemos a densidade eletrônica com a solução da equação de Schrödinger do sistema não interagente com a substituição do potencial efetivo na equação 2.12. Desta forma, obtemos as relações designadas por equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{KS},\sigma}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{k\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.24)$$

com:

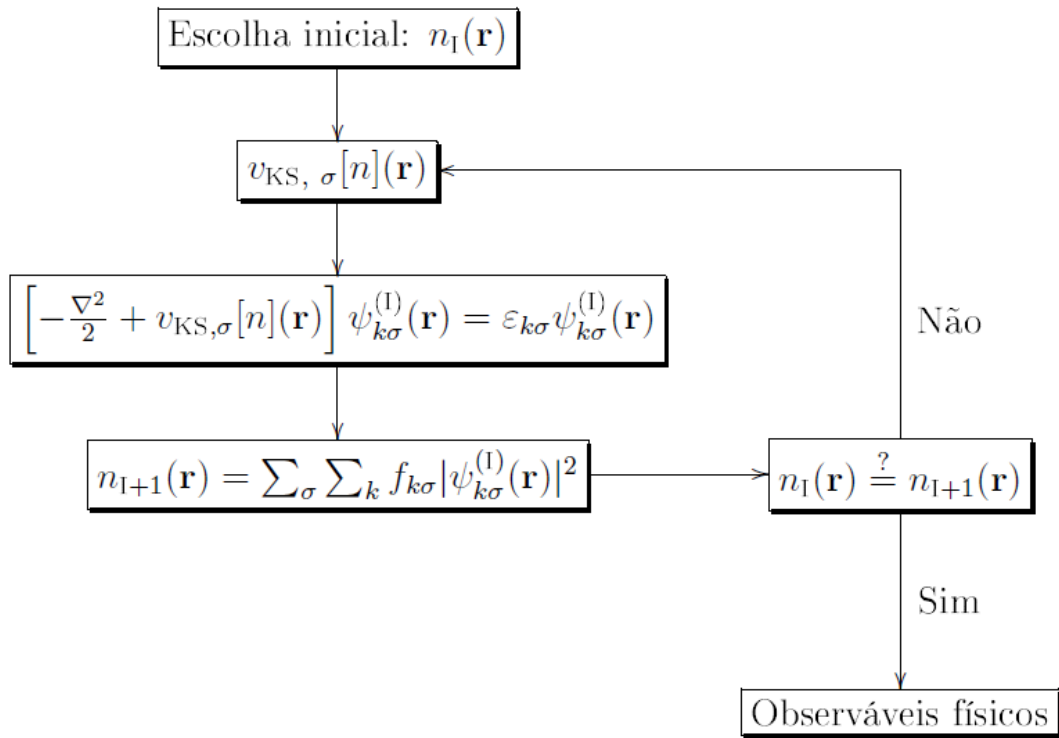
$$v_{\text{KS},\sigma}[n](\mathbf{r}) = v_H[n](\mathbf{r}) + v_{XC}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}), \quad (2.25)$$

e,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.26)$$

Dessa forma, utiliza-se um sistema fictício de elétrons não interagentes para alcançar a mesma densidade do estado fundamental que conseguiríamos se, ao contrário, resolvessemos a equação de Schrödinger para o sistema interagente. A equação de Kohn-Sham é resolvida por meio do ciclo de autoconsistência, conforme ilustrado no diagrama da figura 2.3.2 (BRACHT, 2018).

Como mencionado anteriormente, a DFT é exata em teoria. No entanto, devido à falta de conhecimento de todas as relações analíticas do um potencial de troca e correlação (XC) exato, a DFT utiliza na prática aproximações para E_{XC} . Tais aproximações serão discutidas nas seções seguintes.



2.3.3 Funcionais de Troca e Correlação

Os funcionais de troca e correlação constituem elementos essenciais do potencial efetivo que auxilia a obtenção da densidade eletrônica com as equações de Kohn-Sham, desempenhando um papel determinante na obtenção de resultados.

O funcional de troca (E_X) está intrinsecamente relacionado à natureza quântica dos elétrons, refletindo a característica antisimétrica das funções de onda eletrônicas imposta pelo Princípio da Exclusão de Pauli. Esse funcional descreve as contribuições resultantes da troca de posições entre elétrons idênticos.

Contrastando com isso, o funcional de correlação (E_C) aborda interações eletrônicas para além daquelas consideradas pelo funcional de troca. Ele incorpora as complexas correlações entre elétrons, contemplando efeitos quânticos que resistem a descrições completamente clássicas.

Ambos os funcionais, de troca e correlação, são comumente agrupados em um único termo denominado funcional de troca e correlação (E_{XC}). A seleção apropriada desses funcionais é de importância crucial para as previsões da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), e diversos métodos e abordagens foram desenvolvidos para abordar essa questão, incluindo a Aproximação da Densidade Local (LDA) e a Aproximação Generalizada do Gradiente (GGA).

2.3.3.1 Funcionais Locais e Semi-Locais

Os funcionais locais e semi-locais desempenham um papel fundamental no uso da DFT atualmente, constituindo elementos-chave. Enquanto os funcionais de troca e correlação (E_{XC}) exatos englobam efeitos puramente quânticos, incluindo efeitos locais e não locais, pode-se parametrizar aproximações para funcionais de troca e correlação que sejam puramente locais (ou seja, a densidade de energia em um elemento de volume depende somente da densidade eletrônica neste elemento de volume, negligenciando-se a vizinhança). A incorporação desses termos locais representa uma aproximação que reduz significativamente o custo computacional necessário para descrever as interações eletrônicas, sendo razoavelmente precisa em sistemas com funções de onda delocalizadas, como metais.

2.3.3.1.1 Aproximação da Densidade Local

A Aproximação da Densidade Local (LDA) (KOHN; SHAM, 1965) representa um avanço fundamental na DFT, surgindo no contexto das pesquisas conduzidas na década de 1960 por Walter Kohn e Pierre Hohenberg, os quais estabeleceram os alicerces teóricos da DFT. Essa abordagem revolucionária introduziu a ideia de aproximar a energia de troca e correlação de um sistema eletrônico de forma local, isto é, dependendo exclusivamente da densidade eletrônica local. O conceito subjacente à LDA foi pioneiramente proposto por John Perdew e Alex Zunger em 1981, que desenvolveram a Aproximação de Perdew-Zunger (PZ) (PERDEW; ZUNGER, 1981) para descrever o termo de troca e correlação dentro dessa estrutura teórica.

A LDA parte da premissa de que a energia de troca e correlação por elétron em um sistema pode ser aproximada por uma expressão universal que depende exclusivamente da densidade eletrônica local. Essa abordagem simplifica consideravelmente os cálculos realizados pela DFT, tornando-os mais acessíveis do ponto de vista computacional, mesmo para sistemas eletrônicos complexos. O termo que descreve essa energia de troca e correlação é representado por uma integral sobre a densidade eletrônica local, ponderada por uma função de energia de troca e correlação por elétron, geralmente denotada por $E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$:

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] \approx E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{unif}[n(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.27)$$

Aqui, $\varepsilon_{XC}^{unif}[n(\mathbf{r})]$ representa a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons, onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica uniforme. Por outro lado, o potencial de troca e correlação $v_{XC}^{LDA}(\mathbf{r})$ é definido como a variação da energia de troca e correlação $E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ em relação à densidade eletrônica local $n(\mathbf{r})$. Essa definição fornece uma descrição localizada do potencial de troca e correlação em diferentes regiões do espaço:

$$v_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{XC}^{unif}[n(\mathbf{r})] + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{XC}^{unif}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.28)$$

Essa expressão oferece uma compreensão sobre a relação entre a energia de troca e correlação na LDA e a densidade eletrônica local em cada ponto do espaço, considerando os efeitos das variações na densidade. De acordo com a expressão 2.17, podemos decompor a energia de troca e correlação uniforme em dois termos distintos: $\varepsilon_{XC}^{unif}[n(\mathbf{r})] = \varepsilon_X^{unif}[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_C^{unif}[n(\mathbf{r})]$. Uma prática comum é incorporar o termo de troca exato $\varepsilon_X^{unif}[n(\mathbf{r})]$ para um gás de elétrons livres, desenvolvido por Slater em 1951. Este termo é matematicamente expresso como:

$$\varepsilon_X^{unif}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (2.29)$$

onde $n(\mathbf{r})$ denota a densidade eletrônica média do sistema e r_s o raio de Wigner-Seitz, empregado para descrever a densidade do sistema, é definido como:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})} \right)^{1/3}. \quad (2.30)$$

O termo de correlação exato $\varepsilon_C^{unif}[n(\mathbf{r})]$ é influenciado pelas interações eletrônicas locais e não locais. Embora suas contribuições não tenham uma forma explícita, trabalhos significativos como os de Gell-Mann e Brueckner (1957) em altas densidades (GELL-MANN; BRUECKNER, 1957), Carr (1961) em baixas densidades (JR, 1961) e cálculos de Monte Carlo Quântico em densidades intermediárias realizados por Ceperley e Alder (1980) (CEPERLEY; ALDER, 1980) são relevantes para futuras interpolações de resultados a fim de obter uma expressão analítica. Entre esses trabalhos, destacam-se os estudos de Vosko, Wilk e Nusair (1980) (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980), Perdew e Zunger (1981) (PERDEW; ZUNGER, 1981), e Perdew e Wang (1992) (PERDEW; WANG, 1992). Na LDA, a correlação é tratada de forma local, dependendo exclusivamente da densidade eletrônica local. Embora isso seja suficiente para muitos sistemas, não é uma descrição completa das interações eletrônicas em sistemas densos, onde os efeitos de correlação de longo alcance desempenham um papel significativo. A LDA também apresenta limitações, especialmente em sistemas com interações de curto alcance, como as estruturas 2D TMDs. Nestas estruturas, as interações de van der Waals desempenham um papel crucial, e a LDA não as captura adequadamente devido à sua dependência exclusiva da densidade eletrônica local.

Apesar de suas limitações, a LDA permanece amplamente utilizada devido à sua simplicidade e eficiência computacional. Especificamente, em sistemas onde as interações de curto alcance não predominam, a LDA pode produzir resultados qualitativamente corretos e servir como uma ferramenta útil para compreender as propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais, incluindo os 2D TMDs. Contudo, em situações onde as interações de van der Waals têm um impacto significativo, tornam-se necessárias correções devido às interações de longo alcance para obter-se resultados mais precisos.

2.3.3.1.2 Aproximação Generalizada do Gradiente

A Aproximação Generalizada do Gradiente (GGA) (LANGRETH; MEHL, 1983; BECKE, 1988; PERDEW et al., 1992; PERDEW et al., 1993) é uma extensão da DFT que visa melhorar a descrição das propriedades eletrônicas dos sistemas em comparação com a abordagem mais simples da LDA. Na GGA, tanto a energia de troca e correlação quanto o potencial de troca e correlação são formulados de maneira a levar em consideração o gradiente da densidade eletrônica, além da própria densidade.

A energia de troca e correlação na GGA, denotada por E_{XC}^{GGA} , é expressa de forma geral como uma integral sobre a densidade eletrônica local $n(\mathbf{r})$ e seu gradiente $\nabla n(\mathbf{r})$:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.31)$$

onde f é uma função que incorpora a dependência da densidade e de seu gradiente. Essa dependência permite que a GGA capture melhor os efeitos de não localidade presentes em sistemas mais complexos.

O potencial de troca e correlação $\hat{V}_{XC}^{GGA}(\mathbf{r})$ é obtido aplicando o princípio variacional à energia de troca e correlação $E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})]$. De acordo com esse princípio, o potencial de troca e correlação é dado por:

$$\hat{V}_{XC}^{GGA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta f}{\delta n(\mathbf{r})} - \nabla \cdot \left(\frac{\delta f}{\delta(\nabla n(\mathbf{r}))} \right). \quad (2.32)$$

Essa expressão resulta da variação funcional da energia em relação à densidade eletrônica local e ao gradiente da densidade eletrônica. Ela fornece uma descrição mais precisa dos efeitos de troca e correlação nos sistemas, incorporando não apenas a densidade eletrônica local, mas também suas variações espaciais. Essa é uma melhoria significativa em relação à abordagem da LDA, que depende apenas da densidade eletrônica local para descrever os efeitos de troca e correlação.

Um dos funcionais da GGA mais amplamente reconhecidos e utilizados na literatura é o proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (1996), conhecido como PBE, em referência ao sobrenome de seus proponentes (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Esse funcional representa uma simplificação do funcional PW91, desenvolvido previamente por Perdew e Wang em 1991 (PERDEW; WANG, 1992), e oferece melhorias significativas ao satisfazer critérios energeticamente relevantes e apresentar uma derivação mais acessível (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

Na prática, o funcional de troca e correlação é frequentemente decomposto em suas contribuições de troca e correlação, tratadas separadamente. O funcional de troca PBE,

por exemplo, é expresso como:

$$E_x^{PBE}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{unif}[n(\mathbf{r})] F_x^{PBE}(s) d\mathbf{r}, \quad (2.33)$$

onde a função $F_x^{PBE}(s)$ é definida por:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}; \quad s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_F n(\mathbf{r})}; \quad \mu = \frac{\beta \pi^2}{3}, \quad (2.34)$$

com $\beta = 0,066725$ e $\kappa = 0,804$ (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). O vetor de onda de Fermi, k_F , é determinado pela relação $k_F = [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3}$. Por outro lado, o funcional de correlação PBE é representado por:

$$E_c^{PBE}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) [\varepsilon_c^{unif}[n(\mathbf{r})] + H_c^{PBE}(r_s, t)] d\mathbf{r}, \quad (2.35)$$

onde a função $H_c^{PBE}(r_s, t)$ é dada por:

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.36)$$

sendo

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}; \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{(e^{-\varepsilon_c^{unif}/\gamma} - 1)}; \quad t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_s n(\mathbf{r})}; \quad k_s = \sqrt{4k_F/\pi}. \quad (2.37)$$

Nas equações acima, $s(\mathbf{r})$ e $t(\mathbf{r})$ representam gradientes de densidade adimensionais, μ é o coeficiente de gradiente efetivo para o funcional de troca, e k_s é o número de onda de Thomas-Fermi. O termo H_c é dependente do gradiente da densidade e foi estabelecido em diferentes regimes de densidade. Para enfatizar a semilocalidade do funcional PBE, Perdew *et al.* propuseram um fator de intensificação, F_{xc} , sobre a troca local. Geralmente, F_{xc} incorpora contribuições de spin por meio da polarização de spin, ξ , e também do gradiente por meio da variável s , dependendo ainda do número de onda de Thomas-Fermi:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{unif}[n(\mathbf{r})] F_{xc}^{PBE}(r_s, \xi, s) d\mathbf{r}, \quad (2.38)$$

onde $\xi = (n_\uparrow - n_\downarrow)/n$. Aqui, n_\uparrow e n_\downarrow representam as densidades de polarização de spin para cima e para baixo, respectivamente. Assim, a aproximação da densidade local (LDA), ou a aproximação da densidade local de spin (LSDA), torna-se um caso particular dessa abordagem, com $F_{xc}(r_s, \xi, s) \rightarrow F_{xc}(r_s, \xi, 0)$. Para uma discussão mais aprofundada, ver Perdew *et al.* (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

A aplicação destes funcionais locais e semi-locais em sistemas de 2D TMDs, como o dissulfeto de molibdênio (MoS2) e o disseleneto de tungstênio (WSe2), é especialmente relevante. Para o cálculo de propriedades estruturais, a LDA pode oferecer resultados satisfatórios, enquanto para uma descrição mais precisa da estrutura de bandas, os funcionais semi-locais, como a GGA, são frequentemente preferidos. A escolha do funcional mais apropriado depende da natureza específica do sistema em análise e das propriedades específicas em questão. O desenvolvimento contínuo de novos funcionais permanece uma área ativa de pesquisa na teoria do funcional da densidade, visando aprimorar a descrição de sistemas eletrônicos complexos, incluindo os 2D TMDs.

2.3.3.2 Funcionais Híbridos

Determinar os *band gaps* de semicondutores e isolantes a partir das estruturas de bandas da DFT local e semi-local é desafiador, já que essas lacunas tendem a ser subestimadas. Observou-se que *band gaps* mais realistas podem ser alcançadas ao empregar funcionais híbridos (PERDEW et al., 2017). Esses funcionais de troca e correlação incluem uma fração do termo de troca exato de Hartree-Fock (HF), definido como (PARR; YANG, 1989):

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \int d^3r \int d^3r' \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}'), \quad (2.39)$$

onde as somas são realizadas sobre os orbitais KS ocupados. O funcional PBE0 (PERDEW; ERNZERHOF; BURKE, 1996) preserva o termo de correlação do PBE e mistura o termo de troca do PBE com o termo de troca de Hartree-Fock (HF) numa proporção de 3:1,

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_x^{HF} + \frac{3}{4} E_x^{PBE} + E_c^{PBE}. \quad (2.40)$$

Essa proporção de mistura (ou seja, 1/4 da troca exata e 3/4 da troca do funcional PBE) foi derivada utilizando a teoria da perturbação do teorema da conexão adiabática, com o objetivo de aprimorar os resultados para as energias de atomização de moléculas (PERDEW; ERNZERHOF; BURKE, 1996). Uma limitação significativa do funcional PBE0 reside no alto custo computacional associado ao cálculo computacional do termo de troca. Para superar esse obstáculo, foi observado que as contribuições de longo alcance do termo de troca do PBE e do HF são comparáveis e apresentam valores numéricos baixos (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003). Com base nisso, Heyd, Scuseria e Ernzerhof propuseram o funcional híbrido que separa as contribuições de curto e longo alcance denominado HSE06, onde o operador de Coulomb do termo de troca é segregado em curto alcance (SR, do inglês *short range*) e longo alcance (LR, do inglês *long range*), e apenas o termo de troca do PBE é utilizado para o LR. A separação dos termos de curto e longo alcance é feita com a seguinte expansão:

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}, \quad (2.41)$$

onde $\text{erf}(x)$ é a função erro,

$$\text{erf}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x}^x e^{-u^2} du, \quad (2.42)$$

que assume o valor 0 quando $x = 0$ e se aproxima de 1 quando $x \rightarrow \infty$, enquanto $\text{erfc}(x)$ representa a função erro complementar ($\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$). O primeiro termo da equação 2.41 representa o termo SR, enquanto o segundo termo representa o termo LR, onde ω é o parâmetro de separação de faixa. Conseqüentemente, o funcional de troca e correlação HSE06 é:

$$E_{xc}^{HSE06} = \frac{1}{4} E_{x,SR}^{HF} + \frac{3}{4} E_{x,SR}^{PBE} + E_{x,LR}^{PBE} + E_c^{PBE}. \quad (2.43)$$

Podemos observar facilmente que quando $\omega = 0$, o funcional PBE0 é recuperado, enquanto para $\omega \rightarrow \infty$, obtemos o funcional PBE. Testes realizados com diferentes valores de ω demonstraram que $\omega = 0.11 \text{ bohr}^{-1} = 0.206 \text{ \AA}^{-1}$ representa um equilíbrio adequado entre custo computacional (tempo e minimização de problemas de convergência) e precisão dos resultados para propriedades de átomos, moléculas e sólidos, incluindo potenciais de ionização, afinidades eletrônicas, comprimentos de ligação, parâmetros de rede e *band gaps* (KRUKAU *et al.*, 2006).

Uma vantagem fundamental do emprego do funcional HSE06 na descrição das estruturas dos 2D TMDs reside na sua capacidade de capturar de forma precisa os efeitos da correlação eletrônica em longo alcance e das interações de troca. Ao ser uma abordagem híbrida que combina a troca exata de Hartree-Fock (HF) com a troca da GGA, o HSE06 consegue superar as limitações dos funcionais semilocais, como o PBE, ao considerar as contribuições de curto e longo alcance de maneira mais precisa. Essa precisão é especialmente crucial para os 2D TMDs, que exibem propriedades eletrônicas e estruturais altamente influenciadas pelas interações de longo alcance. Conseqüentemente, ao utilizar o funcional HSE06, é possível obter uma descrição mais precisa das propriedades dos 2D TMDs, incluindo sua estrutura cristalina, propriedades eletrônicas e transições de fase, permitindo uma interpretação mais confiável dos resultados teóricos em comparação com abordagens puramente semilocalizadas.

2.3.4 Correções de van der Waals

Os funcionais de troca-correlação locais e semi-locais convencionais podem não oferecer uma descrição precisa da correlação eletrônica de longo alcance, que está associada às interações de dispersão de van der Waals (vdW). Como resultado, a força de ligação geralmente é subestimada em sistemas nos quais essas forças desempenham um papel significativo, como sólidos moleculares ou cristais com camadas fracamente ligadas, como é o caso dos 2D TMDs com múltiplas camadas (PEELAERS; WALLE, 2014; RÊGO *et al.*, 2015). Para contornar esse problema, foram desenvolvidos métodos para aprimorar a descrição das interações de dispersão de vdW nos cálculos de DFT. Em particular, uma classe de métodos parte do princípio de que essas interações não afetam diretamente a densidade eletrônica do estado fundamental de forma significativa, permitindo assim a adição de uma correção à energia total convergida da DFT sem alterar a densidade eletrônica,

$$E = E_{tot} + E_{vdW}. \quad (2.44)$$

Um dos métodos utilizados é o método D3, elaborado por Grimme *et al.* (GRIMME *et al.*, 2010a), em que a energia de dispersão é constituída por termos de interações entre dois e

três corpos para os átomos,

$$E_{vdW} = - \sum_{n=6,8,10} \left[\sum_{\alpha} \sum_{\beta < \alpha} s_n \frac{f_{a,n}(R_{\alpha\beta}) C_n^{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}^n} \right] - \sum_{\alpha} \sum_{\beta < \alpha} \sum_{\gamma < \beta} f_{a,3}(R_{\alpha\beta\gamma}) E^{\alpha\beta\gamma}, \quad (2.45)$$

Na equação, $R_{\alpha\beta}$ representa a distância entre os átomos α e β . No caso do termo de três corpos, $R_{\alpha\beta\gamma}$ é calculado como a média geométrica das distâncias entre $R_{\alpha\beta}$, $R_{\beta\gamma}$ e $R_{\gamma\alpha}$, enquanto o termo $E^{\alpha\beta\gamma}$ varia de acordo com as distâncias entre os átomos e os ângulos formados pelas linhas que os conectam.

Foi comprovado que adicionar os termos com $n > 8$ na correção D3 pode ocasionar instabilidades, sem trazer melhorias significativas na qualidade dos resultados para sistemas comuns (GRIMME et al., 2010a). Adicionalmente, a inclusão do termo de três corpos pode comprometer a precisão dos resultados de parâmetros de rede (RECKIEN et al., 2012). Por isso, na implementação utilizada neste contexto, apenas os termos de dois corpos com $n = 6$ e $n = 8$ são considerados. Além disso, as funções de amortecimento $f_{a,n}$ são empregadas para evitar divergências em comprimentos de ligação pequenos, e são definidas como:

$$f_{a,n}(R_{\alpha\beta}) = \frac{1}{1 + 6(R_{\alpha\beta}/(s_{r,n} R_0^{\alpha\beta}))^{-\mu_n}}, \quad (2.46)$$

onde os parâmetros $R_0^{\alpha\beta}$ são fixados para cada par de átomos entre H e Pu, enquanto os valores de $s_{r,8}$, μ_6 e μ_8 permanecem constantes (GRIMME et al., 2010a). Já os parâmetros $s_{r,6}$, s_6 e s_8 são ajustados conforme o funcional de troca-correlação utilizado (GRIMME et al., 2010a). Os coeficientes $C_n^{\alpha\beta}$, que influenciam na intensidade das interações, são determinados tanto pela identidade química dos átomos quanto pelo ambiente químico presente no material em análise. Diversos valores de referência para os coeficientes C_6 de cada espécie química foram obtidos para diferentes moléculas de hidretos. Em seguida, o ambiente químico é considerado através de análises geométricas, pois os coeficientes $C_n^{\alpha\beta}$ são derivados a partir de uma média ponderada desses valores de referência, com os pesos proporcionais à semelhança entre os números de coordenação efetivos dos átomos nas moléculas de referência e no sistema em análise (GRIMME et al., 2010a).

Essas correções de dispersão do PBE+D3 oferecem vantagens especialmente significativas ao calcular propriedades de sistemas com múltiplas camadas, como os 2D TMDs, nos quais as interações entre as camadas desempenham um papel crucial. Em 2D TMDs com mais de uma camada, as forças de dispersão podem exercer um impacto substancial nas propriedades estruturais e eletrônicas, afetando a estabilidade da estrutura e as propriedades de transporte.

Portanto, a aplicação do funcional PBE+D3 é particularmente benéfica para modelar com precisão as interações entre camadas nos 2D TMDs, resultando em estimativas mais precisas para propriedades como energia de ligação, distâncias interatômicas e bandas

de energia. Isso, por sua vez, melhora a acurácia dos cálculos teóricos em comparação com a utilização exclusiva do funcional PBE.

2.3.5 Correção do Acoplamento Spin-Órbita

A correção do acoplamento spin-órbita (SOC, do inglês *Spin-Orbit Coupling*) desempenha um papel fundamental na caracterização das propriedades eletrônicas de materiais com forte interação entre o spin dos elétrons e o momento angular orbital, como os 2D TMDs. Nas implementações atuais da DFT, essa correção é integrada ao Hamiltoniano efetivo do sistema através de um termo suplementar que descreve a interação entre os operadores de spin \mathbf{S} e o momento angular orbital \mathbf{L} . Matematicamente, esse termo SOC no Hamiltoniano é expresso como (STEINER et al., 2016):

$$H_{SOC} = \xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (2.47)$$

onde ξ é o coeficiente de acoplamento spin-órbita. Para incorporar essa correção na DFT, adiciona-se um termo de potencial de SOC, o V_{SOC} , ao potencial efetivo de Kohn-Sham, dado por:

$$V_{SOC} = \frac{\xi}{2} \frac{1}{r^3} \frac{dV_{ext}}{dr} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}), \quad (2.48)$$

onde V_{ext} é o potencial externo efetivo e r é a distância radial do elétron ao núcleo.

Os 2D TMDs frequentemente exibem estruturas de banda complexas, com bandas de valência e de condução próximas no espaço de momento, o que pode resultar em efeitos significativos do SOC, como a abertura de *band gaps* indiretos. Essa correção contribui para capturar esses efeitos de forma mais precisa.

2.4 Sistemas Periódicos e Conjuntos de Base

As funções de base são empregadas no cálculo das estruturas 2D TMDs para representar os orbitais eletrônicos de maneira matemática. Elas oferecem uma forma eficaz de descrever os estados eletrônicos dentro do material, permitindo uma análise detalhada das interações entre elétrons e átomos na estrutura. A escolha das funções de base é feita de modo a atender às condições específicas do sistema, garantindo uma descrição precisa das propriedades estruturais e eletrônicas dos TMDs bidimensionais.

Durante a solução das equações de KS, os orbitais $\psi_{k\sigma}$ são expressos em termos de um conjunto de funções matemáticas de uma única partícula, denominadas funções de base. A escolha dessas funções não é arbitrária; elas devem ser bem-comportadas e satisfazer as condições de contorno do sistema em estudo. Um cristal ideal é um sistema constituído por um arranjo de pontos que se repete infinitamente no espaço de maneira periódica, formando o que é conhecido como uma rede cristalina, a qual está associada

a um conjunto de átomos chamado de base. A rede cristalina tridimensional pode ser descrita por três vetores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , de modo que o ambiente atômico do cristal no ponto \mathbf{r} seja essencialmente o mesmo no ponto \mathbf{r}' transladado por um múltiplo dos vetores \mathbf{a} :

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3, \quad (2.49)$$

onde os inteiros u_1 , u_2 e u_3 são inteiros positivos ou negativos arbitrários, e \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 representam os vetores primitivos da rede de Bravais, onde um vetor de translação genérico da rede de Bravais \mathbf{T} é expresso como $\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$. Esses vetores primitivos \mathbf{a}_j formam um paralelepípedo, delineando a menor unidade de volume conhecida como célula primitiva.

Dentro de sistemas periódicos, o potencial efetivo precisa obedecer à mesma periodicidade que a rede cristalina. Nesse contexto, o teorema de Bloch pode ser aplicado ao formalismo de Kohn-Sham, assumindo que as funções de onda são ondas de Bloch, representadas por $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Aqui, \mathbf{k} refere-se aos vetores associados ao momento do cristal, enquanto que a função de Bloch $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ mantém a mesma periodicidade da estrutura atômica do sistema, ou seja, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$ (KITTEL, 2005).

Pela natureza periódica desses sistemas, podemos utilizar a análise de Fourier para expandir qualquer função que siga a mesma periodicidade do cristal em séries de Fourier. Assim, para uma função tridimensional e periódica, é necessário encontrar um conjunto de vetores \mathbf{G} de tal forma que:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.50)$$

onde Ω_0 representa o volume da célula primitiva e \mathbf{G} representa um vetor de onda no espaço de Fourier, também conhecido como espaço recíproco. Nesta equação, os pontos no espaço recíproco devem respeitar a periodicidade do cristal. Portanto, $f(\mathbf{r})$ permanece invariante sob todas as translações do cristal, ou seja, qualquer propriedade física do cristal que compartilhe a periodicidade da rede é invariante sob \mathbf{T} .

Para determinar o conjunto de vetores \mathbf{G} permitidos, expressos como $\mathbf{G} = v_1\mathbf{b}_1 + v_2\mathbf{b}_2 + v_3\mathbf{b}_3$, os vetores \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 do espaço recíproco são construídos pelas seguintes relações:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}; \quad (2.51)$$

onde os vetores \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 denotam os vetores primitivos do espaço recíproco, enquanto v_1 , v_2 e v_3 são números inteiros. Cada vetor determinado pela relação 2.51 é perpendicular a dois vetores primitivos da rede cristalina, seguindo a seguinte condição:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.52)$$

onde δ_{ij} é a delta de Kronecker, assumindo o valor 1 se $i = j$ e 0 caso contrário. Os vetores \mathbf{k} associados ao momento do cristal também estão contidos no espaço recíproco. Assim como no espaço real, é possível definir uma célula primitiva mínima para o espaço de Fourier usando a construção de Wigner-Seitz, conhecida como a primeira zona de Brillouin.

2.4.1 Método de Ondas Planas

Considerando as propriedades dos sistemas periódicos, foi estabelecido que os orbitais KS devem exibir a mesma periodicidade da rede cristalina, conforme o segundo teorema de Bloch (KITTEL, 2005), o que é expresso pela dependência em $u(\mathbf{r})$. Assim, é possível aplicar a análise de Fourier para expandir essas funções periódicas, $u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$, em ondas planas, conforme a seguinte relação:

$$u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.53)$$

considerando que a soma é realizada sobre todos os vetores \mathbf{G} da rede recíproca, os orbitais KS podem ser expressos como:

$$\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.54)$$

nesta expressão, os coeficientes $c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k})$ são dependentes tanto dos vetores da rede recíproca quanto do momento, enquanto Ω representa o volume da célula unitária. Assim, as ondas planas emergem como um conjunto completo e ortogonal de funções de base para sistemas periódicos.

No formalismo das ondas de Bloch, resolver o problema de autovalores da equação de KS implica determinar os coeficientes $c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k})$ que minimizam a energia total do sistema. Além disso, as soluções do problema eletrônico podem ser completamente descritas pelo seu comportamento dentro de uma única zona de Brillouin. Isso significa que o Hamiltoniano se torna um problema de autovalor restrito à primeira zona de Brillouin, resultando em um conjunto infinito de soluções ψ_i com autovalores discretamente espaçados, formando bandas. Essas bandas surgem da superposição das funções de onda associadas a cada átomo no sólido, e são separadas por *band gaps*. Sob essas condições, os níveis de energia das bandas variam continuamente com \mathbf{k} , com os autovalores de energia podendo ser expressos como $\epsilon_n(\mathbf{k})$ (ASHCROFT; MERMIN, 2022).

As propriedades físicas de um sistema periódico, como a densidade eletrônica, a densidade de estados e a energia total, são obtidas somando-se sobre todos os orbitais KS ocupados e integrando esses estados sobre a primeira zona de Brillouin. Dado que as funções de onda em pontos próximos \mathbf{k} serão quase idênticas, é possível aproximar essa integração sobre a primeira zona de Brillouin por uma soma ponderada sobre um conjunto finito de pontos \mathbf{k} , representada por $\int_{BZ} d\mathbf{k} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}$. Aqui, $\omega_{\mathbf{k}}$ é o peso atribuído a cada ponto de

integração, e a soma total dos pesos deve ser igual a 1. Na prática, o número de pontos \mathbf{k} torna-se um novo parâmetro computacional, que influencia diretamente na qualidade da amostragem do espaço recíproco e, portanto, na precisão dos resultados computacionais. Diversos métodos de amostragem podem ser encontrados na literatura para otimizar essa escolha (BALDERESCHI, 1973; CHADI; COHEN, 1973; MONKHORST; PACK, 1976; EVARESTOV; SMIRNOV, 1983).

Idealmente, considera-se que os orbitais KS são expandidos em termos de um número infinito de vetores \mathbf{G} , o que resultaria em uma determinação de um número infinito de coeficientes para cada orbital, algo computacionalmente inviável. No entanto, o potencial efetivo $v_{ef}(\mathbf{G})$ do formalismo KS converge rapidamente conforme o módulo dos vetores \mathbf{G} aumenta, uma vez que os coeficientes relacionados aos vetores \mathbf{G} de menor magnitude são os mais significativos. Assim, é possível truncar o número de ondas planas na expansão, de modo que, para cada ponto \mathbf{k} , apenas os vetores de onda com energia cinética inferior a uma energia de corte E_c ³ são considerados. A relação entre a energia de corte e os vetores \mathbf{G} é expressa por:

$$E_c \geq \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (2.55)$$

É importante observar que, ao truncar a base, introduz-se um erro nos cálculos devido à incompletude da base. Espera-se que esse erro diminua rapidamente à medida que a energia de corte aumenta, pois um conjunto mais abrangente de funções de base é considerado.

Apesar da simplicidade matemática das ondas planas, que permite resolver suas integrais de forma analítica com facilidade, sua eficácia pode ser limitada ao lidar com funções de onda complexas que oscilam rapidamente, como as dos estados de caroço dos átomos. Descrever com precisão esses estados exigiria um nível de detalhamento computacionalmente proibitivo, já que seria necessário um número excepcionalmente grande de termos na expansão em ondas planas. A seguir, serão discutidas algumas estratégias computacionais destinadas a superar essas limitações e permitir o uso eficiente de ondas planas no contexto dos sistemas periódicos dentro do formalismo de KS.

2.5 Método dos Projetores de Onda Aumentada

Como mencionado anteriormente, a energia cinética dos elétrons aumenta consideravelmente nas regiões próximas ao núcleo, resultando em funções de onda com rápidas oscilações. Por outro lado, nas regiões onde ocorrem as ligações químicas, as funções de onda são mais suaves e podem ser descritas eficientemente por ondas planas. Com base nessas observações, Hans Hellmann propôs em 1934 a aproximação do pseudopotencial

³ E_c corresponde a variável ENCUT, presente no arquivo INCAR, e este por sua vez, é um dos arquivos de entrada do VASP.

(PP) (SCHWERDTFEGER, 2011), na qual os elétrons do núcleo são tratados usando um potencial efetivo, enquanto apenas os elétrons da camada de valência são incluídos nas equações auto-consistentes de Kohn-Sham. A manipulação de um parâmetro chamado raio de corte, r_c , é usada para adicionar ou remover elétrons da região de valência. Infelizmente, embora o método PP ofereça ganhos de desempenho, isso ocorre à custa da perda de informações sobre a estrutura nodal da parte radial das funções de onda na região do núcleo.

Em 1937 (SLATER, 1937), foi proposta outra abordagem denominada Método de Ondas Planas Aumentadas (Augmented Plane Waves, APW), que divide e trata separadamente as regiões próximas aos núcleos atômicos (região atômica) e as regiões de ligação química (região intersticial). No método APW, a região atômica é definida por esferas centradas nos átomos, conhecidas como esferas de aumento. Estas são descritas por um conjunto de ondas parciais formadas pela combinação de funções atômicas e harmônicos esféricos. Fora das esferas de aumento, na região intersticial, são usadas funções base chamadas de funções envelope, as quais são apropriadas para descrever a ligação entre os átomos, como as ondas planas. Assim, as soluções parciais de cada região são combinadas na interface atômica—intersticial, que corresponde às regiões nos contornos das esferas.

Em 1994, Blöchl desenvolveu o método dos projetores de onda aumentada (PAW) (BLÖCHL, 1994), visando descrever adequadamente o comportamento das funções de onda tanto nas regiões próximas quanto distantes dos núcleos. O PAW combina as vantagens dos métodos PP e APW. Nesse método, são utilizadas funções de onda auxiliares suaves que conseguem representar corretamente a estrutura nodal e a região de valência da função de onda real de todos os elétrons, tornando-o uma abordagem all electron (AE).

Da mesma forma que no método APW, o espaço é dividido em esferas centradas nos átomos e regiões intersticiais. No método PAW a função de onda, representada por $|\psi_n\rangle$, é expressa como uma transformação linear $\hat{\tau}$ aplicada a uma pseudofunção de onda, denotada por $|\tilde{\psi}_n\rangle$, conforme a equação ⁴:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_a \sum_i \left(|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle \right) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (2.56)$$

onde o índice a refere-se a um átomo específico, já que os projetores podem variar de átomo para átomo. As três quantidades que determinam a transformação são: (i) as funções de onda parciais AE ($|\phi_i^a\rangle$), as quais são soluções da equação radial de Schrödinger para átomos isolados e são ortogonais ao estado de caroço; (ii) uma pseudo-função de onda parcial ($|\tilde{\phi}_i^a\rangle$), que coincide com a função de onda parcial AE correspondente fora da região de aumento para cada função de onda parcial AE; (iii) uma função projetora ($|\tilde{p}_i^a\rangle$) para cada pseudo-função de onda parcial localizada dentro da região de aumento, a qual segue

⁴ As equações do método PAW são formuladas usando a notação bra-ket.

a relação:

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle = \delta_{i,j}, \quad |\mathbf{r} - \mathbf{R}^a| < r_c^a. \quad (2.57)$$

A condição $|\mathbf{r} - \mathbf{R}^a| < r_c^a$ identifica a região de aumento na qual o operador $\hat{\tau}^a$ é aplicado. Em termos simples, a transformação linear apenas afeta a função de onda em regiões próximas ao núcleo, dentro de um volume definido por um raio de corte, r_c^a . Dessa forma, o operador de transformação pode ser expresso como:

$$\hat{\tau} = 1 + \sum_i \left(|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle \right) \langle \tilde{p}_i^a|. \quad (2.58)$$

Em termos gerais, o método PAW é aplicado sob a aproximação do *frozen core*, na qual os estados de caroço ocupam naturalmente as regiões dentro das esferas de aumento. Nesse contexto, eles não sofrem alterações decorrentes das mudanças ambientais e são considerados "congelados". Da mesma forma, os estados de caroço podem ser definidos por:

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle, \quad (2.59)$$

onde i corresponde a diferentes estados de caroço. A ortogonalização dos estados de valência em relação aos estados de caroço garante que as energias dos estados de valência estejam dentro do intervalo de energia apropriado. A eficácia relativa dessa abordagem se deve ao fato de que os orbitais atômicos mais internos são pouco influenciados pelo ambiente químico durante a formação das ligações químicas no sistema. Assim, mudanças nos orbitais de caroço têm uma influência menor na determinação das propriedades químicas, permitindo que os esforços computacionais se concentrem na descrição mais precisa da região intersticial.

O VASP aproveita conjuntos de funções de onda PAW previamente geradas, que são armazenadas em arquivos chamados PotCAR (arquivo de pseudopotencial e funções de onda PAW). Esses PotCARs contêm informações detalhadas sobre as funções de onda pseudo atômicas, as quais são usadas para representar os elétrons dos núcleos de maneira simplificada e eficiente. As funções de onda PAW são empregadas para descrever os estados de caroço dos átomos, enquanto as funções de onda de valência são representadas por ondas planas.

Durante a execução de um cálculo no VASP, o programa utiliza essas funções de onda PAW para expandir as funções de onda eletrônicas dos átomos, permitindo uma descrição precisa da estrutura eletrônica dos sistemas em análise. Isso engloba a interação entre os elétrons dos átomos e a contribuição das funções de onda de valência para as propriedades eletrônicas do material. A tabela A.1 apresenta os projetores PAW utilizados neste trabalho.

3 Resultados

3.1 Detalhes Computacionais

3.1.1 Cálculos de Energia Total

Todos os nossos resultados foram gerados com simulações *ab initio* baseadas na DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964) conforme implementado no Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP) (KRESSE; HAFNER, 1993; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). As equações de Kohn-Sham (KS) (KOHN; SHAM, 1965) empregam o método do Projetor de Onda Aumentada (PAW) (BLÖCHL, 1994; KRESSE; JOUBERT, 1999) para fornecer resultados a um baixo custo computacional, uma vez que este método resolve explicitamente elétrons de valência sob interações com elétrons de núcleo congelado usando técnicas de projetor (HAFNER, 2008). O Apêndice A identifica o projetor PAW selecionado para cada espécie atômica. As otimizações geométricas e propriedades energéticas adotam a Aproximação Generalizada de Gradiente (GGA) com a parametrização proposta por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) para o funcional de energia de troca e correlação (E_{xc}); incluindo a correção D3 van der Waals (vdW) nas energias totais e forças atômicas proposta por Grimme et al. (GRIMME et al., 2010b), que fornece uma descrição precisa das propriedades estruturais e energéticas de sistemas em camadas (PEELAERS; WALLE, 2014; BUČKO et al., 2010; BESSE; SABINO; DA SILVA, 2016). Este trabalho denominou esta combinação de abordagens como GGA-PBE+D3. No entanto, devido à conhecida subestimativa do *band gap* (LI et al., 2013) resultante de erros de autointeração inerentes ao GGA-PBE+D3, também calculamos os valores do *band gap* com o HSE06 E_{xc} (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003) com as estruturas congeladas obtidas nas simulações GGA-PBE+D3. Além disso, como átomos pesados introduzem efeitos relativísticos na estrutura eletrônica dos elétrons de valência, também avaliamos *band gaps* com a inclusão adicional de efeitos do acoplamento Spin-Órbita (SOC) na abordagem de segunda ordem (STEINER et al., 2016). Além disso, como alguns sistemas não são centro-simétricos, ocorrem espontaneamente dipolos de polarização intrínseca (FERREIRA et al., 2021). Assim, todos os resultados relatados nesta tese incluem correção dipolo (MAKOV; PAYNE, 1995; NEUGEBAUER; SCHEFFLER, 1992).

Nossas otimizações geométricas com condições de contorno periódicas alteram as posições atômicas e os vetores de rede com o algoritmo de gradiente conjugado (BUCKO; HAFNER; ANGYAN, 2005), garantindo que as forças em cada átomo se tornem menores que $0,010 \text{ eV}/\text{Å}$. Esta otimização do parâmetro de rede minimiza o tensor de estresse e

requer um grande valor para a energia de corte (690 eV) para superar os efeitos de tensão de Pulay residual originados da incompletude do conjunto de base de onda plana (FAN et al., 2016). No entanto, uma energia de corte mais baixa (490 eV) é suficiente para avaliar propriedades energéticas e eletrônicas precisas. Além disso, uma camada de vácuo de pelo menos 15 Å evita interações indesejáveis entre as imagens periódicas dos sistemas em camadas. A amostragem do espaço recíproco define a \mathbf{k} -mesh $N_{kx} \times N_{ky} \times N_{kz}$ com geração automática usando um comprimento de $R_{\mathbf{k}} = 40 \text{ \AA}^{-1}$. Forçamos o uso de $N_{kz} = 1$ para todos os materiais em camadas, uma vez que não há dispersão em direções perpendiculares à superfície. O apêndice A especifica o \mathbf{k} -mesh específico para cada sistema. Finalmente, um critério de energia de $1 \times 10^{-6} \text{ eV}$ encerra o ciclo de campo autoconsistente KS.

3.1.2 Geometrias Iniciais

Os materiais de poucas camadas investigados aqui foram previamente estudados por nosso grupo de pesquisa em suas formas *bulk* e monocamada (BESSE; LIMA; SILVA, 2019), onde foram demonstradas propriedades promissoras para aplicações em eletrônica e dispositivos de conversão de energia. Consideramos 17 composições representadas pela fórmula química MQ_2 , onde $M = \text{Fe, Ni, Ru, Pd, Os e Pt}$; e $Q = \text{S, Se e Te}$. Cada material é simulado em sua estrutura cristalina em camadas de menor energia, e para essas composições existem quatro possibilidades: 1T, 1T', Calaverite e PdS₂-type, conforme mostrado na Figura 3.1.

3.1.2.1 Descrição da Estrutura Cristalina

(1) A estrutura 1T ocorre para NiS₂, NiSe₂, PdSe₂ e PtTe₂ (CHHOWALLA et al., 2013). Possui uma célula unitária hexagonal pertencente ao grupo espacial $P3m1$ e é formada por átomos de metais de transição octaedricamente coordenados a seis calcogênios. (2) A estrutura cristalina 1T' é observada para os compostos FeS₂, FeSe₂, FeTe₂, RuS₂, RuSe₂, RuTe₂, OsS₂, OsSe₂ e OsTe₂ (BESSE et al., 2018; GRØNVOLD; RØST, 1957) e possui uma célula unitária ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pnm2_1$. Esta estrutura pode ser construída através de uma supercélula monocamada 2×1 1T com a adição de dimerizações de fileiras do átomo metálico. (3) A estrutura Calaverite ocorre para os compostos PdTe₂, PtS₂ e PtSe₂ (REITHMAYER et al., 1993) e tem uma célula unitária monoclinica de base centrada pertencente ao grupo espacial $C12/m1$. É uma estrutura 1T distorcida. (4) A estrutura PdS₂-type é adotada exclusivamente para PdS₂ (GRØNVOLD; RØST, 1957) e possui uma célula unitária tetragonal no grupo espacial

¹ A geração automática de um \mathbf{k} -mesh dado por $N_{kx} \times N_{ky} \times N_{kz}$ a partir de um comprimento $R_{\mathbf{k}}$ segue a expressão: $N_{ki} = \text{int}(\max(1, R_{\mathbf{k}}|\mathbf{b}_i| + 0.5))$, onde as funções $\text{int}()$ e $\max()$ retornam o próximo número inteiro e os valores máximos de seus argumentos, respectivamente. Além disso, \mathbf{b}_i é o vetor de rede recíproca na direção $i = x, y$ ou z .

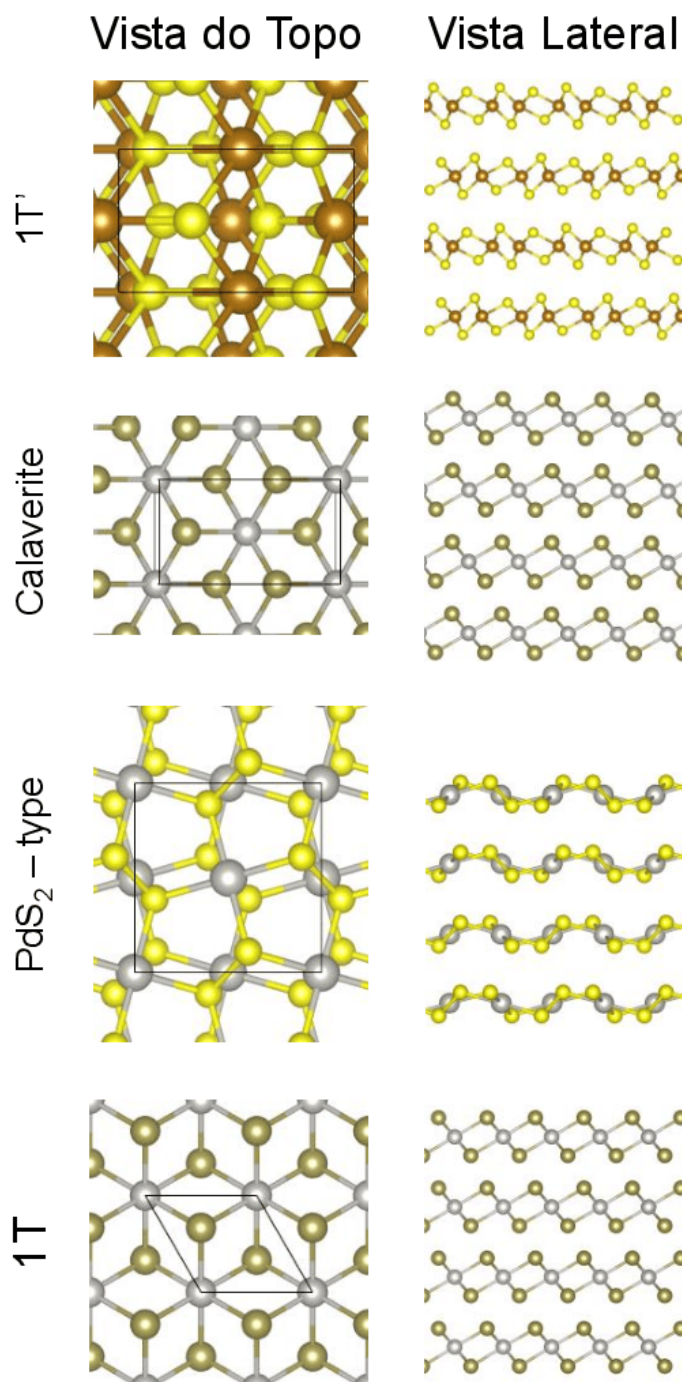


Figura 3.1 – Representação bola e bastão de estruturas cristalinas: fases 1T', PdS₂-type, calaverite e 1T exemplificadas para FeS₂, PdS₂, PdTe₂ e PtTe₂, respectivamente. Os painéis esquerdos mostram visões superiores com células unitárias delineadas como linhas sólidas, enquanto o lado direito mostra visões laterais de estruturas com quatro camadas ($n = 4$). Nossa investigação abrange materiais da forma MQ_2 , onde M (por exemplo, Fe, Ni, Os, Pd, Pt, Ru) e Q (por exemplo, S, Se, Te) variam, cobrindo as camadas $1 < n < 6$.

Pbca. Esta estrutura possui uma ligação $Q-Q$ e quatro ligações $M-Q$ formando anéis pentagonais que constituem camadas enrugadas.

Este trabalho tem como objetivo principal investigar poucas camadas desses TMDs em camadas. Para construir as geometrias iniciais para os sistemas de poucas camadas, primeiro realizamos otimizações geométricas para os *bulks* de cristais de van der Waals. Em seguida, os utilizamos para construir sistemas de poucas camadas com n camadas, onde $1 \leq n \leq 6$, através da simples replicação dos sistemas na direção z seguida da criação de uma camada de vácuo aumentando o vetor de rede perpendicular às monocamadas.

3.1.3 Análises

Este trabalho explora 119 sistemas, incluindo *bulks*, monocamadas e poucas camadas. A estratégia empregada garante a sistematização das avaliações das propriedades e a otimização dos custos computacionais. Esta seção fornece detalhes técnicos da simulação, permitindo a reprodutibilidade dos resultados apresentados. Além disso, o Apêndice A inclui detalhes adicionais de simulação e dados técnicos.

3.1.3.1 Energia de esfoliação

A quantificação da energia necessária para dividir os sistemas em monocamadas isoladas é dada pela energia de esfoliação, E_{exf} :

$$E_{exf} = \frac{E_{tot}^n - \sum_{i=1}^n E_{tot,frozen}^{i,n}}{A \cdot N_{interfaces}}, \quad (3.1)$$

onde, E_{tot}^n é a energia total para o sistema alvo contendo n camadas, $E_{tot,frozen}^{i,n}$ é a energia total para a i -ésima camada isolada das demais e mantida congelada como no sistema alvo, A é a área da célula unitária, e $N_{interfaces}$ é o número de interfaces entre monocamadas no sistema alvo, sendo $n - 1$ para poucas camadas e n para cristais de van der Waals. E_{exf} calculado com monocamadas congeladas se aproxima da energia de adsorção E_{ads} , que é calculada com geometrias otimizadas de monocamadas. Assim, optamos por apresentar neste capítulo apenas valores para E_{exf} devido ao menor custo computacional e à possibilidade de comparação com outros resultados relatados (BESSE; LIMA; SILVA, 2019; REGIS; Da Silva; LIMA, 2024).

3.1.3.2 Correções de Dipolo e Simetria de Inversão Pontual

Apesar de investigar poucas camadas compreendendo folhas empilhadas com composições químicas e fases cristalinas equivalentes, algumas delas carecem de simetria de inversão pontual (PIS) devido a uma combinação de padrão de empilhamento e grupo espacial interno, que gera transferências de carga assimétricas entre as camadas causadas por interações peculiares entre camadas. Conseqüentemente, surge um campo elétrico de polarização, resultando em diferentes propriedades físicas para as superfícies de cada lado da placa, como a função trabalho. É importante ressaltar que, diferentemente dos materiais

Janus 2D (RIIS-JENSEN; PANDEY; THYGESEN, 2018), que possuem campos elétricos de polarização induzidos por composições de superfície, os campos elétricos internos dos TMDs de poucas camadas surgem exclusivamente de características de simetria. Além disso, a característica de longo alcance do campo elétrico de polarização adiciona interações espúrias entre as imagens periódicas, gerando erros na obtenção de propriedades estruturais e eletrônicas, como parâmetros de rede e *band gaps* (FERREIRA et al., 2021). Assim, a adição de correções de dipolo, que consiste na inclusão de um campo elétrico externo em todos os cálculos, resolveu este problema (GRIMME et al., 2010b; BASTOS et al., 2019). Entre os sistemas investigados, FeS₂, FeSe₂, FeTe₂, OsS₂, OsSe₂, OsTe₂, PdS₂ (2, 4 e 6 camadas), RuS₂, RuSe₂ e RuTe₂ não possuem PIS.

3.1.3.3 Correções de *Band Gap*

Os bem conhecidos erros de autointeração inerentes ao E_{xc} semi-local (como o GGA-PBE adotado neste trabalho) resultam em subestimativas do *band gap* superadas neste trabalho avaliando a estrutura eletrônica com E_{xc} não-local. Além disso, a presença de átomos pesados (como Os e Pt) requer a inclusão do SOC. Assim, adicionamos duas correções adicionais ao valor do *band gap*: (i) E_{xc} HSE06 híbrido; (ii) correções de autointeração no âmbito da abordagem do operador tesoura (DANELON et al., 2024).

Determinamos os operadores tesoura para E_{xc} híbrido (χ^{HSE06}) e SOC (χ^{SOC}) por: (i) $\chi^{HSE06} = E_g^{HSE06} - E_g^{PBE+D3}$ e (ii) $\chi^{SOC} = E_g^{PBE+D3} - E_g^{PBE+D3+SOC}$, enquanto E_g^{HSE06} , E_g^{PBE+D3} e $E_g^{PBE+D3+SOC}$ representam *band gaps* avaliados dentro das abordagens HSE06, PBE+D3 e PBE+D3+SOC, respectivamente. Ou seja, χ^{HSE06} é o aumento do *band gap* devido às correções de autointeração, enquanto χ^{SOC} são as reduções do *band gap* devido aos efeitos do SOC. Otimizamos ainda mais o uso de recursos computacionais para esses cálculos, considerando apenas os pontos \mathbf{k} VBM e CBM dos cálculos PBE+D3 (não toda a estrutura da banda eletrônica) para avaliar as correções do *band gap* χ^{HSE06} e χ^{SOC} , e espalhando o \mathbf{k} -mesh para amostrar o espaço recíproco com o uso de $R_{\mathbf{k}} = 20 \text{ \AA}$ e avaliando esses *band gaps*.

3.1.3.4 Funções Trabalho e *Band Offsets*

A energia mínima necessária para remover um elétron de uma superfície, ou seja, a função trabalho, foi determinada como a diferença de energia entre o platô do potencial de Hartree na região de vácuo adjacente a uma determinada superfície e a energia de Fermi, que é igual ao valor VBM em 0 K (DIAS et al., 2022; REGIS; Da Silva; LIMA, 2024). No entanto, os campos elétricos de polarização decorrentes da falta de PIS resultam em diferentes platôs para o potencial de Hartree na região de vácuo para cada lado da superfície e, portanto, em dois valores de função trabalho denominados aqui como Φ^+ e Φ^- , um para cada lado da superfície da placa. Os símbolos + e - referem-se a valores

maiores e menores, respectivamente. O potencial de ionização foi avaliado a partir da função trabalho mais o valor do *band gap*. Quanto ao uso de E_{xc} para essas simulações, determinamos o potencial de Hartree, o valor do *band gap* e o VBM dentro do E_{xc} HSE06; no entanto, corrigimos ainda mais as duas últimas quantidades adicionando a elas um deslocamento devido ao SOC determinado a partir de uma comparação entre as posições de energia das bordas da banda para simulações PBE+D3 e PBE+D3+SOC.

3.2 Testes Computacionais: Papel das Correções de Dipolo

Quando há uma quebra da PIS em um material em camadas, isso implica que a distribuição de carga não deve ser simétrica em relação às camadas. Isto pode resultar na criação de uma polarização de carga perpendicular à superfície, ou seja, uma densidade superficial de dipolos elétricos. Nesse contexto, as correções de dipolo tornam-se cruciais para avaliar as propriedades de materiais 2D, como os 2D TMDs, pois auxiliam na correção de erros numéricos e melhoram a precisão dos resultados obtidos por métodos computacionais. Esta correção adiciona um campo elétrico oposto ao de polarização para quebrar o comportamento de longo alcance das interações eletrostáticas. Vale ressaltar que em materiais que mantêm a PIS, esse efeito de polarização não é significativo e, portanto, a correção de dipolo não precisa ser considerada nos cálculos.

3.2.1 Propriedades Estruturais e Energéticas

Esta seção apresenta mais detalhes para determinar o papel da correção de dipolo nas propriedades estruturais e energéticas, comparando os resultados obtidos de 2D TMDs otimizados de poucas camadas realizados com correções de dipolo e sem elas. Esses efeitos nas propriedades estruturais foram avaliados através dos parâmetros de rede a_0 e b_0 , distâncias entre camadas $d_{\text{intercamada}}$ e espessura da camada, todos eles em Å. Além disso, esses efeitos nas propriedades energéticas foram avaliados através de dois parâmetros, a saber, E_{B1} e E_{B2} , dados por:

$$E_{B1} = \frac{E_{\text{monocamada}} - \frac{E_{\text{poucas camadas}}}{N_{\text{poucas camadas}}}}{A_{\text{poucas camadas}}} \quad (3.2)$$

e

$$E_{B2} = \frac{E_{\text{poucas camadas}} - E_{\text{bulk}} \cdot \frac{N_{\text{poucas camadas}}}{N_{\text{bulk}}}}{A_{\text{poucas camadas}}}. \quad (3.3)$$

E_{B1} corresponde à energia de adsorção, ou seja, a energia total necessária para dividir todas as camadas em camadas únicas; enquanto E_{B2} corresponde à energia total necessária para remover poucas camadas contendo n camadas do *bulk* do cristal de van der Waals. Na expressão acima, $E_{\text{monocamada}}$ representa a energia total para a camada única otimizada, E_{bulk} representa a energia total para o *bulk* do cristal de van der Waals, N_{bulk} é o número

de camadas para o *bulk* do cristal de van der Waals, $N_{\text{poucas camadas}}$ é o número de camadas para os sistemas de poucas camadas, e $A_{\text{poucas camadas}}$ é a área da célula unitária para os sistemas de poucas camadas.

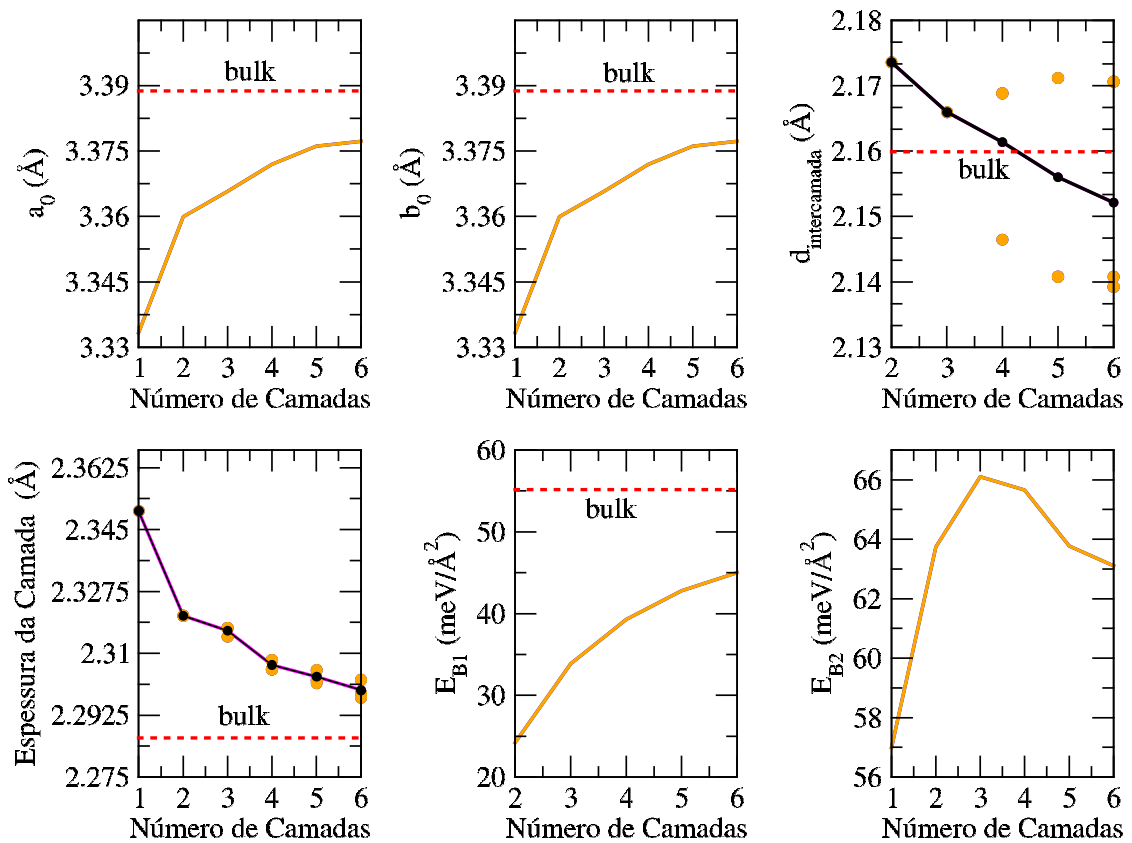


Figura 3.2 – Propriedades estruturais e energéticas de para o NiS₂ de poucas camadas com correção dipolo (cores laranja e preta) e sem ela (cores azul e magenta) são mostradas. As linhas pontilhadas vermelhas representam os valores do *bulk*, servindo como referência. Os painéis apresentam parâmetros de rede plana a_0 e b_0 , distâncias intercamadas $d_{\text{interlayer}}$, espessura da camada e as duas energias de ligação investigadas E_{B1} e E_{B2} .

A partir das Figuras 3.2 e 3.3, é possível concluir que o NiS₂ apresenta boa concordância para cálculos com e sem correções dipolo. No entanto, o RuS₂ com $n = 5$ e 6, mostra discordâncias entre as propriedades geométricas e energéticas em cálculos com e sem correções dipolo.

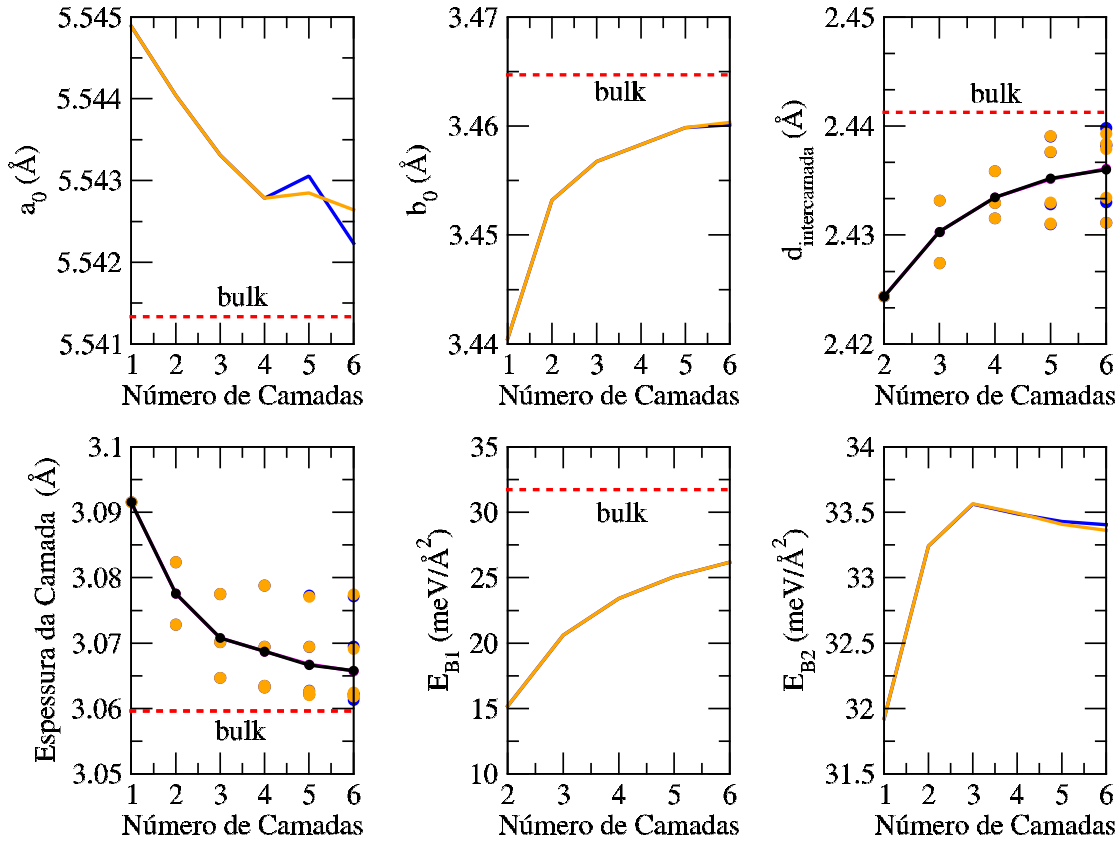


Figura 3.3 – Propriedades estruturais e energéticas de para o RuS₂ de poucas camadas com correção dipolo (cores laranja e preta) e sem ela (cores azul e magenta) são mostradas. As linhas pontilhadas vermelhas representam os valores do *bulk*, servindo como referência. Os painéis apresentam parâmetros de rede plana a_0 e b_0 , distâncias intercamadas $d_{\text{interlayer}}$, espessura da camada e as duas energias de ligação investigadas E_{B1} e E_{B2} .

3.2.2 Densidade de Estados Localizada Resolvida por Camada

Esta seção apresenta nossos testes sobre a influência das correções de dipolo nos estados eletrônicos através da representação gráfica de Densidade de Estados Localizada (LDOS). Escolhemos dois sistemas: (i) o RuS₂, pois notamos severa influência do campo elétrico de polarização nas propriedades geométricas e eletrônicas, conforme observado na Figura 3.3; e (ii) o NiS₂, que serve de controle para nossos testes visto que este sistema preserva o PIS.

Nos testes aqui apresentados, otimizamos o sistema com e sem correções de dipolo. A seguir apresentamos a LDOS avaliada a partir das geometrias otimizadas em situações

distintas, somando a LDOS de cada camada separadamente em cada painel. A figura 3.4 avalia a LDOS a partir da geometria otimizada sem correções de dipolo usando um hamiltoniano sem correções de dipolo. Pode-se notar que existe uma separação na energia dos estados para cada camada. Interpretamos isso como o efeito do campo elétrico de polarização da camada da imagem atuando sobre a camada investigada. À medida que o campo elétrico gera uma rampa no potencial de Hartree, os estados para camadas em diferentes coordenadas z sofrem mudanças distintas devido a este potencial de Hartree.

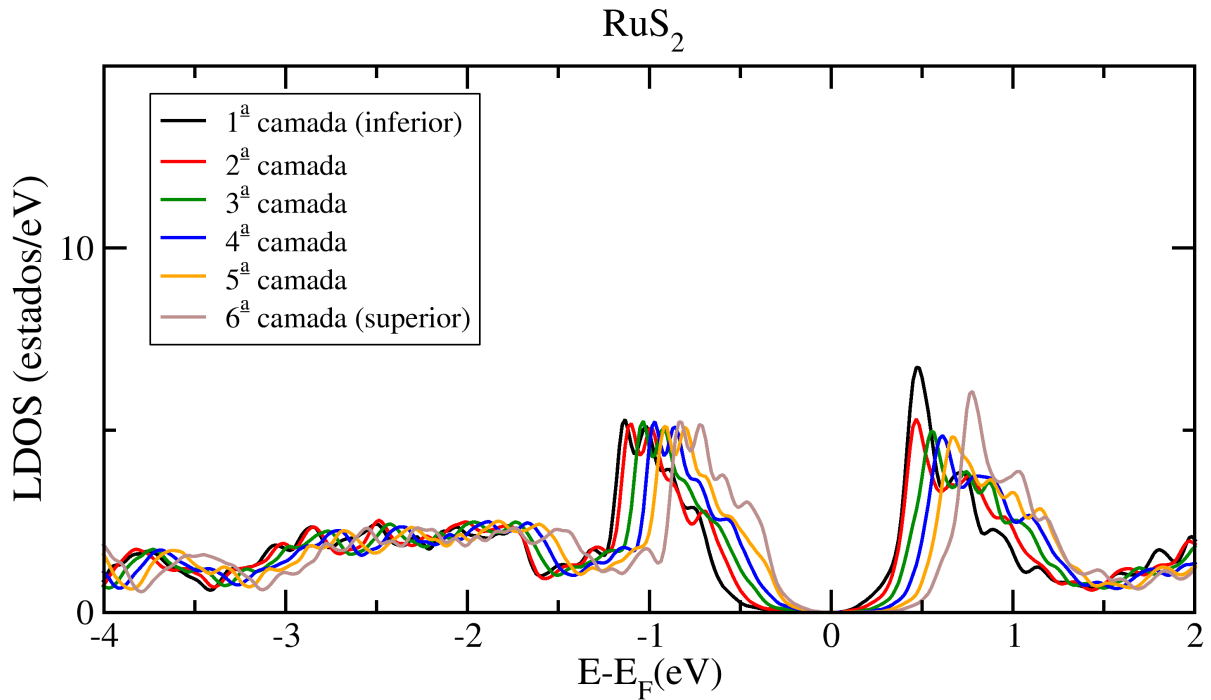


Figura 3.4 – LDOS obtida sem correções de dipolo para RuS_2 com 6 camadas, com as posições atômicas obtidas a partir de uma otimização geométrica realizada sem correções de dipolo.

Também avaliamos a LDOS a partir desta mesma geometria; entretanto, ativamos a correção de dipolo apenas no cálculo do Hamiltoniano usado para se obter a LDOS, como apresentado na Figura 3.5. Existem mudanças notáveis na forma do LDOS. Aqui, o sistema adquire comportamento metálico, o que é intrigante, pois o *bulk* do cristal de van der Waals tem um *band gap* finito (comportamento semiconductor). Além disso, uma vez que a correção de dipolo bloqueia o campo elétrico de longo alcance, os estados eletrônicos de cada camada se tornam degenerados em energia. Porém, como esta geometria é congelada em posições atômicas obtidas sem correções de dipolo, esses cálculos podem apresentar erros.

Por fim, avaliamos o LDOS a partir de uma geometria otimizada com correções de dipolo, e também incluímos tal correção no Hamiltoniano usado para avaliá-lo, mostrado na Figura 3.6. Agora, observamos o comportamento esperado do semiconductor. Assim,

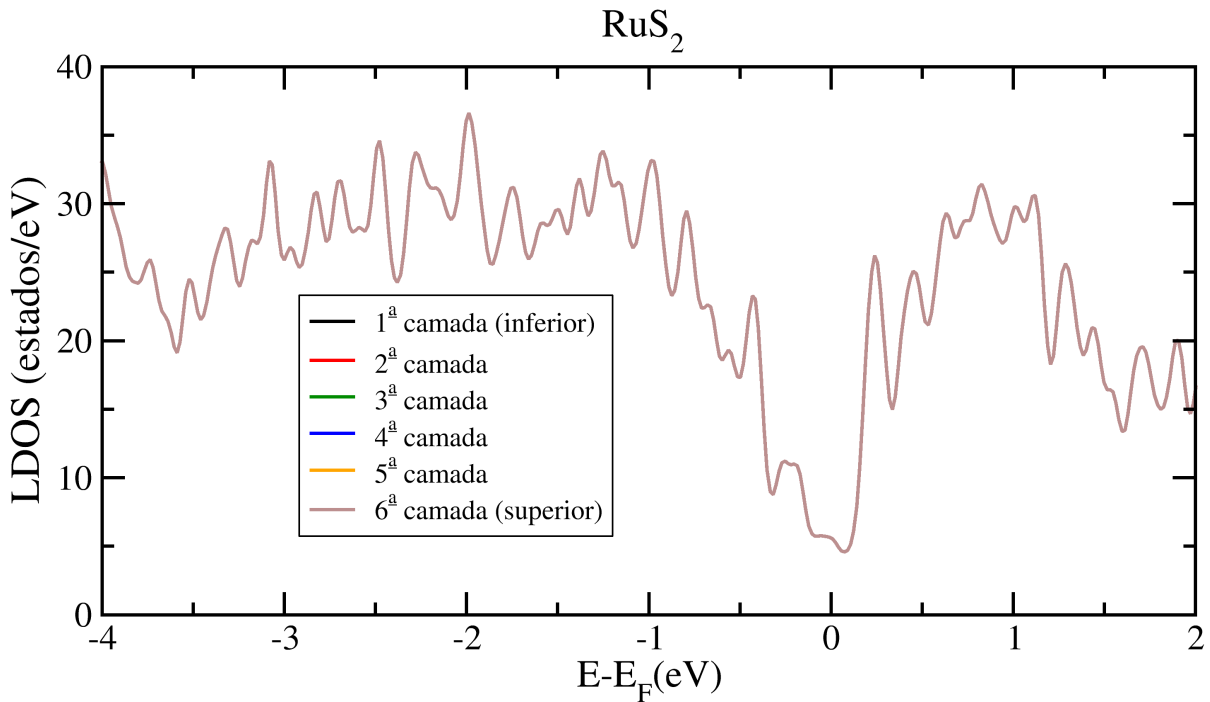


Figura 3.5 – LDOS obtida com a inclusão de correções de dipolo no hamiltoniano eletrônico para RuS_2 com 6 camadas; entretanto, as posições atômicas foram obtidas a partir de uma otimização geométrica realizada sem correções de dipolo.

estes testes na estrutura RuS_2 demonstram a necessidade de incluir correções de dipolo na avaliação tanto da otimização da geometria quanto na avaliação de sua LDOS.

Realizamos exatamente os mesmos testes para o NiS_2 , um sistema com PIS, mostrado nas Figuras 3.7, 3.8, e 3.9. Conforme observado, todas as abordagens utilizadas para avaliar a LDOS resultam em LDOS com o mesmo formato, ou seja, a correção de dipolo não tem efeito na DOS e na geometria do NiS_2 . Deveríamos esperar este resultado, já que campos elétricos de polarização não surgem no NiS_2 .

3.2.3 Conclusões dos Testes das Correções de Dipolo

Atribuímos tais divergências entre as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos cálculos com e sem a inclusão das correções de dipolo a interações espúrias entre as imagens periódicas das camadas introduzidas a partir de campos elétricos de polarização. Assim, incluímos a correção dipolo para as otimizações geométricas e para avaliar as propriedades energéticas de todas as simulações mostradas nesta tese.

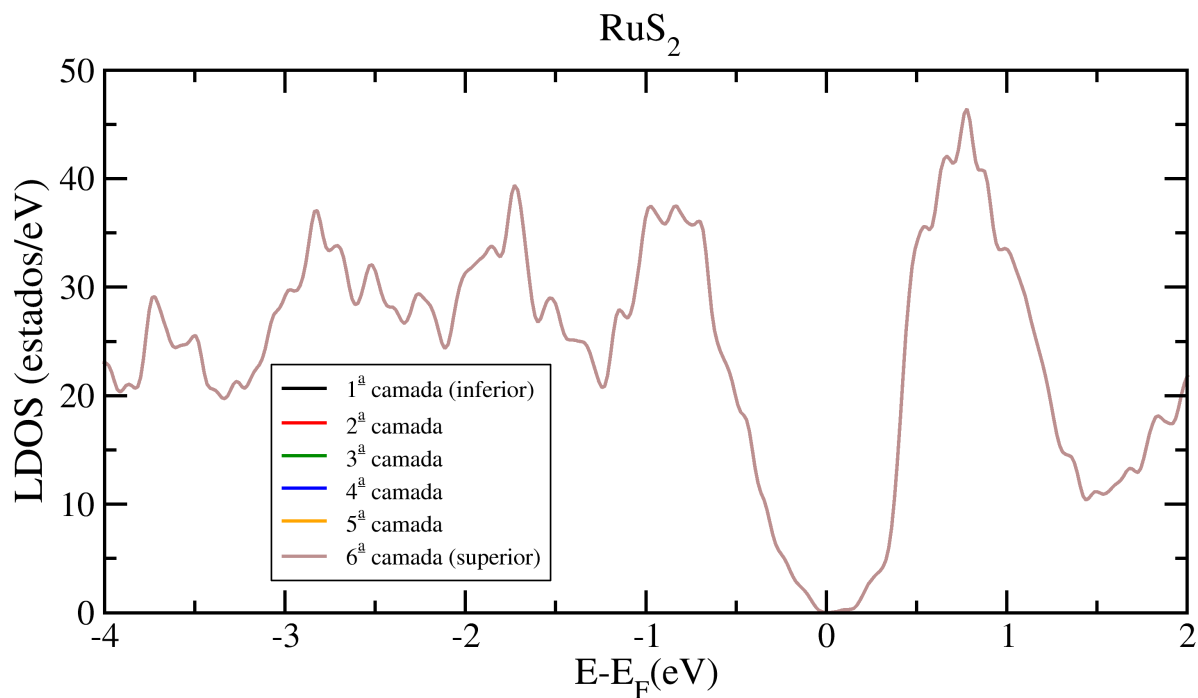


Figura 3.6 – Cálculos com correção de dipolo por completo. LDOS obtida com correções de dipolo para RuS₂ com 6 camadas, a partir de uma estrutura previamente relaxada com a inclusão de correções de dipolo.

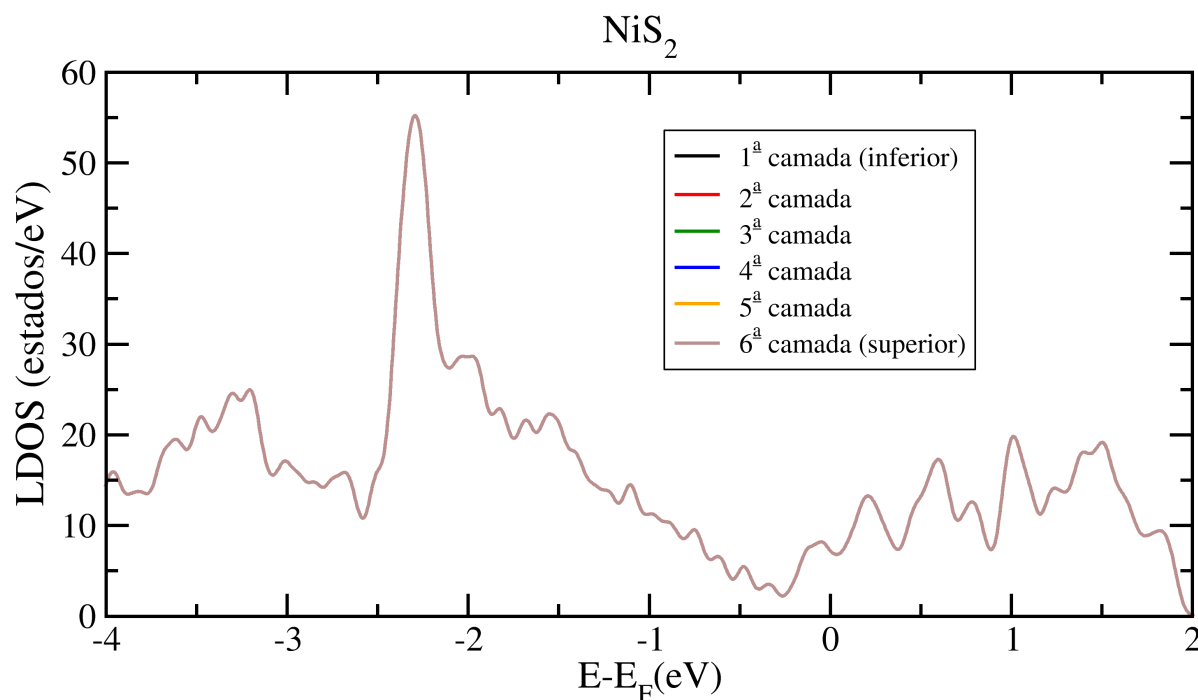


Figura 3.7 – LDOS obtida sem correções de dipolo para NiS₂ com 6 camadas. Esta estrutura foi otimizada com funcional PBE+D3 sem correções de dipolo.

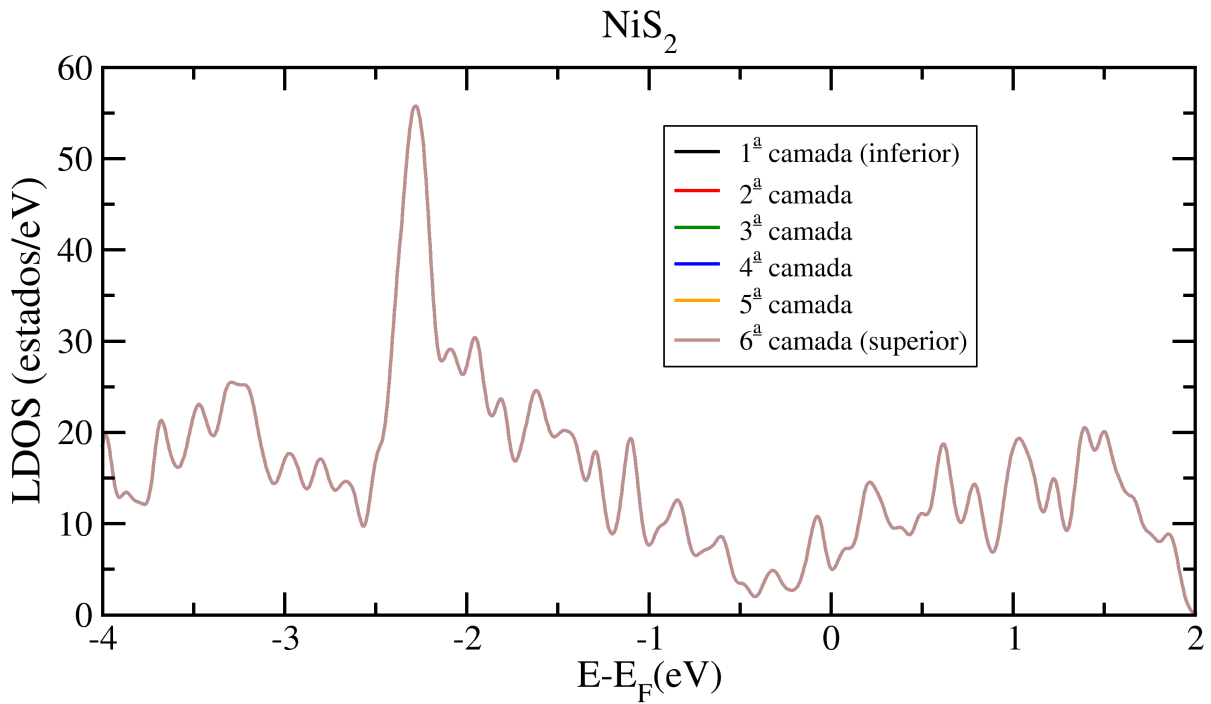


Figura 3.8 – LDOS obtida com correções de dipolo para NiS_2 com 6 camadas. Esta estrutura foi otimizada com funcional PBE+D3 sem correções de dipolo.

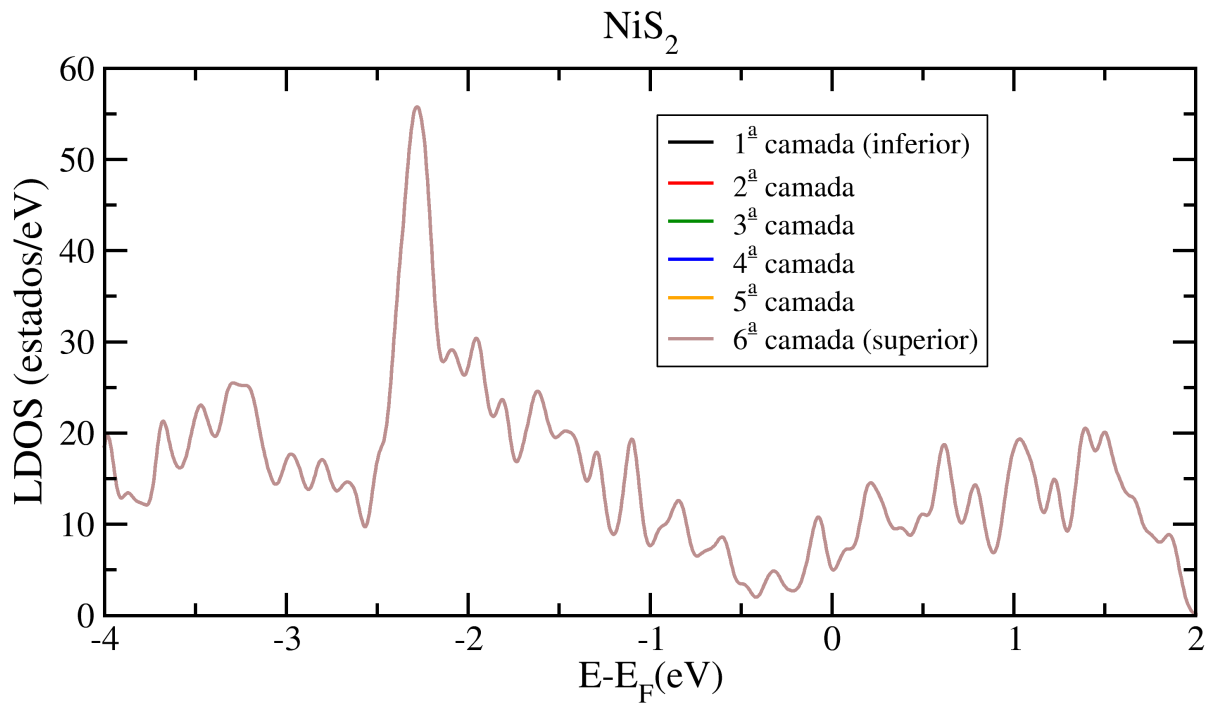


Figura 3.9 – Densidade Local de Estados obtida com correções de dipolo para NiS_2 com 6 camadas. Esta estrutura foi otimizada com funcional PBE+D3 com correções de dipolo.

3.3 Resultados

3.3.1 Propriedades do *Bulk*

Aqui, validamos nossos cálculos comparando nossos parâmetros de rede para cristais vdW *bulk* com resultados relatados anteriormente, e aqueles concordam com os bancos de dados disponíveis (BERGERHOFF *et al.*, 1987; GRAŽULIS *et al.*, 2009) e com nosso estudo anterior (BESSE; LIMA; SILVA, 2019). O apêndice A apresenta informações detalhadas.

Uma análise detalhada mostra que os parâmetros de rede foram muito influenciados pelo calcogênio e não pelas espécies metálicas. Por exemplo, RuS₂ tem $a_0 = 5,54 \text{ \AA}$, e este valor aumenta para $6,09 \text{ \AA}$ ao substituir S por Te (formando RuTe₂), que representa uma diferença de 9,03%. Por outro lado, o metal tem menor impacto no parâmetro de rede, como é evidente a partir da análise particular do OsSe₂ e RuSe₂, cujos valores de a_0 são $5,74 \text{ \AA}$ e $5,76 \text{ \AA}$, respectivamente (representando uma incompatibilidade de 0,35%), apesar desses metais pertencerem a linhas diferentes na tabela periódica. Assim, essas variações tornaram-se menores para os metais da mesma coluna da tabela periódica. Composições com o mesmo calcogênio e metais diferentes têm o potencial de construir heteroestruturas verticais comensuráveis.

Também validamos nossos cálculos comparando *band gaps* no nível PBE obtendo um comportamento metálico para o *bulk* FeS₂, FeSe₂, FeTe₂, NiS₂, NiSe₂, OsTe₂, PdS₂, PdSe₂, PdTe₂, PtSe₂, PtTe₂, RuTe₂, e um comportamento de semiconductor para OsS₂, OsSe₂, PtS₂, RuS₂, RuSe₂, onde também encontramos boa concordância com os dados publicados (VILLARS *et al.*, 2012).

3.3.2 Propriedades dos TMDs de Poucas Camadas

3.3.2.1 Propriedades Estruturais

Os parâmetros de rede (a_0 e b_0) são descritores geométricos chave por vários motivos: (i) permitem a comparação direta entre valores teóricos e experimentais, auxiliando na caracterização estrutural. Por exemplo, Choudhary *et al.* (CHOUDHARY *et al.*, 2017; CHOUDHARY; TAVAZZA, 2020) comparou valores teóricos calculados dentro do E_{xc} PBE com valores experimentais do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) (BELSKY *et al.*, 2002). Apesar da conhecida superestimativa (em cerca de 2%) dos parâmetros de rede e distâncias interatômicas obtidos com E_{xc} PBE, esta diferença conhecida permite comparar valores teóricos e experimentais. (ii) Eles determinam, juntamente com outras características, propriedades de empilhamento de poucas camadas e heteroestruturas, como a física de Moirè (BEHURA *et al.*, 2021) e efeitos de comensurabilidade (KODA *et al.*, 2016). (iii) Mudanças nos parâmetros da rede permitem ajustar as propriedades eletrônicas

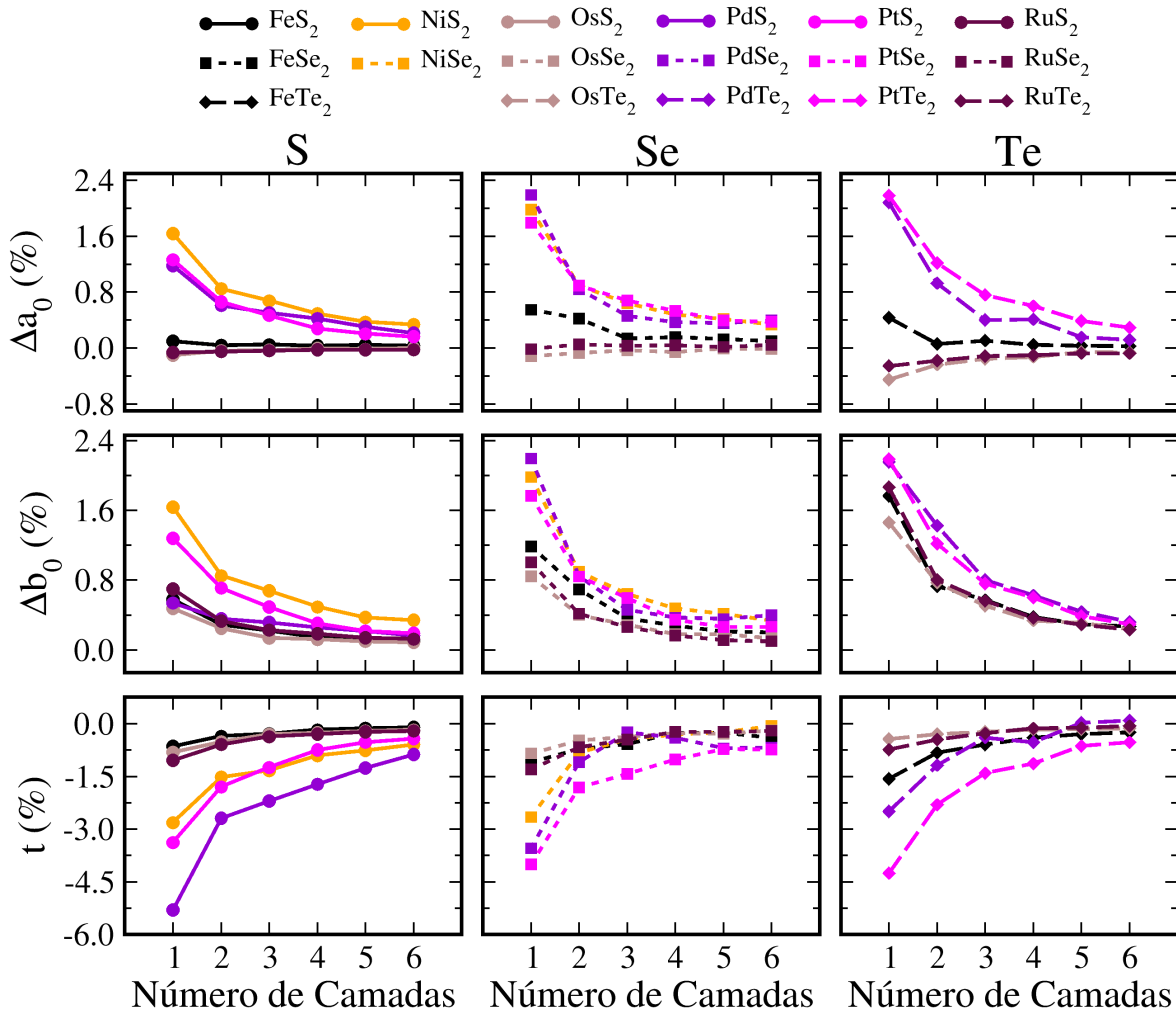


Figura 3.10 – Variação percentual nos parâmetros da rede planar a_0 (painéis superiores), b_0 (painéis intermediários) e espessura da camada t (painéis inferiores) a partir de seus valores *bulk* plotados em função do número de camadas. Definimos a variação percentual como $\Delta l = (l^{bulk} - l^n)/l^{bulk} \times 100$, onde, $l = a_0, b_0$, ou t .

(FANG et al., 2022) e magnéticas (WU et al., 2022).

A figura 3.10 apresenta a variação percentual dos parâmetros geométricos com o número de camadas a partir de seus valores *bulk*.

Primeiramente, analisamos o papel de n em a_0 e b_0 , e notamos que todos os parâmetros tendem monotonicamente para seus valores *bulk* à medida que n aumenta, como esperado porque os efeitos de superfície se tornam menos relevantes contra os efeitos *bulk* para sistemas com mais camadas. Além disso, encontramos variações percentuais significativas, até 2,3% para PtTe₂ com $n = 1$. Para fins de referência, vale ressaltar que variações nos parâmetros de rede até 3% podem ser considerados grandes em experimentos (CABRAL et al., 2019). Nota-se também que as variações dos parâmetros de rede são todas positivas com n , exceto para b_0 das monocamadas RuTe₂ e OsTe₂.

Pela Figura 3.10 também fica evidente que o grupo da tabela periódica ao qual o metal pertence (8 ou 10) influencia a variação dos parâmetros de rede, pois há uma tendência de curvas com metais no mesmo grupo de metal da tabela periódica para agregar. Por exemplo, as curvas para a_0 com n dividem os valores de FeQ_2 , RuQ_2 e OsQ_2 (grupo inferior) daqueles de NiQ_2 , PdQ_2 e PtQ_2 (grupo superior). Além disso, há uma ligeira separação para FeQ_2 de seu grupo para FeSe_2 e FeTe_2 . Um padrão semelhante, mas menos evidente, ocorre para b_0 . Como exceção, o b_0 para PdS_2 se aproxima do outro grupo, fato atribuído à relação peculiar, $a_0 = b_0$ para este sistema.

Há também efeitos das espécies de calcogênio na dependência do parâmetro de rede em n . Apesar dos efeitos do grupo metálico na tabela periódica e do formato geral das curvas semelhantes para todos os sistemas, as variações percentuais tornam-se mais pronunciadas seguindo a sequência $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$. Antecipando uma das nossas principais descobertas, estes efeitos estão relacionados com o fortalecimento da interação intercamadas com o aumento do peso do calcogênio.

Por fim, a Figura 3.10 também apresenta a variação percentual média da espessura da camada, t , em função de n . Apesar do comportamento assintótico tendendo a valores *bulk* também ocorrer, a variação tem sentido oposto de a_0 e b_0 , ou seja, a variação percentual é negativa para camadas únicas e aumenta gradativamente para valores *bulk*, indicando sua diminuição com n . Além disso, também é notável nos efeitos de grupos metálicos (8 ou 10) e espécies de calcogênio, mas menos evidente em comparação com a_0 . Entretanto, é notável a faixa de valores para t , chegando a -5% para PdS_2 , já que a variação percentual na espessura da camada induzida por interações de longo alcance é rara em outros sistemas.

Como observação final, ressaltamos que os parâmetros geométricos apresentam variações semelhantes para um conjunto de sistemas com estruturas cristalinas distintas. Então, essas variações percentuais nas propriedades geométricas com o número de camadas dependem fundamentalmente da composição.

Essas variações dos parâmetros da rede com o número de camadas não são esperadas para a maioria dos sistemas em camadas devido à fraca interação de van der Waals entre camadas. Por exemplo, grafeno de poucas camadas (TRICKEY et al., 1992), SnS , SnSe (DEB; KUMAR, 2016) e WS_2 (BERKDEMIR et al., 2013) mantêm os mesmos parâmetros de rede conforme o número de camadas varia, apesar de haver uma forte ajuste de suas propriedades eletrônicas. Para entender esta característica, vale a pena considerar que as interações entre camadas nesses sistemas são devidas principalmente à interação entre orbitais π , enquanto o parâmetro de rede é determinado principalmente por interações σ que compõem as ligações químicas covalentes intracamadas. Porém, existem materiais relatados na literatura com grandes variações nos parâmetros de rede com n , como no exemplo do ZnO (LEE; SORESCU; DENG, 2016) e PtSe_2 (KANDEMIR et al., 2018), que melhor alinham com nossos resultados.

3.3.2.2 Propriedades Energéticas

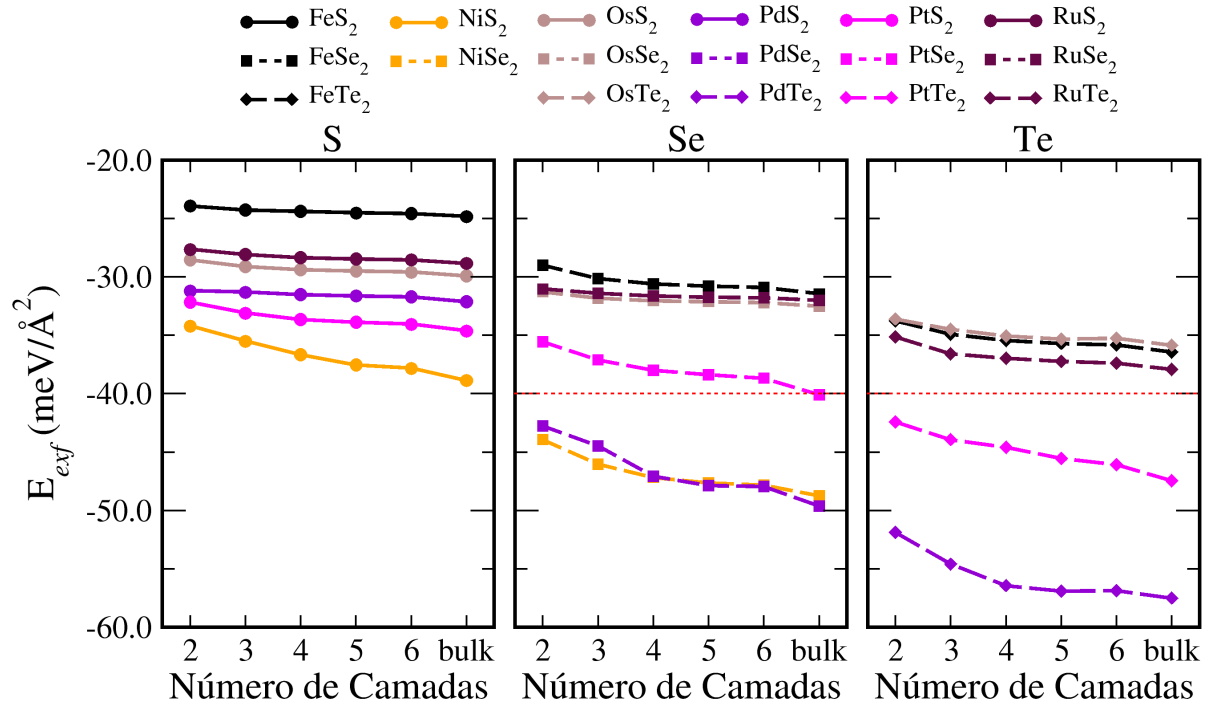


Figura 3.11 – Energia de esfoliação, E_{exf} , plotada em função do número de camadas avaliadas com a estrutura GGA-PBE+D3. As linhas pontilhadas vermelhas representam o limiar de interação fraca de $40 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, identificado em trabalhos anteriores para TMDs de poucas camadas (BESSE; LIMA; SILVA, 2019; MOUNET et al., 2018; BJÖRKMAN et al., 2012)

A produção de monocamadas de grafeno através de um processo simples de esfoliação usando *Scotch Tape* (RANDVIIR; BROWNSON; BANKS, 2014) demonstra a viabilidade de gerar monocamadas de materiais 2D de maneira direta. Após esta descoberta do grafeno, outros mecanismos de esfoliação surgiram (ISLAM et al., 2022), como ultrassonicação (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014) e clivagem micromecânica (TANG et al., 2014). Neste contexto, o cálculo da energia de esfoliação (E_{exf}), ou seja, o custo energético para separar os materiais estratificados em camadas únicas tem atraído muita atenção (JUNG; PARK; IHM, 2018), pois serve como critério para a sintetizabilidade de camadas únicas através da esfoliação mecânica (BARNOWSKY; KRASHENINNIKOV; FRIEDRICH, 2023). Investigações teóricas recentes sobre TMDs em camadas sugeriram aproximadamente o limite de 40 meV para E_{exf} acima do qual as forças de van der Waals dominam as interações intercamadas (BESSE; LIMA; SILVA, 2019; BESSE; LIMA; SILVA, 2022).

A figura 3.11 mostra E_{exf} em função de n , demonstrando interações aprimoradas entre camadas com o número de camadas para todos os materiais (ou seja, E_{exf} diminui com n). Porém, grandes variações com n ocorrem para PdSe₂ (1T) e NiSe₂ (1T), enquanto NiS₂ (1T) apresenta E_{exf} quase constante. Estas variações maiores não ultrapassam 15%

dos seus valores absolutos; assim, o número de camadas não altera o mecanismo de interação entre camadas, servindo apenas como um refinamento para E_{exf} . A fase cristalina não desempenha um papel relevante, o que sugere que a composição é a característica dominante para estas interações intercamadas.

Uma análise do papel da espécie metálica em E_{exf} também indica comportamentos distintos entre os metais pertencentes aos grupos 8 e 10. O conjunto anterior de composições (FeQ_2 , RuQ_2 e OsQ_2) apresenta E_{exf} menor, enquanto o inverso é verdadeiro para materiais do grupo 10. Tal agrupamento de comportamentos para a energia de esfoliação se conecta perfeitamente a variações dos parâmetros de rede, já que as variações mais curtas (por exemplo, para Δa_0) ocorrem para sistemas com E_{exf} de menor módulo.

Mudanças nas espécies de calcogênio induzem os efeitos mais marcantes em E_{exf} , à medida que as interações intercamadas se tornam fortalecidas para calcogênios mais pesados (ou seja, $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$). Atribuímos a este comportamento a diminuição da eletronegatividade (Ξ) com a massa do calcogênio ($\Xi_{\text{S}} > \Xi_{\text{Se}} > \Xi_{\text{Te}}$) (PRITCHARD; SKINNER, 1955), já que todas as fases cristalinas investigadas possuem calcogênio posicionado em suas superfícies, e a menor eletronegatividade resulta em menor carga nos átomos das superfícies, o que reduz a repulsão de Coulomb que se opõe às forças de atração de longo alcance, como as interações de vdW e quadrupolo. Assim, eletronegatividades de calcogênio mais baixas resultam em interações intercamadas mais fortes, refletindo em valores mais baixos para E_{exf} .

3.3.3 Propriedades Eletrônicas

As razões por trás da estrutura eletrônica não usual dos materiais 2D em comparação com *bulks* 3D abrangem a presença de um confinamento quântico de elétrons em uma estrutura 2D de espessura de algumas ligações atômicas, associada à periodicidade lateral que possui simetria dos estados de Bloch. Assim, uma infinidade de propriedades eletrônicas macroscópicas não convencionais surge de efeitos quânticos, entre os quais podemos citar Dirac/Weyl Férmions (KADDAR et al., 2023; MENG et al., 2019) e uma estrutura eletrônica altamente ajustável (CHAVES et al., 2020), que inclui uma forte dependência do número de camadas, como visto no caso do grafeno de poucas camadas (MAK et al., 2010). Nesse escopo, nosso objeto de estudo (TMDs dos grupos 8 e 10) identifica uma grande variedade de comportamentos distintos que dependem tanto do número de camadas quanto da composição.

É notável que todos os materiais apresentam alterações significativas na estrutura da banda com o número de camadas; entretanto, encontramos diferentes características nas estruturas de bandas dos materiais investigados entre si, que foram exemplificadas na Figura 3.12 por sistemas específicos com nível PBE+D3. Em primeiro lugar, notamos alguns materiais estreitando seus *band gaps* com n em uma taxa de fechamento baixa, e outros

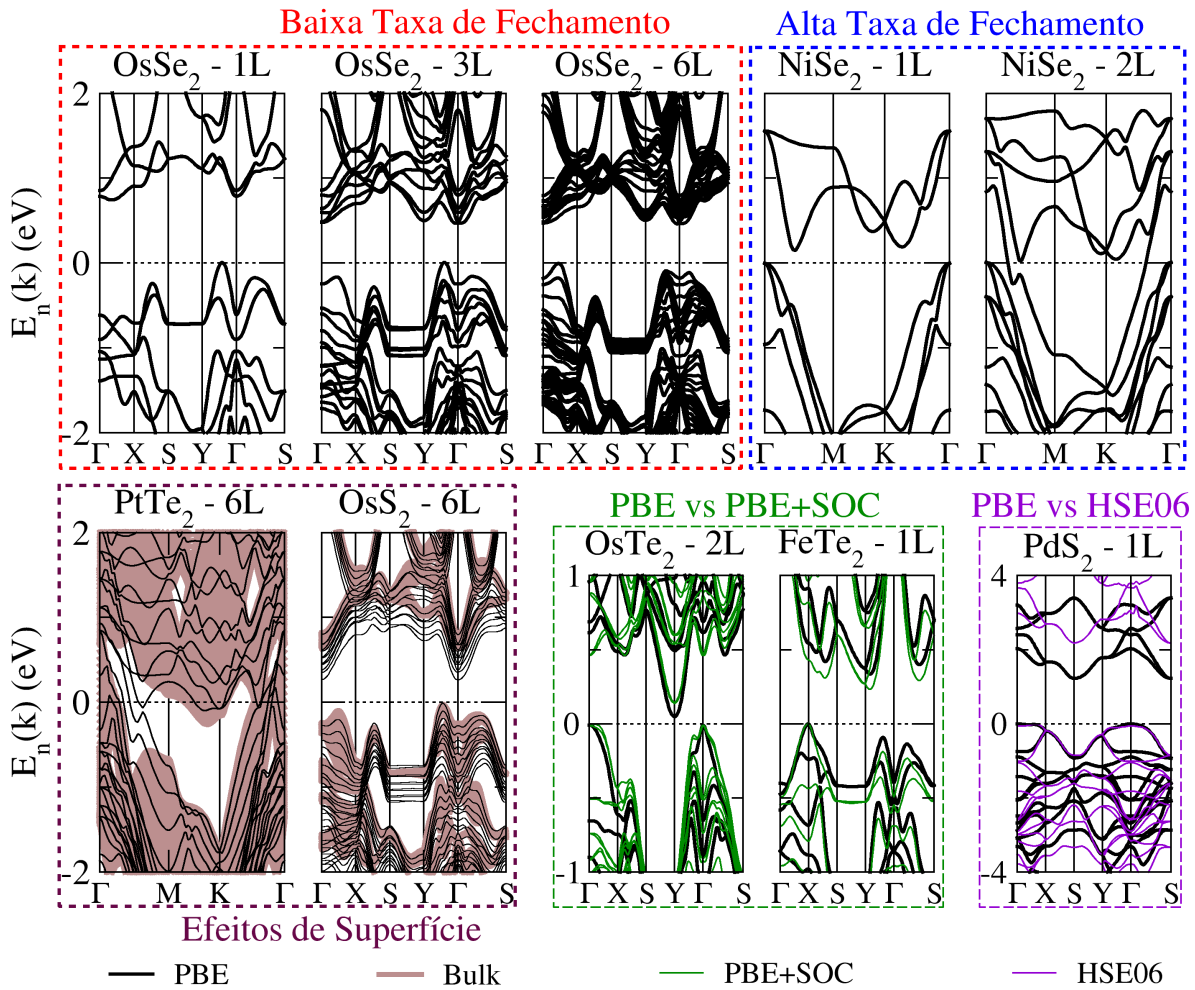


Figura 3.12 – Exibição de estrutura de banda eletrônica. Os três painéis rotulados como 'Baixa Taxa de Fechamento' representam OsSe_2 com $n = 1, 3$ e 6 , enquanto os dois painéis rotulados como 'Alta Taxa de Fechamento' mostram estruturas de bandas para NiSe_2 com $n = 1$ e 2 , todos calculados dentro do nível GGA-PBE+D3. Os painéis rotulados como 'Efeitos de Superfície' mostram PtTe_2 e OsS_2 com $n = 6$, enquanto as áreas sólidas representam a estrutura da banda *bulk* projetada no caminho \mathbf{k} de cada monocamada, também calculada com a estrutura GGA-PBE+D3. Além disso, dois painéis rotulados como 'PBE vs PBE + SOC' contrastam cálculos simples de GGA-PBE + D3 com aqueles que incluem efeitos de SOC para OsTe_2 e OsTe_2 . Finalmente, o painel rotulado como 'PBE vs HSE06' compara estruturas de banda avaliadas com estruturas GGA-PBE+D3 e HSE06 para PdS_2 com $n = 1$.

com uma taxa de fechamento alta. Por exemplo, apesar de todos os materiais apresentarem uma redução do *band gap* à medida que o número de camadas aumenta devido aos efeitos de confinamento quântico, alguns deles passam por uma transição semicondutor-metal adicionando apenas mais uma ou duas camadas, apesar de partirem de valores significativos de *band gap* para $n = 1$, enquanto os outros estreitam seus *band gaps* moderadamente à medida que n aumenta. Os painéis superiores da Figura 3.12 mostram a estrutura de

bandas para OsSe₂ como um exemplo de um material de baixa taxa de fechamento, e NiSe₂ como um exemplo de um material de alta taxa de fechamento. Atribuímos essas mudanças a interações de ligação entre camadas mais fortes ou mais fracas; os materiais com alta taxa de fechamento estão associados a fortes interações intercamadas, enquanto o inverso é verdadeiro para materiais com baixa taxa de fechamento. Nomeadamente, os materiais de alta taxa de fechamento são PtSe₂, PdSe₂, além de todos os TMDs baseados em Te e Ni. Todos os materiais restantes apresentam comportamentos de baixa taxa de fechamento.

Outra peculiaridade consiste em duas classes particulares de estados de superfície, exemplificados no painel inferior esquerdo da Figura 3.12 para PtTe₂ e OsS₂. Identificamos esses estados de superfície comparando a estrutura de banda eletrônica para TMDs de poucas camadas com estruturas de banda *bulk* projetadas nas direções periódicas da zona de Brillouin (MENSCHIKOVA et al., 2013). PtTe₂ com $n = 6$ apresenta uma estrutura de banda metálica; no entanto, possui estados adicionais no caminho $\Gamma - M$ em torno do nível de Fermi não presentes na estrutura de banda projetada do *bulk*. Outros TMDs apresentam características semelhantes, como NiS₂, NiSe₂, PdSe₂, PtS₂ e PtSe₂. Por outro lado, outros materiais, como OsS₂ com $n = 6$, mostrado na Figura 3.12, exibem estados planos de energia espalhados, que neste caso estão localizados no caminho $S - Y$ (semelhante a OsSe₂, RuS₂ e RuSe₂). Esses estados de superfície surgem de uma combinação de deformações estruturais (que tornam cada monocamada de um TMD de poucas camadas desequivalente em relação às outras) e interações intercamadas (que dividem algumas bandas de energia).

Como esperado, mudanças substanciais no *band gap* ocorrem com a inclusão de efeitos spin-órbita para sistemas com átomos pesados como Te, Os e Pt em suas composições. Geralmente, uma redução do *band gap* é frequentemente observada com a inclusão do SOC. No entanto, notavelmente, alguns TMDs de poucas camadas investigados exibem um aumento do *band gap* não convencional com a inclusão do SOC em mais de 0,1 eV para FeTe₂, OsTe₂, e RuTe₂, e menos proeminentemente para PtS₂, PtSe₂, RuSe₂ e PdS₂. Como nossas estruturas de banda com SOC foram obtidas a partir de geometrias congeladas resultantes de cálculos PBE+D3, esse peculiar aumento do *band gap* impulsionado pelo SOC é puramente eletrônico, e nós o atribuímos a uma divisão peculiar de estados principalmente em torno do ponto Γ propagando-se para toda a estrutura de banda. É importante notar que os demais materiais apresentam a redução esperada do *band gap* com a inclusão do SOC.

Para completar, também apresentamos uma comparação entre as estruturas de banda PBE+D3 e HSE06 para a monocamada PdS₂ no painel inferior da Figura 3.12. Neste caso, o *band gap* aumenta em mais de 1,0 eV. Todos os materiais apresentam o alargamento esperado do *band gap* com o uso do E_{xc} híbrido, diferindo apenas em valores absolutos dentro da faixa de 0,2 a 1,0 eV, considerando apenas materiais semicondutores (não usamos

esta abordagem para sistemas metálicos). No entanto, o funcional híbrido altera a forma das bandas de valência e de condução. Regiões localizadas (planas) experimentam correções maiores, enquanto regiões dispersivas mudam com energias menores, como esperado. Assim, o E_{xc} híbrido poderia ser usado para prever valores precisos de *band gap*, mas pode ter alguma influência na forma das estruturas de bandas em energias mais altas, afetando potencialmente propriedades ópticas, como absorção ou índice de refração.

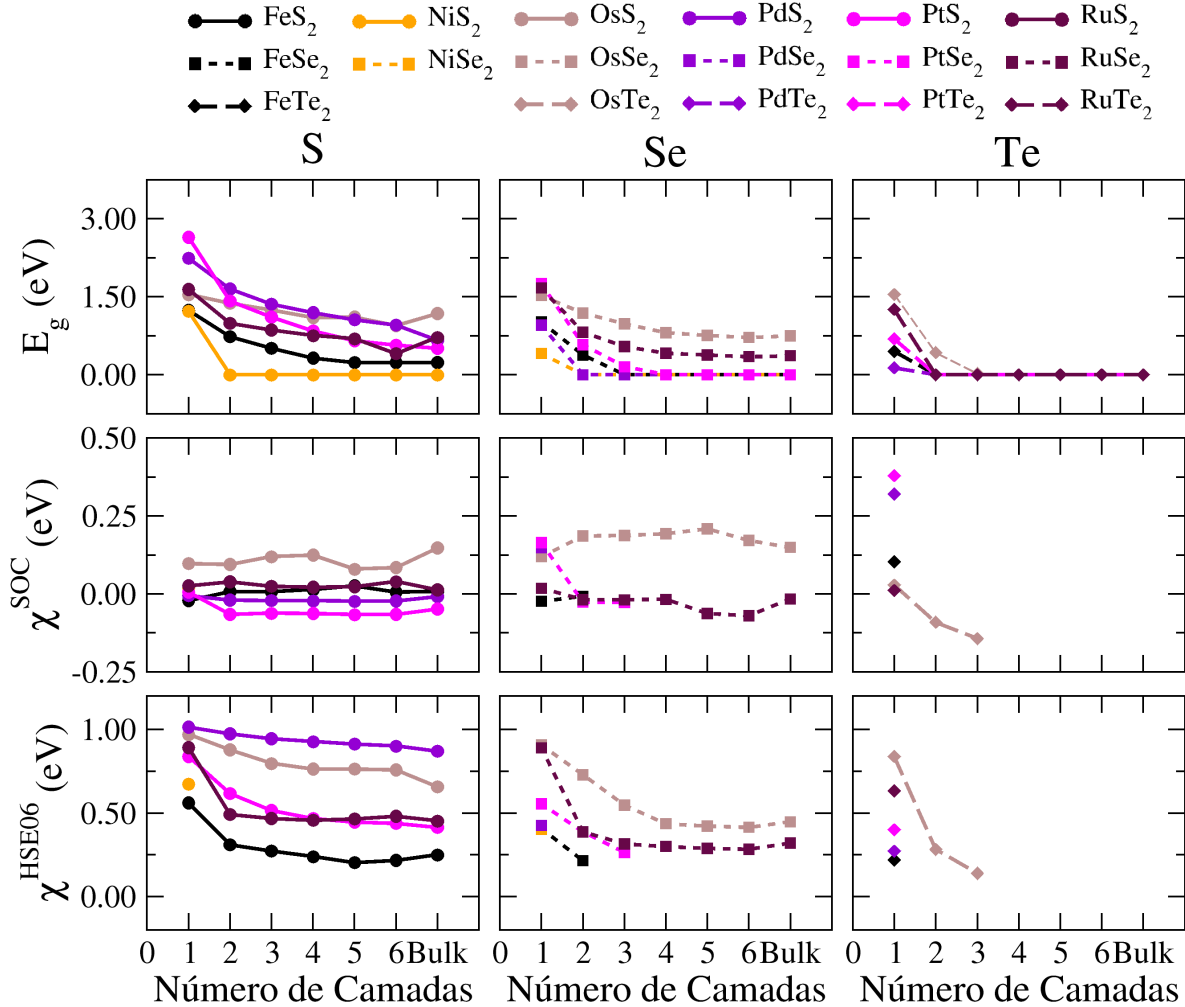


Figura 3.13 – *Band gaps*, E_g , (painéis superiores), e correções apenas para sistemas semicondutores (não para sistemas metálicos) devido ao acoplamento spin-órbita χ^{SOC} (painéis intermediários) e HSE06 χ^{HSE06} (painéis inferiores) são plotados em função do número de camadas. Aqui, $E_g = E_g^{\text{PBE}} - \chi^{\text{SOC}} + \chi^{\text{HSE06}}$, com $\chi^{\text{SOC}} = E_g^{\text{PBE}} - E_g^{\text{PBE+SOC}}$ e $\chi^{\text{HSE06}} = E_g^{\text{HSE06}} - E_g^{\text{PBE}}$. E_g^{PBE} , $E_g^{\text{PBE+SOC}}$ e E_g^{HSE06} representam intervalos de bandas fundamentais calculados dentro das estruturas GGA-PBE+D3 simples, GGA-PBE+D3 com SOC e HSE06 (sem SOC), respectivamente.

Os painéis superiores da Figura 3.13 apresentam nossa estimativa aprimorada do *band gap* para todos os materiais em função de n , (incluindo todas as correções de *band*

gap que descrevemos anteriormente na Seção 3.1.3), permitindo-nos identificar tendências na composição e eventualmente na estrutura cristalina. Primeiramente, vale destacar os materiais com alta e baixa taxa de fechamento, conforme mencionado anteriormente. Numerosas transições semiconductor-metal, regidas pelo número de camadas, ocorrem, e é interessante observar um estreitamento substancial do *band gap* com a adição de apenas mais uma camada, como visto no caso do NiS₂, onde o *band gap* diminui em mais de 1,3 eV de $n = 1$ para $n = 2$. A partir de uma análise focada especificamente nas espécies metálicas, não identificamos agregações de comportamento para os metais do grupo 8 e do grupo 10; isto é, as variações e faixas do *band gap* são da mesma ordem para metais em diferentes colunas da tabela periódica. Além disso, a fase cristalina não determina comportamentos do *band gap*. No entanto, há uma tendência clara de *band gaps* estreitos para calcogênios mais pesados, especialmente para $n \geq 2$. Aqui, como o ajuste da estrutura eletrônica está intimamente relacionado à força de interação entre camadas, os TMDs de poucas camadas baseados em Te aumentam a sensibilidade do *band gap* com o número de camadas devido às suas interações intercamadas mais fortes. Ou seja, a adição ou remoção de apenas uma camada modifica drasticamente a estrutura eletrônica. Em outras palavras, o ajuste do *band gap* em TMDs de poucas camadas tem espécies de calcogênio como um forte descritor de propriedade (BUTLER et al., 2018).

Os painéis intermediário e inferior da Figura 3.13 representam as correções do *band gap* devido ao SOC e ao E_{xc} híbrido. Avaliamos essas correções apenas para materiais semicondutores, pois elas são extraídas de deslocamentos das bordas da banda usando PBE+D3 como referência. Uma análise prévia do comportamento geral em função de n revela que χ^{SOC} assume um platô (ou seja, um valor quase constante independente do número de camadas), enquanto χ^{HSE06} diminui com n . Esta tendência da correção SOC não é surpreendente, já que a força do SOC depende principalmente da composição, enquanto espécies com numerosos elétrons centrais aumentam os efeitos do operador $\hat{L} \cdot \hat{S}$. Por outro lado, a diminuição do χ^{HSE06} com n pode ser entendida considerando que estados com funções de Bloch majoritariamente localizadas resultam em maiores erros de auto-interação (VIEIRA; CAPELLE, 2010). Assim, a adição de mais camadas delocaliza os orbitais sobre todas as monocamadas contidas nos TMDs de poucas camadas, exigindo, portanto, correções de *band gap* de menor energia para superar a subestimativa do *band gap* inerente à abordagem PBE + D3. Especificamente, vale a pena notar as características peculiares de alguns materiais monocamada em comparação com outros com $n > 1$. Ou seja, PtSe₂ altera o sinal e a força de χ^{SOC} (de 164 para -27 meV); enquanto RuSe₂ e OsTe₂ diminuem χ^{HSE06} em menos da metade de seus valores, todos de $n = 1$ a $n = 2$.

Na verdade, nossos resultados mostram que a abordagem PBE+D3 falha em classificar até mesmo o comportamento metálico/semicondutor para alguns materiais com um número específico de camadas. Aqui, notamos que FeTe₂, NiS₂, PdSe₂, PtTe₂ e RuTe₂ com $n = 2$; OsTe₂ e PtSe₂ com $n = 3$; FeSe₂ e PtSe₂ com $n = 4$; RuSe₂ com

$n = 6$ apresentam uma estrutura de bandas semimetálica (MILLER, 2019) com bandas de valência e condução não sobrepostas no nível PBE+D3, abrindo a possibilidade de aberturas do *band gap* com a inclusão de correções de *band gap*. Assim, aplicamos as correções de *band gap* a esses materiais nos níveis SOC e HSE06. Notavelmente, aberturas de *band gap* ocorrem apenas para OsTe₂ e PtSe₂ com $n = 3$ além do RuSe₂ com $n = 6$, enquanto o último *band gap* atinge 0,35 eV, indicando não apenas a transição metal-semicondutor, mas também um valor substancial do *band gap* considerando a referência de temperatura ambiente. Portanto, as correções de *band gap* merecem atenção para classificações de estrutura eletrônica de TMDs de poucas camadas.

O alinhamento da banda, ou seja, a posição das bordas da banda (VBM e CBM) em relação à energia do vácuo, fornece *insights* substanciais sobre materiais 2D no escopo de heteroestruturas (ZHANG et al., 2016), adsorção molecular (HU; HONG, 2015), e separação da água (JAKHAR et al., 2022), só para citar alguns. A parte superior da Figura 3.14 mostra a distância em energia do VBM e CBM até a energia do vácuo em função do número de camadas. Aqui, mudanças no número de camadas induzem variações de apenas décimos de elétron-volts, enquanto as mudanças mais relevantes ocorrem no VBM de sistemas com pequeno número de camadas, levando-nos à sugestão de que a composição governa principalmente as propriedades da superfície do que o número de camadas.

Notamos também variações maiores na composição do CBM do que do VBM. Em outras palavras, a faixa de valores do CBM para materiais com diferentes composições é mais ampla do que a do VBM, como resultado de flutuações mais altas de seus potenciais de ionização do que de suas funções trabalho. Além disso, apesar de não termos identificado nenhuma tendência das posições das bordas da banda com o grupo da tabela periódica ao qual o metal pertence, as espécies de calcogênio desempenham um papel importante: tanto os valores de CBM quanto de VBM têm uma clara tendência de diminuição para TMDs de poucas camadas com calcogênios mais pesados em suas composições.

Nossos resultados também demonstram uma interação entre a operação de PIS e campos elétricos permanentes. Para explicar, a quebra da PIS resulta em diferentes cargas fluindo entre as camadas que compõem o TMD de poucas camadas, que se manifesta como um campo elétrico de polarização perpendicular à periodicidade planar na escala atômica, e em superfícies com função trabalho distinta (e suas propriedades derivadas na escala mesoscópica). Esses efeitos são análogos aos que aparecem nos materiais Janus 2D (YAGMURCUKARDES et al., 2020; LI et al., 2017), no entanto, aqui, o efeito é mais intrigante, pois os TMDs de poucas camadas são compostos de camadas empilhadas com composições iguais. Tal efeito já foi relatado por Ferreira *et al.* (FERREIRA et al., 2021) para materiais WSe₂ de poucas camadas. No entanto, nosso estudo amplia o número de materiais investigados em uma exploração sistemática.

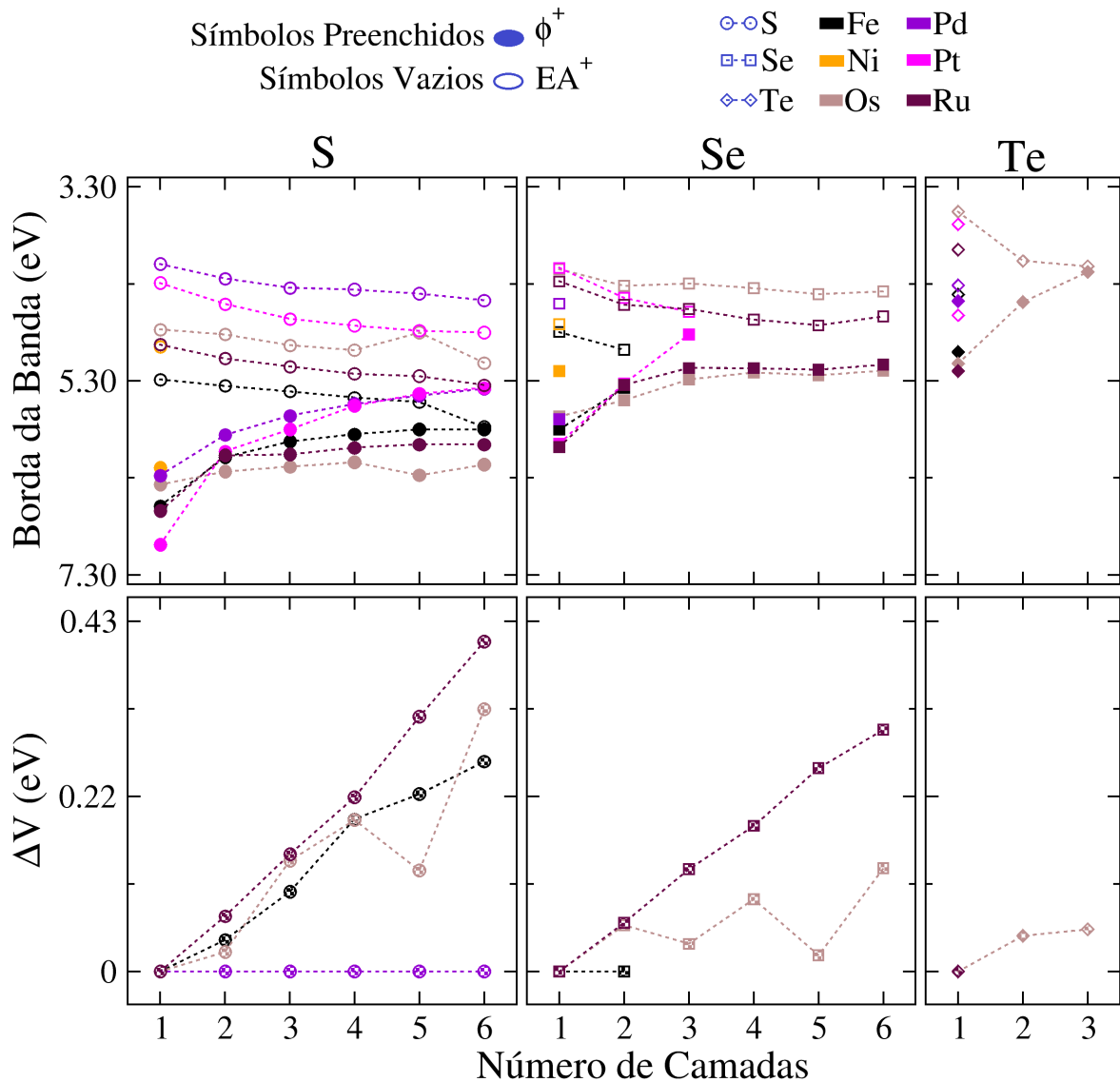


Figura 3.14 – Função trabalho e potenciais de ionização em função do número de camadas. Os painéis superiores apresentam as funções trabalho superiores (ϕ^+) e afinidades eletrônicas (EA^+). Os painéis inferiores mostram a diferença entre funções trabalho superiores e inferiores ($\Delta V = \phi^+ - \phi^-$) para materiais sem PIS ($\Delta V = 0$ para os demais). Nestes cálculos, o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM) foram obtidos dentro da estrutura E_{xc} HSE06 e corrigidos devido ao SOC.

Os painéis inferiores da Figura 3.14 mostram a diferença da função trabalho (ΔV) entre os dois lados, revelando os materiais com campos elétricos inerentes e servindo como medida de sua intensidade. Entre os 17 materiais investigados, apenas 5 (nomeadamente, FeS_2 , OsS_2 , $OsSe_2$, RuS_2 e $RuTe_2$) preservam campos elétricos inerentes, entre eles, o RuS_2 se destaca. É notável o aumento de ΔV com o número de camadas, o que é consistente com um campo elétrico inerente que se estende a todas as camadas. Além disso, tal aumento monotônico demonstra uma diferença entre TMDs de poucas camadas e monocamadas, já

que os sistemas anteriores permitem uma detecção mais fácil desse recurso. Além disso, este campo elétrico diminui para espécies de calcogênio mais pesadas, fato novamente atribuído às diferenças de eletronegatividade entre S, Se e Te. Comparando nosso maior ΔV simulado de 40 meV para RuS₂ com $n = 6$ com outros materiais relatados na literatura, notamos que nossos TMDs de poucas camadas têm valores comparáveis (apesar de um pouco mais baixos) aos materiais de monocamada janus (YAGMURCUKARDES *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2017) e os resultados de Ferreira *et al.* (FERREIRA *et al.*, 2021) para bicamadas de WSe₂.

Nossa análise sistemática indica que o número de camadas pode ser utilizado para ajustar as posições das bordas da banda em relação ao nível de vácuo, sendo um valioso grau de liberdade para atingir valores específicos exigidos por atividades catalíticas específicas.

As posições das bordas da banda são especialmente relevantes para propriedades catalíticas, e nossos resultados indicam alto potencial de TMDs de poucas camadas para esses fins. Além disso, a presença de enxofre na composição potencializa os efeitos de superfície, que atribuímos à maior eletronegatividade do enxofre (Ξ_S) em detrimento de Se e Te.

3.4 Insights Sobre o Papel das Espécies de Calcogênio em TMDs de Poucas Camadas

Nosso trabalho destaca dois aspectos principais em relação aos TMDs de poucas camadas: (i) o papel das espécies de calcogênio na determinação das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas; e (ii) certas composições apresentam características inesperadas na sua estrutura eletrônica. Esta seção tem como objetivo esclarecer esses pontos.

3.4.1 Papel das Espécies de Calcogênio

A presença de S, Se ou Te na composição do calcogênio influencia significativamente as propriedades dos TMDs de poucas camadas, conforme descrito na Figura 3.15. As variações percentuais nos parâmetros de rede, calculadas em média entre os materiais S, Se e Te separadamente (painel superior), demonstram uma influência mais forte do número de camadas para compostos baseados em Te, seguidos pelos baseados em Se e em S, respectivamente. Em linha com essas descobertas, o painel intermediário da Figura 3.15, que calcula a média da energia de esfoliação, indica fortes interações intercamadas para TMDs de poucas camadas baseadas em Te, seguidas por Se e S (consistente com a tendência no parâmetro de rede). Este painel também marca o limite de ligação fraca com uma linha tracejada, revelando que apenas os compostos à base de S exibem energias de

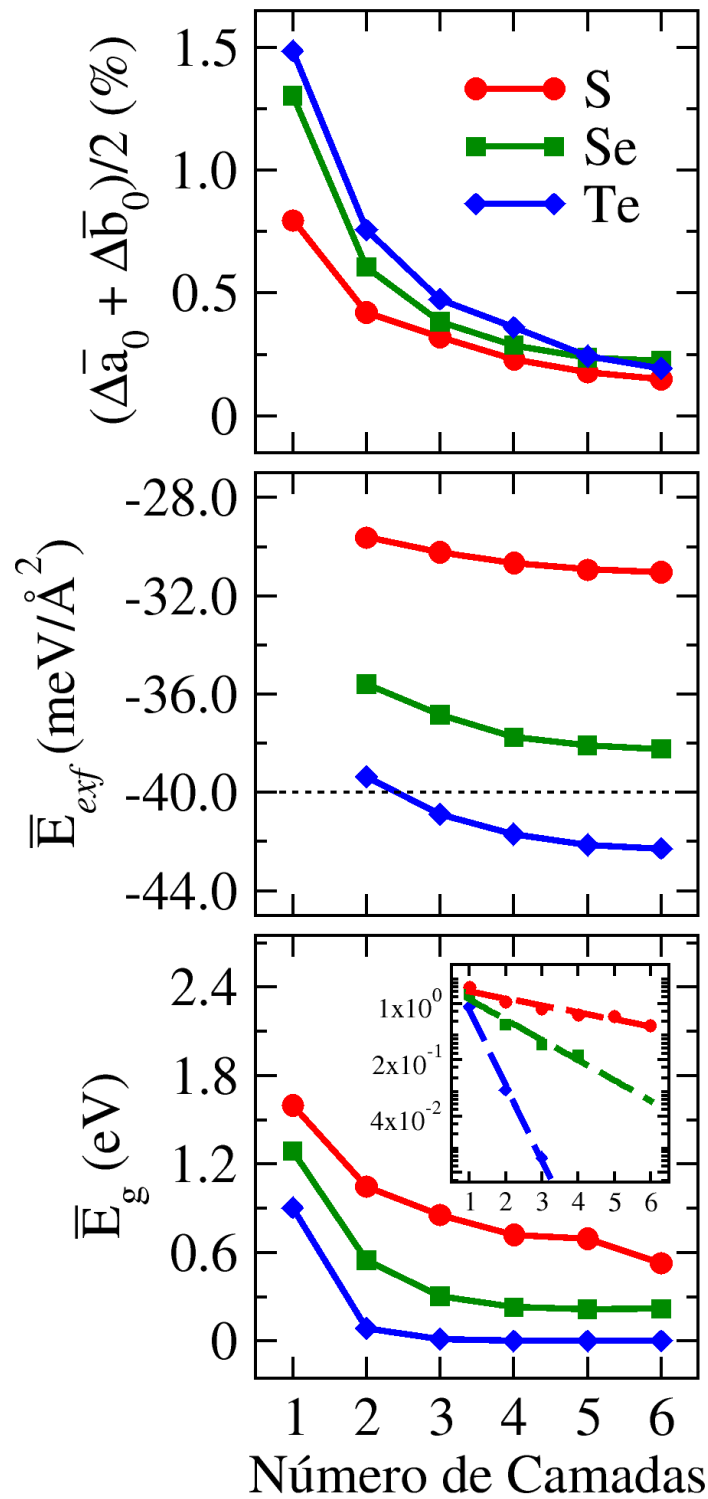


Figura 3.15 – Desvios percentuais médios dos valores do *bulk* em relação ao número de camadas (n) para parâmetros estruturais, energéticos e eletrônicos.

esfoliação médias fracas. Correspondentemente, nossa estimativa corrigida dos *band gaps* (incluindo correções SOC e E_{xc} híbridas), representada no painel inferior da Figura 3.15, mostra *band gaps* mais altos para compostos baseados em S em comparação com outras

composições de calcogênio. Aqui, vale ressaltar que diversas composições passam por transições semicondutor-metal resultando em uma dependência do *band gap* em n que tende a zero com taxas de fechamento distintas para composições baseadas em S, Se, e Te. A inserção do painel inferior representa os *band gaps* contra n usando uma escala logarítmica, revelando sua diminuição exponencial (diminuição linear na escala logarítmica), onde o papel das espécies de calcogênio se torna mais evidente.

Essas descobertas abrangentes sobre as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas (ilustradas na Figura 3.15) demonstram inequivocamente o papel decisivo das espécies de calcogênio nas propriedades de TMDs de poucas camadas. A força das interações intercamadas, seguindo a ordem $S \rightarrow Se \rightarrow Te$, influencia significativamente as características estruturais e eletrônicas. Para compreender isso, é benéfico separar a interação intercamadas em dois componentes: (i) interações atrativas devido a van der Waals e forças de compartilhamento de carga entre camadas (QUERNE et al., 2023); (ii) interações repulsivas, abrangendo intrincadas repulsões coulombianas clássicas e quânticas (RODIN et al., 2020), enquanto o termo clássico surge de átomos de calcogênio em superfícies de monocamada. A maior eletronegatividade dos calcogênios do que as espécies de metais de transição desloca a densidade eletrônica das regiões internas para as superficiais, resultando em superfícies carregadas negativamente. Assim, os calcogênios mais pesados têm menor eletronegatividade do que os mais leves, resultando em superfícies com cargas mais baixas, o que diminui a repulsão clássica coulombiana e, então, aumenta as interações intercamadas.

Esse insight ressalta a importância da engenharia de composições de calcogênio, como estruturas Janus e misturas de calcogênio (ligas), para ajustar as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de TMDs de poucas camadas. Além disso, devido à maior eletronegatividade do enxofre, a sua presença nas composições afeta predominantemente as propriedades superficiais.

3.4.2 Atributos Eletrônicos Inesperados

Materiais em camadas possuem propriedades eletrônicas flexíveis, no sentido de que numerosos graus de liberdade podem ser usados para ajustar suas propriedades eletrônicas (CHAVES et al., 2020). Nossos TMDs de poucas camadas investigados demonstram características intrínsecas que resultam em propriedades não convencionais em comparação com a maioria dos materiais 2D em camadas.

O mais evidente é o surgimento de campos elétricos de polarização originados do fluxo de carga assimétrico entre camadas desencadeado pela falta de PIS. Porém, aqui, é interessante que esta característica apareça no empilhamento de camadas com composições químicas e estrutura cristalina equivalentes. Esta característica está presente para FeS_2 , OsS_2 , $OsSe_2$, RuS_2 e $RuTe_2$, e os campos elétricos de polarização atingem 40 meV com seis camadas para RuS_2 , por exemplo, valor comparável a outros sistemas em que o campo

elétrico de polarização foi acionado por outros mecanismos. Esta característica particular é de grande relevância para aplicações catalíticas, uma vez que a função trabalho e o potencial de ionização podem ser ajustados pelo número de camadas. A presença de átomos superficiais de enxofre potencializa esse efeito devido à sua maior eletronegatividade entre todos os calcogênios considerados.

Em geral, espera-se que os efeitos do SOC na estrutura eletrônica dependam apenas da composição. No entanto, os TMDs de poucas camadas investigados revelam efeitos SOC inesperados que dependem do número de camadas. Existem materiais que aumentam inesperadamente o valor do *band gap* devido ao SOC. Este comportamento é possível devido ao baixo número de bandas em torno do nível de Fermi, e então, as separações SOC principalmente no ponto Γ afetam todas as bandas eletrônicas de baixa energia, resultando em um *band gap* peculiar aumentando em mais de 100 meV para FeTe_2 , OsTe_2 e RuTe_2 .

Além disso, a abordagem PBE+D3 falha em classificar alguns materiais como metais ou semicondutores, como no exemplo do OsTe_2 e PtSe_2 com $n = 3$ e RuSe_2 com $n = 6$. Assim, são necessárias correções devido a erros do SOC e de autointeração.

4 Conclusões

Esta tese de doutorado explora TMDs de poucas camadas com fórmulas químicas MQ_2 , onde M pertence aos grupos 8 e 10 da tabela periódica e $Q = S, Se$ ou Te , empilhando-os até seis camadas. As estruturas cristalinas para cada composição foram selecionadas a partir de uma investigação anterior desses materiais em suas formas *bulk* e monocamada (BESSE; LIMA; SILVA, 2019). Todos os resultados relatados nesta tese foram gerados a partir de simulações numéricas baseadas na teoria do funcional da densidade como implementada no código VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package). As geometrias otimizadas resultam de cálculos que empregam o funcional de troca e correlação GGA com parametrização PBE, incluindo correção de van der Waals D3 como proposta por Grimme *et al.*, e as propriedades eletrônicas consideram (i) correções devido a acoplamentos spin-órbita por meio de cálculos de spin não colinear; (ii) e correções de *band gap* devido a erros de autointeração por meio do funcional de troca e correlação híbrido HSE06.

Nossa análise estrutural demonstra variações nos parâmetros da rede com mudanças do número de camadas de até 2,4% em relação aos valores do *bulk*. Aqui, as espécies de calcogênio revelam-se o fator mais importante; entretanto, metais de transição na mesma coluna da tabela periódica possuem parâmetros de rede semelhantes para a mesma escolha de calcogênios, tornando-se atraentes para a construção de heteroestruturas proporcionais. Além disso, a interação intercamada avaliada a partir das energias de esfoliação também demonstra o papel relevante das espécies de calcogênio. Neste caso, a eletronegatividade diminuindo do S para o Te resulta em cargas superficiais mais baixas e, portanto, deixando mais fortes as interações intercamadas uma vez que o termo de repulsão de Coulomb é reduzido, mas os termos atrativos de vdW permanecem. Esta interação intercamadas, de fato, governa as propriedades estruturais e eletrônicas dos TMDs de poucas camadas. Finalmente, procedemos a uma investigação mais profunda das propriedades eletrônicas através de cálculos de estrutura de bandas, onde as interações mais fortes para calcogênios mais pesados resultam em *band gaps* mais baixos juntamente com suas taxas de fechamento mais altas. As propriedades eletrônicas demonstram inúmeras peculiaridades para alguns sistemas, como (i) um aumento inesperado do *band gap* impulsionado pelo acoplamento spin-órbita para algumas composições, (ii) o surgimento de um campo elétrico de polarização aumentando com o número de camadas desencadeado pela quebra da simetria de inversão pontual, e (iii) transições semicondutor-metal que, em alguns casos, ocorrem pela adição de apenas mais uma ou duas camadas à monocamada. Além disso, observamos que a presença de enxofre na composição aumenta a sensibilidade das propriedades superficiais, permitindo o ajuste das energias do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução com o número de camadas e com a escolha

das espécies de metais de transição. Assim, estes TMDs 2D de poucas camadas tornam-se atrativos para processos catalíticos.

Os resultados apresentados demonstram inúmeras propriedades peculiares de TMDs de poucas camadas contendo metais de transição dos grupos 8 e 10 da tabela periódica, demonstrando que são materiais únicos, e motivando inúmeras possíveis aplicações futuras nas áreas de nanoeletrônica e catálise.

Referências

- ADEPU, V. et al. Development of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{NiSe}_2$ nanohybrid-based large-area pressure sensors as a smart bed for unobtrusive sleep monitoring. *Advanced Materials Interfaces*, Wiley Online Library, v. 8, n. 18, p. 2100706, 2021. Citado na página 33.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. [S.l.]: Cengage Learning, 2022. Citado na página 55.
- ASKARI, M. B. et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{MoS}_2/\text{RGO}$ as an effective nano-electrocatalyst toward electrochemical hydrogen evolution reaction and methanol oxidation in two settings for fuel cell application. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 537, p. 186–196, 2019. Citado na página 27.
- ASKARI, M. B. et al. Electrocatalytic properties of $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2/\text{rGO}$ as a non-noble dual metal electrocatalyst: the investigation of hydrogen evolution and methanol oxidation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 135, p. 109103, 2019. Citado na página 27.
- ASKARI, M. B. et al. Binary mixed molybdenum cobalt sulfide nanosheets decorated on rGO as a high-performance supercapacitor electrode. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 31, n. 27, p. 275406, 2020. Citado na página 27.
- ASKARI, M. B. et al. Transition-metal dichalcogenides in electrochemical batteries and solar cells. *Micromachines*, MDPI, v. 14, n. 3, p. 691, 2023. Citado na página 27.
- BALDERESCHI, A. Mean-value point in the brillouin zone. *Physical Review B*, APS, v. 7, n. 12, p. 5212, 1973. Citado na página 55.
- BARNOWSKY, T.; KRASHENINNIKOV, A. V.; FRIEDRICH, R. A new group of 2d non-van der waals materials with ultra low exfoliation energies. *Advanced Electronic Materials*, Wiley, v. 9, n. 4, fev. 2023. ISSN 2199-160X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/aelm.202201112>>. Citado na página 73.
- BARTOLOMEO, A. D. *Emerging 2D materials and their van der Waals heterostructures*. [S.l.]: MDPI, 2020. 579 p. Citado na página 27.
- BARTOLOMEO, A. D. et al. Electrical transport and persistent photoconductivity in monolayer MoS_2 phototransistors. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 28, n. 21, p. 214002, 2017. Citado na página 27.
- BARTOLOMEO, A. D. et al. Hysteresis in the transfer characteristics of MoS_2 transistors. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 5, n. 1, p. 015014, 2017. Citado na página 27.
- BARTOLOMEO, A. D. et al. Pressure-tunable ambipolar conduction and hysteresis in thin palladium diselenide field effect transistors. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 29, n. 29, p. 1902483, 2019. Citado na página 27.
- BARTOLOMEO, A. D. et al. Field emission in ultrathin PdSe_2 back-gated transistors. *Advanced Electronic Materials*, Wiley Online Library, v. 6, n. 7, p. 2000094, 2020. Citado na página 27.

- BARTOLOMEO, A. D. et al. A WSe₂ vertical field emission transistor. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 4, p. 1538–1548, 2019. Citado na página 27.
- BASTOS, C. M. O. et al. *Ab initio* investigation of structural stability and exfoliation energies in transition metal dichalcogenides based on Ti-, V-, and Mo-group elements. *Phys. Rev. Mater.*, American Physical Society, v. 3, n. 4, p. 044002, Apr. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.044002>>. Citado na página 62.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988. Citado na página 47.
- BEHURA, S. K. et al. Moiré physics in twisted van der waals heterostructures of 2d materials. *Emergent Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, n. 4, p. 813–826, ago. 2021. ISSN 2522-574X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s42247-021-00270-x>>. Citado na página 72.
- BELSKY, A. et al. New developments in the inorganic crystal structure database (icsd): accessibility in support of materials research and design. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 58, n. 3, p. 364–369, maio 2002. ISSN 0108-7681. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0108768102006948>>. Citado na página 72.
- BERGERHOFF, G. et al. Crystallographic databases. *International Union of Crystallography, Chester*, v. 360, p. 77–95, 1987. Citado na página 68.
- BERKDEMIR, A. et al. Identification of individual and few layers of WS₂ using raman spectroscopy. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 3, n. 1, abr. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep01755>>. Citado na página 73.
- BESSE, R. et al. Size-induced phase evolution of MoSe₂ nanoflakes revealed by density functional theory. *J. Phys. Chem. C*, American Chemical Society, v. 122, n. 35, p. 20483–20488, Aug. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03254>>. Citado na página 60.
- 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 10 vezes nas páginas 12, 17, 60, 62, 68, 73, 74, 85, 107 e 108.
- BESSE, R.; LIMA, M. P.; SILVA, J. L. F. D. Correction to first-principles exploration of two-dimensional transition metal dichalcogenides based on Fe, Co, Ni, and Cu groups and their van der waals heterostructures. *ACS Applied Energy Materials*, American Chemical Society (ACS), v. 5, n. 8, p. 10329–10330, ago. 2022. ISSN 2574-0962. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsaem.2c01941>>. Citado na página 73.
- BESSE, R.; SABINO, F. P.; DA SILVA, J. L. F. Electronic structure of layered quaternary chalcogenide materials for band-gap engineering: The example of Cs₂M^{II}M₃^{IV}Q₈. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, n. 16, p. 165205, Apr. 2016. ISSN 2469-9950, 2469-9969. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.93.165205>>. Citado na página 59.

BHATNAGAR, M. et al. Ultra-broadband photon harvesting in large-area few-layer MoS₂ nanostripe gratings. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 48, p. 24385–24393, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 29.

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, n. 23, p. 235502, June 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.235502>>. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 74.

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 41, 56 e 59.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annals of Physics*, v. 84, n. 4, p. 457–484, 1927. Citado na página 38.

BRACHT, J. M. Dissociação molecular via formalismo kohn-sham da teoria do funcional da densidade: investigação em sistemas modelos unidimensionais. *Mestrado. UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA*, 2018. Citado na página 44.

BUCKO, T.; HAFNER, J.; ANGYAN, J. G. Geometry optimization of periodic systems using internal coordinates. *The Journal of Chemical Physics*, v. 122, n. 12, p. 124508, 03 2005. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1864932>>. Citado na página 59.

BUČKO, T. et al. Improved description of the structure of molecular and layered crystals: Ab initio DFT calculations with van der waals corrections. *J. Phys. Chem. A*, American Chemical Society, v. 114, n. 43, p. 11814–11824, Nov. 2010. ISSN 1089-5639, 1520-5215. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp106469x>>. Citado na página 59.

BUTLER, K. T. et al. Machine learning for molecular and materials science. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 559, n. 7715, p. 547–555, jul. 2018. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41586-018-0337-2>>. Citado na página 78.

BUTLER, K. T.; GAUTAM, G. S.; CANEPA, P. Designing interfaces in energy materials applications with first-principles calculations. *npj Computational Materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 1, p. 19, 2019. Citado na página 41.

CABRAL, L. et al. Tuning the magnetic properties of FeCo thin films through the magnetoelastic effect induced by the au underlayer thickness. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, n. 1, p. 1529–1537, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.8b14736>>. Citado na página 72.

CAO, Y. et al. Magic-angle graphene superlattices: a new platform for unconventional superconductivity. *arXiv preprint arXiv:1803.02342*, 2018. Citado na página 26.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, n. 4A, p. 1318–1343, 2006. Citado na página 40.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980. Citado na página 46.

CHADI, D. J.; COHEN, M. L. Special points in the brillouin zone. *Physical Review B*, APS, v. 8, n. 12, p. 5747, 1973. Citado na página 55.

CHAVES, A. et al. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. *npj 2D Materials and Applications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, n. 1, ago. 2020. ISSN 2397-7132. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41699-020-00162-4>>. Citado 2 vezes nas páginas 76 e 84.

CHEN, S. et al. Synthesis, transfer, and properties of layered FeTe₂ nanocrystals. *ACS nano*, ACS Publications, v. 14, n. 9, p. 11473–11481, 2020. Citado na página 32.

CHEN, X. et al. Functionalization of two-dimensional mos₂: on the reaction between mos₂ and organic thiols. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 128, n. 19, p. 5897–5902, 2016. Citado na página 27.

CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat. Chem.*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 4, p. 263–275, Mar. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/NCHEM.1589>>. Citado na página 60.

CHOUDHARY, K. et al. High-throughput identification and characterization of two-dimensional materials using density functional theory. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 7, n. 1, jul. 2017. ISSN 2045-2322. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-05402-0>>. Citado na página 72.

CHOUDHARY, K.; TAVAZZA, F. Discovery and characterization of 2d materials and their heterostructures. In: _____. *2D Nanoscale Heterostructured Materials*. Elsevier, 2020. p. 1–11. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-817678-8.00001-4>>. Citado na página 72.

CHOUDHURI, I.; TRUHLAR, D. G. Calculating and characterizing the charge distributions in solids. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 16, n. 9, p. 5884–5892, 2020. Citado na página 31.

CIESIELSKI, A.; SAMORÌ, P. Grapheneviasonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem. Soc. Rev.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 43, n. 1, p. 381–398, 2014. ISSN 1460-4744. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60217f>>. Citado na página 73.

ČÍŽEK, J. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 45, n. 11, p. 4256–4266, 1966. Citado na página 39.

CLAVERIE, P.; DINER, S. The concept of molecular structure in quantum theory: Interpretation problems. *Israel Journal of Chemistry*, v. 19, p. 54, 1980. Citado na página 38.

COPPENS, P. Determination of nuclear positions from x-ray data by a double-atom refinement method. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, International Union of Crystallography, v. 27, n. 10, p. 1931–1938, 1971. Citado na página 38.

- CRAMER, C. J.; BICKELHAUPT, F. et al. Essentials of computational chemistry. *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION IN ENGLISH-*, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, v. 42, n. 4, p. 381–381, 2003. Citado na página 39.
- DANELON, J. G. et al. Contrasting the stability, octahedral distortions, and optoelectronic properties of 3D $MABX_3$ and 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$ (B = Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br, I) perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 26, p. 8469–8487, 2024. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D3CP04361D>>. Citado na página 63.
- DEB, A. K.; KUMAR, V. Bandgap engineering in semiconducting one to few layers of SnS and SnSe. *physica status solidi (b)*, Wiley, v. 254, n. 2, p. 1600379, set. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pssb.201600379>>. Citado na página 73.
- DIAS, A. C. et al. First-principles investigation of the role of Cr in the electronic properties of the two-dimensional $Mo_xCr_{1-x}Se_2$ and $W_xCr_{1-x}Se_2$ 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 63.
- DICKINSON, R. G.; PAULING, L. The crystal structure of molybdenite. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 45, n. 6, p. 1466–1471, 1923. Citado na página 27.
- DUAN, Y. et al. Vertical few-layer WSe_2 nanosheets for NO_2 sensing. *ACS Applied Nano Materials*, ACS Publications, v. 4, n. 11, p. 12043–12050, 2021. Citado na página 26.
- DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. *Química Nova*, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 501–508, 2001. Citado na página 41.
- EVARESTOV, R.; SMIRNOV, V. Special points of the brillouin zone and their use in the solid state theory. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 119, n. 1, p. 9–40, 1983. Citado na página 55.
- FAN, X. et al. Pressure evolution of the potential barriers of phase transition of MoS_2 , $MoSe_2$ and $MoTe_2$. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 17, p. 12080–12085, 2016. Citado na página 59.
- FANG, Q. et al. van der waals graphene/ MoS_2 heterostructures: tuning the electronic properties and schottky barrier by applying a biaxial strain. *Materials Advances*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 3, n. 1, p. 624–631, 2022. ISSN 2633-5409. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D1MA00806D>>. Citado na página 72.
- FELDMAN, Y. et al. High-rate, gas-phase growth of MoS_2 nested inorganic fullerenes and nanotubes. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 267, n. 5195, p. 222–225, 1995. Citado na página 27.
- FELTON, J. et al. The interaction of hydrogen with the van der waals crystal γ -inse. *Molecules*, MDPI, v. 25, n. 11, p. 2526, 2020. Citado na página 37.
- FERREIRA, F. et al. Weak ferroelectric charge transfer in layer-asymmetric bilayers of 2d semiconductors. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 11, n. 1, jun. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-021-92710-1>>. Citado 3 vezes nas páginas 59, 62 e 81.

- FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 61, p. 126–148, 1930. Citado na página 39.
- FREYSOLDT, C. et al. First-principles calculations for point defects in solids. *Reviews of modern physics*, APS, v. 86, n. 1, p. 253, 2014. Citado na página 41.
- FRINDT, R.; YOFFE, A. Physical properties of layer structures: optical properties and photoconductivity of thin crystals of molybdenum disulphide. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 273, n. 1352, p. 69–83, 1963. Citado na página 27.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. Citado na página 26.
- GELL-MANN, M.; BRUECKNER, K. A. Correlation energy of an electron gas at high density. *Physical Review*, APS, v. 106, n. 2, p. 364, 1957. Citado na página 46.
- GIUBILEO, F. et al. Effect of electron irradiation on the transport and field emission properties of few-layer MoS₂ field-effect transistors. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 123, n. 2, p. 1454–1461, 2018. Citado na página 27.
- 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 105.
- GONG, C. et al. Electronic and optoelectronic applications based on 2d novel anisotropic transition metal dichalcogenides. *Advanced Science*, Wiley Online Library, v. 4, n. 12, p. 1700231, 2017. Citado na página 37.
- GRAŽULIS, S. et al. Crystallography open database—an open-access collection of crystal structures. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 42, n. 4, p. 726–729, 2009. Citado na página 68.
- GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 132, n. 15, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 41, 51 e 52.
- GRIMME, S. et al. A consistent and accurate *Ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, American Institute of Physics publishing, v. 132, n. 15, p. 154104, Apr. 2010. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3382344>>. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 62.
- GRØNVOLD, F.; RØST, E. The crystal structure of PdSe₂ and PdS₂. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 10, n. 4, p. 329–331, 1957. Citado na página 60.
- GRZESZCZYK, M. et al. Breathing modes in few-layer MoTe₂ activated by h-BN encapsulation. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 116, n. 19, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 29.
- GUO, N. et al. Electronic and magnetic properties of group-V tmds monolayers with defects: a first-principles study. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 176, p. 109540, 2020. Citado na página 31.

GUO, Y. et al. Direct bandgap engineering with local biaxial strain in few-layer MoS₂ bubbles. *Nano Research*, Springer, v. 13, p. 2072–2078, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 29.

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 105.

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 59.

HAMILL, A. et al. Two-fold symmetric superconductivity in few-layer NbSe₂. *Nature physics*, Nature Publishing Group UK London, v. 17, n. 8, p. 949–954, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 30.

HE, C. et al. Chalcogen-dependent catalytic properties of RuX₂ (X= S/Se/Te) nanoparticles decorated carbon nanofibers for hydrogen evolution in acidic and alkaline media. *Nano Research*, Springer, v. 17, n. 4, p. 2528–2537, 2024. Citado na página 33.

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 2 vezes nas páginas 49 e 59.

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 3 vezes nas páginas 40, 41 e 59.

HU, T.; HONG, J. First-principles study of metal adatom adsorption on black phosphorene. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 119, n. 15, p. 8199–8207, abr. 2015. ISSN 1932-7455. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01300>>. Citado na página 79.

HUANG, S.-Z. et al. Optical–acoustic phonon hybridization enhanced thermoelectric performance in a 1t' phase osse2 monolayer. *ACS Applied Energy Materials*, ACS Publications, v. 5, n. 11, p. 14513–14521, 2022. Citado na página 34.

HUANG, T. et al. Transition metal dichalcogenides in photocatalysts. *Two Dimensional Transition Metal Dichalcogenides: Synthesis, Properties, and Applications*, Springer, p. 107–134, 2019. Citado na página 28.

ISLAM, M. A. et al. Exfoliation mechanisms of 2d materials and their applications. *Applied Physics Reviews*, AIP Publishing, v. 9, n. 4, out. 2022. ISSN 1931-9401. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/5.0090717>>. Citado na página 73.

ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and surface forces*. [S.l.]: Academic press, 2011. Citado na página 37.

JAKHAR, M. et al. Engineering 2d materials for photocatalytic water-splitting from a theoretical perspective. *Materials*, MDPI AG, v. 15, n. 6, p. 2221, mar. 2022. ISSN 1996-1944. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma15062221>>. Citado na página 79.

JOENSEN, P.; FRINDT, R.; MORRISON, S. R. Single-layer MoS₂. *Materials research bulletin*, Elsevier, v. 21, n. 4, p. 457–461, 1986. Citado na página 27.

JR, W. C. Energy, specific heat, and magnetic properties of the low-density electron gas. *Physical Review*, APS, v. 122, n. 5, p. 1437, 1961. Citado na página 46.

JUNG, J. H.; PARK, C.-H.; IHM, J. A rigorous method of calculating exfoliation energies from first principles. *Nano letters*, ACS Publications, v. 18, n. 5, p. 2759–2765, 2018. Citado na página 73.

KADDAR, Y. et al. Dirac fermions in blue phosphorene monolayer. *Advanced Functional Materials*, Wiley, v. 33, n. 21, fev. 2023. ISSN 1616-3028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202213664>>. Citado na página 76.

KANDEMIR, A. et al. Structural, electronic and phononic properties of PtSe₂: from monolayer to bulk. *Semiconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 33, n. 8, p. 085002, jun. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-6641/aacba2>>. Citado na página 73.

KAWAI, S. et al. Van der waals interactions and the limits of isolated atom models at interfaces. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 1, p. 11559, 2016. Citado na página 41.

KHALATBARI, H. et al. Band structure engineering of NiS₂ monolayer by transition metal doping. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 5779, 2021. Citado na página 34.

KIM, H.-g.; CHOI, H. J. Quasiparticle band structures of bulk and few-layer PdSe₂ from first-principles GW calculations. *Physical Review B*, APS, v. 103, n. 16, p. 165419, 2021. Citado na página 31.

KIM, H.-g.; CHOI, H. J. Thickness dependence of work function, ionization energy, and electron affinity of Mo and W dichalcogenides from DFT and GW calculations. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 103, n. 8, fev. 2021. ISSN 2469-9969. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.103.085404>>. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 31.

KIM, H.-g.; CHOI, H. J. Thickness dependence of work function, ionization energy, and electron affinity of Mo and W dichalcogenides from DFT and GW calculations. *Physical review B*, APS, v. 103, n. 8, p. 085404, 2021. Citado na página 31.

KINOSHITA, K. et al. Resonant tunneling between quantized subbands in van der waals double quantum well structure based on few-layer WSe₂. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 22, n. 12, p. 4640–4645, 2022. Citado na página 26.

KIPCZAK, Ł. et al. The optical signature of few-layer ReSe₂. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 128, n. 4, 2020. Citado na página 26.

KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: John Wiley & sons, inc, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 54.

- KODA, D. S. et al. Coincidence lattices of 2d crystals: Heterostructure predictions and applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 120, n. 20, p. 10895–10908, maio 2016. ISSN 1932-7455. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01496>>. Citado na página 72.
- KOHN, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, v. 71, n. 5, p. 1253–1266, 1999. Citado na página 40.
- 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 4 vezes nas páginas 40, 42, 45 e 59.
- KONG, D. et al. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers. *Nano letters*, ACS Publications, v. 13, n. 3, p. 1341–1347, 2013. Citado na página 27.
- KÖSTER, J. et al. Evaluation of TEM methods for their signature of the number of layers in mono-and few-layer TMDs as exemplified by MoS₂ and MoTe₂. *Micron*, Elsevier, v. 160, p. 103303, 2022. Citado na página 26.
- KOZAWA, D. et al. Photodetection in p–n junctions formed by electrolyte-gated transistors of two-dimensional crystals. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 109, n. 20, 2016. Citado na página 27.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, APS, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. Citado 3 vezes nas páginas 39, 41 e 59.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, APS, v. 48, n. 17, p. 13115, 1993. Citado 3 vezes nas páginas 39, 41 e 59.
- 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 59.
- 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 50.
- KUMAR, R. et al. Transition metal dichalcogenides-based flexible gas sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 303, p. 111875, 2020. Citado na página 28.
- LANGRETH, D. C.; MEHL, M. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Physical Review B*, APS, v. 28, n. 4, p. 1809, 1983. Citado na página 47.
- LEE, J.; SORESCU, D. C.; DENG, X. Tunable lattice constant and band gap of single- and few-layer ZnO. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 7, p. 1335–1340, mar. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00432>>. Citado na página 73.

- LI, F. et al. Electronic and optical properties of pristine and vertical and lateral heterostructures of janus MoSSe and WSSe. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 23, p. 5959–5965, nov. 2017. ISSN 1948-7185. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02841>>. Citado na página 81.
- LI, W. et al. Density functional theory and beyond for band-gap screening: Performance for transition-metal oxides and dichalcogenides. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 9, n. 7, p. 2950–2958, 2013. PMID: 26583978. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ct400235w>>. Citado na página 59.
- LIN, J.-X. et al. Spin-orbit–driven ferromagnetism at half moiré filling in magic-angle twisted bilayer graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 375, n. 6579, p. 437–441, 2022. Citado na página 26.
- LIN, Z. et al. Thermal expansion coefficient of few-layer MoS₂ studied by temperature-dependent raman spectroscopy. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 7037, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 30.
- LONDON, F. The general theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society*, The Royal Society of Chemistry, v. 33, p. 8b–26, 1937. Citado na página 37.
- LU, C. et al. Influence of an electric field on the optical properties of few-layer graphene with ab stacking. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 14, p. 144427, 2006. Citado na página 25.
- LU, J. et al. Large-area uniform few-layer PtS₂: Synthesis, structure and physical properties. *Materials Today Physics*, Elsevier, v. 18, p. 100376, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 33.
- LUCA, M. D. et al. New insights in the lattice dynamics of monolayers, bilayers, and trilayers of WSe₂ and unambiguous determination of few-layer-flakes' thickness. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 7, n. 2, p. 025004, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 30.
- LUI, C. H. et al. Observation of an electrically tunable band gap in trilayer graphene. *Nature Physics*, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 12, p. 944–947, 2011. Citado na página 25.
- 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 27.
- MAJEE, A. K. et al. Current rerouting improves heat removal in few-layer WSe₂ devices. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 12, n. 12, p. 14323–14330, 2020. Citado na página 26.
- MAK, K. F. et al. The evolution of electronic structure in few-layer graphene revealed by optical spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 107, n. 34, p. 14999–15004, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 76.
- MAK, K. F.; SHAN, J.; HEINZ, T. F. Electronic structure of few-layer graphene: experimental demonstration of strong dependence on stacking sequence. *Physical review letters*, APS, v. 104, n. 17, p. 176404, 2010. Citado na página 25.

- MAKKAR, P.; GHOSH, N. N. A review on the use of DFT for the prediction of the properties of nanomaterials. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 45, p. 27897–27924, 2021. Citado na página 41.
- MAKOV, G.; PAYNE, M. C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 51, p. 4014–4022, Feb 1995. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.4014>>. Citado na página 59.
- MANDYAM, S. V.; KIM, H. M.; DRNDIĆ, M. Large area few-layer tmd film growths and their applications. *Journal of Physics: Materials*, IOP Publishing, v. 3, n. 2, p. 024008, 2020. Citado na página 26.
- MATTSSON, A. In pursuit of the "divine"functional. *Science*, v. 298, n. 5594, p. 759, 2002. Citado na página 40.
- MBAYACHI, V. B. et al. Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, Elsevier, v. 3, p. 100163, 2021. Citado na página 25.
- MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. et al. *Compendium of chemical terminology*. [S.l.]: Blackwell Science Oxford, 1997. v. 1669. Citado na página 37.
- MENG, L. et al. Dirac–weyl semimetal phase in noncentrosymmetric transition metal monochalcogenides mote and wte. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 39, p. 12151–12159, 2019. ISSN 2050-7534. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9TC03339D>>. Citado na página 76.
- MENSHCHIKOVA, T. V. et al. Band structure engineering in topological insulator based heterostructures. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 13, n. 12, p. 6064–6069, dez. 2013. ISSN 1530-6992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl403312y>>. Citado na página 76.
- MILLER, J. S. Viewpoint: Metalloids—an electronic band structure perspective. *Chemistry – A European Journal*, Wiley, v. 25, n. 48, p. 11177–11179, ago. 2019. ISSN 1521-3765. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201903167>>. Citado na página 79.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976. Citado na página 55.
- MOUCHEREK, F. et al. Prediction of electronic and optical properties of monoclinic 1t'-phase OsSe₂ monolayer using DFT principles. *Materials Today Communications*, Elsevier, v. 33, p. 104764, 2022. Citado na página 34.
- MOUNET, N. et al. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds. *Nature Nanotechnology*, v. 13, n. 3, p. 246–252, Mar 2018. ISSN 1748-3395. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41565-017-0035-5>>. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 74.
- MUSIKHIN, S. et al. Crumpled few-layer graphene: Connection between morphology and optical properties. *Carbon*, Elsevier, v. 182, p. 677–690, 2021. Citado na página 25.

- NEUGEBAUER, J.; SCHEFFLER, M. Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 46, n. 24, p. 16067–16080, Dec. 1992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.16067>>. Citado na página 59.
- 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 na página 25.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005. Citado na página 26.
- OYEDELE, A. D. et al. PdSe₂: pentagonal two-dimensional layers with high air stability for electronics. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 139, n. 40, p. 14090–14097, 2017. Citado na página 27.
- PALDUS, J.; ČÍŽEK, J.; SHAVITT, I. Correlation problems in atomic and molecular systems. iv. extended coupled-pair many-electron theory and its application to the b h 3 molecule. *Physical Review A*, APS, v. 5, n. 1, p. 50, 1972. Citado na página 39.
- PARK, M. et al. MoS₂-based tactile sensor for electronic skin applications. *Advanced Materials*, v. 28, n. 13, p. 2556–2562, 2016. Citado na página 28.
- PARR, R. G.; YANG, W. *Book density functional theory of atoms and molecules*. [S.l.]: Oxford University Press, New York, 1989. Citado na página 49.
- PEELAERS, H.; WALLE, C. Van de. First-principles study of van der Waals interactions in MoS₂ and MoO₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 26, n. 30, p. 305502, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 59.
- PENG, Z. et al. Strain engineering of 2d semiconductors and graphene: from strain fields to band-structure tuning and photonic applications. *Light: Science & Applications*, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 1, p. 190, 2020. Citado na página 26.
- PERDEW, J. et al. Prescription for the design and selection of density functional approximations: more constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of Chemical Physics*, v. 123, p. 062201, 2005. Citado na página 40.
- 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 3 vezes nas páginas 48, 49 e 59.
- PERDEW, J. P. et al. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, APS, v. 48, n. 7, p. 4978, 1993. Citado na página 47.
- PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, APS, v. 46, n. 11, p. 6671, 1992. Citado na página 47.

PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 1996. Citado na página 49.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 48.

PERDEW, J. P. et al. Understanding band gaps of solids in generalized kohn–sham theory. *Proceedings of the national academy of sciences*, National Acad Sciences, v. 114, n. 11, p. 2801–2806, 2017. Citado na página 49.

PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8800, 1986. Citado na página 40.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical review B*, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981. Citado na página 46.

PI, L. et al. Recent progress on 2D noble-transition-metal dichalcogenides. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 29, n. 51, p. 1904932, 2019. Citado na página 27.

PONNUSAMY, R.; ROUT, C. S. Transition metal dichalcogenides in sensors. *Two Dimensional Transition Metal Dichalcogenides: Synthesis, Properties, and Applications*, Springer, p. 293–329, 2019. Citado na página 28.

PRITCHARD, H.; SKINNER, H. The concept of electronegativity. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 55, n. 4, p. 745–786, 1955. Citado na página 74.

QIU, H. et al. Ternary-responsive field-effect transistors and multilevel memories based on asymmetrically functionalized janus few-layer WSe₂. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 31, n. 36, p. 2102721, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 29.

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 82.

RANDVIIR, E. P.; BROWNSON, D. A.; BANKS, C. E. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, Elsevier BV, v. 17, n. 9, p. 426–432, nov. 2014. ISSN 1369-7021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.06.001>>. Citado na página 73.

RAVINDRA, N. M.; TANG, W.; RASSAY, S. Transition metal dichalcogenides properties and applications. *Semiconductors: Synthesis, Properties and Applications*, Springer, p. 333–396, 2019. Citado na página 27.

RECKIEN, W. et al. Implementation of empirical dispersion corrections to density functional theory for periodic systems. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 33, n. 25, p. 2023–2031, 2012. Citado na página 51.

- REGIS, N. M.; Da Silva, J. L.; LIMA, M. P. Ab initio investigation of the adsorption properties of molecules on MoS₂ pristine and with sulfur vacancy. *Materials Today Communications*, v. 38, p. 107710, 2024. ISSN 2352-4928. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492823024017>>. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 63.
- RÊGO, C. R. et al. Comparative study of van der waals corrections to the bulk properties of graphite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 27, n. 41, p. 415502, 2015. Citado na página 51.
- REITHMAYER, K. et al. High-pressure single-crystal structure study on calaverite, AuTe₂. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, International Union of Crystallography, v. 49, n. 1, p. 6–11, 1993. Citado na página 60.
- RIIS-JENSEN, A. C.; PANDEY, M.; THYGESEN, K. S. Efficient charge separation in 2D janus van der waals structures with built-in electric fields and intrinsic p–n doping. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 43, p. 24520–24526, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05792>>. Citado na página 62.
- RODIN, A. et al. Collective excitations in 2D materials. *Nature Reviews Physics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 2, n. 10, p. 524–537, set. 2020. ISSN 2522-5820. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s42254-020-0214-4>>. Citado na página 82.
- SALARIZADEH, P.; ASKARI, M. B. MoS₂–ReS₂/rGO: a novel ternary hybrid nanostructure as a pseudocapacitive energy storage material. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 874, p. 159886, 2021. Citado na página 27.
- SALARIZADEH, P.; ASKARI, M. B.; BARTOLOMEO, A. D. MoS₂/Ni₃S₂/reduced graphene oxide nanostructure as an electrocatalyst for alcohol fuel cells. *ACS Applied Nano Materials*, ACS Publications, v. 5, n. 3, p. 3361–3373, 2022. Citado na página 27.
- SCHWERTFEGER, P. The pseudopotential approximation in electronic structure theory. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 12, n. 17, p. 3143–3155, 2011. Citado na página 56.
- SHIN, H. J.; BAE, S.; SIM, S. Ultrafast auger process in few-layer PtSe₂. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 43, p. 22185–22191, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 33.
- 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 27.
- SLATER, J. C. Note on hartree's method. *Physical Review*, APS, v. 35, n. 2, p. 210, 1930. Citado na página 39.
- SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, APS, v. 51, n. 10, p. 846, 1937. Citado na página 56.
- SPLENDIANI, A. et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, 2010. Citado na página 27.

- STEINER, S. et al. Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ alloys. *Physical review B*, APS, v. 93, n. 22, p. 224425, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 59.
- TAI, K.-L. et al. Atomic-scale fabrication of in-plane heterojunctions of few-layer MoS_2 via in situ scanning transmission electron microscopy. *Small*, Wiley Online Library, v. 16, n. 3, p. 1905516, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 28.
- TAKEYAMA, K. et al. Resonant tunneling due to van der waals quantum-well states of few-layer WSe_2 in $\text{WSe}_2/\text{h-BN}/\text{p}^+-\text{MoS}_2$ junction. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 21, n. 9, p. 3929–3934, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 30.
- TAN, Q.-H. et al. Breakdown of raman selection rules by fröhlich interaction in few-layer WS_2 . *Nano Research*, Springer, v. 14, p. 239–244, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 30.
- TANG, D.-M. et al. Nanomechanical cleavage of molybdenum disulphide atomic layers. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 5, n. 1, abr. 2014. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms4631>>. Citado na página 73.
- TANG, H. et al. Recent progress in devices and circuits based on wafer-scale transition metal dichalcogenides. *Science China Information Sciences*, Springer, v. 62, p. 1–19, 2019. Citado na página 28.
- TANG, K. et al. Electric-field-induced energy gap in few-layer graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 115, n. 19, p. 9458–9464, 2011. Citado na página 25.
- TENNE, R. et al. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 360, n. 6403, p. 444–446, 1992. Citado na página 27.
- TKATCHENKO, A. Current understanding of van der waals effects in realistic materials. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 25, n. 13, p. 2054–2061, 2015. Citado na página 41.
- TRICKEY, S. B. et al. Interplanar binding and lattice relaxation in a graphite dilayer. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 45, p. 4460–4468, Feb 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.4460>>. Citado na página 73.
- TSERKEZIS, C. et al. On the applicability of quantum-optical concepts in strong-coupling nanophotonics. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 83, n. 8, p. 082401, 2020. Citado na página 27.
- URBAN, F. et al. Isotropic conduction and negative photoconduction in ultrathin PtSe_2 films. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 117, n. 19, 2020. Citado na página 27.
- URBAN, F. et al. Environmental effects on the electrical characteristics of back-gated WSe_2 field-effect transistors. *Nanomaterials*, MDPI, v. 8, n. 11, p. 901, 2018. Citado na página 27.
- URBAN, F. et al. Transport and field emission properties of MoS_2 bilayers. *Nanomaterials*, MDPI, v. 8, n. 3, p. 151, 2018. Citado na página 27.

VEERALINGAM, S.; BADHULIKA, S. Bi-metallic sulphides 1D Bi₂S₃ microneedles/1D RuS₂ nano-rods based nn heterojunction for large area, flexible and high-performance broadband photodetector. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 885, p. 160954, 2021. Citado na página 32.

VIEIRA, D. *Estudo das Oscilações de Friedel em Modelos de Metais Unidimensionais*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 2006. Citado na página 41.

VIEIRA, D.; CAPELLE, K. Investigation of self-interaction corrections for an exactly solvable model system: Orbital dependence and electron localization. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 6, n. 11, p. 3319–3329, 2010. PMID: 26617086. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ct100352r>>. Citado na página 79.

VILLARS, P. et al. *PAULING FILE Multinaries Edition–2012*. [S.l.]: Springer Materials, 2012. Citado na página 71.

VOGT, K. T. et al. Ultrafast photocurrent and absorption microscopy of few-layer transition metal dichalcogenide devices that isolate rate-limiting dynamics driving fast and efficient photoresponse. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 124, n. 28, p. 15195–15204, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 30.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980. Citado na página 46.

WAN, J. et al. Boosting pseudocapacity by assembling few-layer WS₂ into mesoporous nanofibers towards high-performance anode. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 345, p. 136238, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 29.

WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 11, p. 699–712, 2012. Citado na página 26.

WANG, Y. et al. Real-space detection and manipulation of two-dimensional quantum well states in few-layer MoS₂. *Physical Review B*, APS, v. 105, n. 8, p. L081404, 2022. Citado na página 26.

WILLHELM, D. et al. Predicting van der waals heterostructures by a combined machine learning and density functional theory approach. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 14, n. 22, p. 25907–25919, 2022. Citado na página 41.

WILSON, J. A.; YOFFE, A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 18, n. 73, p. 193–335, 1969. Citado na página 27.

WU, L. et al. In-plane epitaxy-strain-tuning intralayer and interlayer magnetic coupling in CrSe₂ and CrTe₂ monolayers and bilayers. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 106, p. L081401, Aug 2022. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.106.L081401>>. Citado na página 72.

- YADAV, P. et al. A biodegradable polymer-assisted efficient and universal exfoliation route to a stable few layer dispersion of transition metal dichalcogenides. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 276, p. 125347, 2022. Citado na página 26.
- YAGMURCUKARDES, M. et al. Quantum properties and applications of 2D janus crystals and their superlattices. *Applied Physics Reviews*, AIP Publishing, v. 7, n. 1, fev. 2020. ISSN 1931-9401. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.5135306>>. Citado na página 81.
- YAKOVKIN, I.; DOWBEN, P. The problem of the band gap in LDA calculations. *Surface Review and Letters*, World Scientific, v. 14, n. 03, p. 481–487, 2007. Citado na página 40.
- YANG, C.-C. et al. Enabling monolithic 3D image sensor using large-area monolayer transition metal dichalcogenide and logic/memory hybrid 3D⁺IC. In: IEEE. *2016 Ieee Symposium on Vlsi Technology*. [S.l.], 2016. p. 1–2. Citado na página 28.
- YANG, K. et al. Modulation of the magnetic, electronic, and optical behaviors of WS₂ after metals adsorption: a first-principles study. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 571, p. 111903, 2023. Citado na página 31.
- YANG, R. et al. High-yield production of mono- or few-layer transition metal dichalcogenide nanosheets by an electrochemical lithium ion intercalation-based exfoliation method. *Nature Protocols*, Springer Science and Business Media LLC, v. 17, n. 2, p. 358–377, jan. 2022. ISSN 1750-2799. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41596-021-00643-w>>. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 28.
- YANG, S. et al. Wafer-like FeSe₂-NiSe₂/C nanosheets as efficient anode for high-performances lithium batteries. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 746, p. 137274, 2020. Citado na página 32.
- YANG, Y. et al. Controllable growth of type-II dirac semimetal PtTe₂ atomic layer on Au substrate for sensitive room temperature terahertz photodetection. *InfoMat*, Wiley Online Library, v. 3, n. 6, p. 705–715, 2021. Citado na página 33.
- YU, Z. G.; YAKOBSON, B. I.; ZHANG, Y.-W. Realizing indirect-to-direct band gap transition in few-layer two-dimensional MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se). *ACS Applied Energy Materials*, American Chemical Society (ACS), v. 1, n. 8, p. 4115–4121, jul. 2018. ISSN 2574-0962. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsaem.8b00774>>. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 30.
- ZHANG, C. et al. Systematic study of electronic structure and band alignment of monolayer transition metal dichalcogenides in van der waals heterostructures. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 4, n. 1, p. 015026, nov. 2016. ISSN 2053-1583. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/4/1/015026>>. Citado na página 79.
- ZHANG, D. et al. Layered iron pyrite for ultrafast photonics application. *Nanophotonics*, De Gruyter, v. 9, n. 8, p. 2515–2522, 2020. Citado na página 32.
- ZHANG, K.-C. et al. Thickness-dependent anisotropic transport of phonons and charges in few-layered PdSe₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 23, n. 34, p. 18869–18884, 2021. Citado na página 34.

- ZHANG, X. et al. Centimeter-scale few-layer PdS₂: fabrication and physical properties. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 13, n. 36, p. 43063–43074, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 33.
- ZHAO, Y. et al. Hexagonal RuSe₂ nanosheets for highly efficient hydrogen evolution electrocatalysis. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 133, n. 13, p. 7089–7093, 2021. Citado na página 33.
- ZHOU, X.; SUN, H.; BAI, X. Two-dimensional transition metal dichalcogenides: synthesis, biomedical applications and biosafety evaluation. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, Frontiers Media SA, v. 8, p. 236, 2020. Citado na página 26.
- ZHU, T. et al. Transport properties of few-layer NbSe₂: From electronic structure to thermoelectric properties. *Materials Today Physics*, Elsevier, v. 27, p. 100789, 2022. Citado na página 26.
- ZUO, Y. et al. Defect engineering in two-dimensional layered PdTe₂ for enhanced hydrogen evolution reaction. *ACS Catalysis*, ACS Publications, v. 13, n. 4, p. 2601–2609, 2023. Citado na página 33.

APÊNDICE A – Parâmetro de Simulação

A.1 Projtores PAW Selecionados

Selecionamos projtores de onda aumentada (PAW) com a variante GW e o valor mais baixo para ENMAX entre eles. A tabela A.1 identifica os projtores PAW empregados para cada espécie atômica.

Tabela A.1 – Projtores PAW selecionados para cada elemento. Nome do projtor (título); data de criação (data); número de elétrons de valência (Z_{val}); distribuição eletrônica de valência (valência); e energia de corte máxima recomendada (ENMAX). Obtivemos esses projtores da biblioteca potpaw_pbe_5.4.

Elemento	título	data	Z_{val}	valência	ENMAX (eV)
Fe	Fe_GW	31/03/2010	8	$3d^74s^1$	321.007
Ru	Ru_sv_GW	05/12/2013	16	$4s^24p^64d^8$	348.106
Os	Os_sv_GW	23/03/2010	16	$5s^25p^65d^8$	319.773
Ni	Ni_GW	31/03/2010	10	$3d^94s^1$	357.323
Pd	Pd_GW	06/03/2008	10	$4d^95s^1$	250.925
Pt	Pt_GW	10/03/2009	10	$5d^96s^1$	248.716
S	S_GW	19/03/2012	6	$3s^23p^4$	258.689
Se	Se_GW	20/03/2012	6	$4s^24p^4$	211.555
Te	Te_GW	22/03/2012	6	$5s^25p^4$	174.982

A.2 Fases Cristalinas

A Tabela A.2 identifica a fase cristalina de cada composição e o número de fórmulas unitárias por camada. Essas estruturas corroboram com os dados apresentados no banco de dados computacional de materiais bidimensionais (C2DB) (HAASTRUP et al., 2018; GJERDING et al., 2021).

Tabela A.2 – Composições MQ_2 (Composição), a respectiva estrutura cristalina (Estrutura) e o número de fórmulas unitárias por camada ($\frac{f.u.}{camada}$).

Composição	Estrutura	$\frac{f.u.}{camada}$
FeS ₂	1T'	2
FeSe ₂	1T'	2
FeTe ₂	1T'	2
RuS ₂	1T'	2
RuSe ₂	1T'	2
RuTe ₂	1T'	2
NiS ₂	1T	1
NiSe ₂	1T	1
OsS ₂	1T'	2
OsSe ₂	1T'	2
OsTe ₂	1T'	2
PdS ₂	PdS ₂ -type	2
PdSe ₂	1T	1
PdTe ₂	Calaverite	2
PtS ₂	Calaverite	2
PtSe ₂	Calaverite	2
PtTe ₂	1T	1

APÊNDICE B – Propriedades Estruturais

B.1 Resultados

B.1.1 Parâmetros de rede e energias totais

Tabela B.3 – Parâmetros de rede para as estruturas cristalinas 2D (cristais de van der Waals) obtidos de nossas estruturas otimizadas (a_0 , b_0 e c_0) em comparação com valores de referência extraídos da Ref.([BESSE; LIMA; SILVA, 2019](#)), a'_0 , b'_0 e c'_0 . A tabela também apresenta a energia total extraída de nossas simulações.

Composição	a_0 (Å)	a'_0 (Å)	b_0 (Å)	b'_0 (Å)	c_0 (Å)	c'_0 (Å)	E_{tot} (eV)
FeS ₂	5,30	5,29	3,23	3,23	11,15	11,19	-72,649 257
FeSe ₂	5,55	5,56	3,40	3,41	11,30	11,28	-67,724 029
FeTe ₂	5,92	5,92	3,69	3,69	12,12	12,12	-62,953 334
OsS ₂	5,52	5,52	3,53	3,53	11,07	11,07	-88,728 927
OsSe ₂	5,74	5,74	3,68	3,68	11,60	11,58	-83,072 653
OsTe ₂	6,08	6,08	3,92	3,92	12,23	12,23	-78,623 024
RuS ₂	5,54	5,54	3,46	3,46	11,00	11,00	-76,255 838
RuSe ₂	5,76	5,76	3,61	3,61	11,52	11,50	-71,343 568
RuTe ₂	6,09	6,09	3,86	3,86	12,13	12,13	-67,520 637
NiS ₂	3,39	3,39	3,39	3,39	4,44	4,44	-15,144 800
NiSe ₂	3,59	3,59	3,59	3,59	4,68	4,68	-14,195 620
PdS ₂	5,52	5,52	5,59	5,59	7,36	7,46	-60,574 487
PdSe ₂	3,78	3,79	3,78	3,79	4,69	4,67	-14,158 367
PdTe ₂	7,04	7,04	4,07	4,08	5,01	5,02	-27,284 751
PtS ₂	6,24	6,25	3,61	3,61	4,58	4,59	-32,758 880
PtSe ₂	6,57	6,57	3,79	3,79	4,77	4,75	-30,847 610
PtTe ₂	4,07	4,07	4,07	4,07	5,03	5,03	-14,819 852

Tabela B.4 – Parâmetros de rede para as estruturas cristalinas 2D (cristais de van der Waals) obtidos de nossas estruturas otimizadas (α_0 , β_0 e γ_0) em comparação com os valores de referência extraídos de Ref.([BESSE; LIMA; SILVA, 2019](#)), α'_0 , β'_0 e γ'_0 .

Composição	α_0 (°)	α'_0 (°)	β_0 (°)	β'_0 (°)	γ_0 (°)	γ'_0 (°)
FeS ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
FeSe ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
FeTe ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
OsS ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
OsSe ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
OsTe ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
RuS ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
RuSe ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
RuTe ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
NiS ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	120,0	120,0
NiSe ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	120,0	120,0
PdS ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
PdSe ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	120,0	120,0
PdTe ₂	90,0	90,0	89,7	89,5	90,0	90,0
PtS ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
PtSe ₂	90,0	90,0	90,2	89,9	90,0	90,0
PtTe ₂	90,0	90,0	90,0	90,0	120,0	120,0

Tabela B.5 – Monocamada: parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), ângulos entre os vetores de rede (α_0 , β_0 e γ_0), e energias totais (E_{tot}) para cada composição MQ_2 obtidos a partir de estruturas cristalinas 2D relaxadas.

Composição	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	E_{tot} (eV)
FeS ₂	5,29	3,21	17,92	90,0	90,0	90,0	-35,906 811
FeSe ₂	5,52	3,36	18,14	90,0	90,0	90,0	-33,292 367
FeTe ₂	5,89	3,62	18,43	90,0	90,0	90,0	-30,726 678
RuS ₂	5,54	3,44	18,06	90,0	90,0	90,0	-37,583 456

Continua na próxima página

Tabela B.5 – continuação da página anterior

Composição	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	E_{tot} (eV)
RuSe ₂	5,76	3,58	18,29	90,0	90,0	90,0	-35,018 637
RuTe ₂	6,11	3,79	18,61	90,0	90,0	90,0	-32,910 578
OsS ₂	5,52	3,51	18,08	90,0	90,0	90,0	-43,789 978
OsSe ₂	5,74	3,65	18,31	90,0	90,0	90,0	-40,864 229
OsTe ₂	6,11	3,86	18,62	90,0	90,0	90,0	-38,491 721
NiS ₂	3,33	3,33	17,29	90,0	90,0	120,0	-14,777 136
NiSe ₂	3,52	3,52	17,43	90,0	90,0	120,0	-13,675 026
PdS ₂	5,46	5,56	16,22	90,0	90,0	90,0	-29,313 950
PdSe ₂	3,70	3,70	17,57	90,0	90,0	120,0	-13,567 794
PdTe ₂	6,89	3,99	17,74	90,0	89,4	90,0	-25,692 943
PtS ₂	6,17	3,56	17,39	90,0	90,1	90,0	-32,010 652
PtSe ₂	6,45	3,72	17,55	90,0	90,2	90,0	-29,903 285
PtTe ₂	3,98	3,98	17,70	90,0	90,0	120,0	-14,178 477

Tabela B.6 – Bicamada: parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), ângulos entre os vetores de rede (α_0 , β_0 e γ_0), e energias totais (E_{tot}) para cada composição MQ_2 obtidos a partir de estruturas cristalinas 2D relaxadas.

Composition	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	E_{tot} (eV)
FeS ₂	5,29	3,22	23,50	90,0	90,0	90,0	-72,214 409
FeSe ₂	5,53	3,38	23,79	90,0	90,0	90,0	-67,115 405
FeTe ₂	5,91	3,66	24,49	90,0	90,0	90,0	-62,137 805
RuS ₂	5,54	3,45	23,56	90,0	90,0	90,0	-75,686 886
RuSe ₂	5,76	3,60	24,04	90,0	90,0	90,0	-70,668 401
RuTe ₂	6,10	3,83	24,67	90,0	90,0	90,0	-66,604 786
OsS ₂	5,52	3,52	23,61	90,0	90,0	90,0	-88,126 780
OsSe ₂	5,74	3,66	24,12	90,0	90,0	90,0	-82,374 528
OsTe ₂	6,10	3,89	24,74	90,0	90,0	90,0	-77,754 667
NiS ₂	3,36	3,36	21,73	90,0	90,0	120,0	-29,871 747
NiSe ₂	3,56	3,56	22,11	90,0	90,0	120,0	-27,810 483
PdS ₂	5,49	5,57	19,91	90,0	90,0	90,0	-59,543 447
PdSe ₂	3,75	3,75	22,26	90,0	90,0	120,0	-27,638 277

Continued on next page

Tabela B.6 – continued from previous page

Composition	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	E_{tot} (eV)
PdTe ₂	6,98	4,01	22,75	90,0	89,54	90,0	-52,796 425
PtS ₂	6,20	3,58	21,98	90,0	90,1	90,0	-64,708 149
PtSe ₂	6,51	3,76	22,32	90,0	90,2	90,0	-60,631 787
PtTe ₂	4,02	4,02	22,73	90,0	90,0	120,0	-28,919 434

Tabela B.7 – Tricamada: parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), ângulos entre os vetores de rede (α_0 , β_0 e γ_0), e energias totais (E_{tot}) para cada composição MQ_2 obtidos a partir de estruturas cristalinas 2D relaxadas.

Composition	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	E_{tot} (eV)
FeS ₂	5,29	3,22	29,08	90,0	90,0	90,0	-108,534 938
FeSe ₂	5,54	3,39	29,44	90,0	90,0	90,0	-100,963 014
FeTe ₂	5,91	3,66	30,55	90,0	90,0	90,0	-93,610 524
RuS ₂	5,54	3,46	34,56	90,0	90,0	90,0	-113,808 778
RuSe ₂	5,76	3,60	29,79	90,0	90,0	90,0	-106,335 083
RuTe ₂	6,10	3,84	30,73	90,0	90,0	90,0	-100,365 712
OsS ₂	5,52	3,52	29,15	90,0	90,0	90,0	-132,485 908
OsSe ₂	5,74	3,67	29,92	90,0	90,0	90,0	-123,905 737
OsTe ₂	6,09	3,90	30,86	90,0	90,0	90,0	-117,050 875
NiS ₂	3,37	3,37	26,17	90,0	90,0	120,0	-44,999 646
NiSe ₂	3,57	3,57	26,79	90,0	90,0	120,0	-41,998 984
PdS ₂	5,49	5,57	23,59	90,0	90,0	90,0	-89,809 489
PdSe ₂	3,77	3,77	26,95	90,0	90,0	120,0	-41,747 268
PdTe ₂	7,01	4,04	27,77	90,0	89,6	90,0	-80,068 584
PtS ₂	6,21	3,59	26,56	90,0	90,1	90,0	-97,451 975
PtSe ₂	6,52	3,77	27,09	90,0	90,2	90,0	-91,445 215
PtTe ₂	4,04	4,04	27,76	90,0	90,0	120,0	-43,707 356

Tabela B.8 – Tetracamada: parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), ângulos entre os vetores de rede (α_0 , β_0 e γ_0), e energias totais (E_{tot}) para cada composição MQ_2 obtidos a partir de estruturas cristalinas 2D relaxadas.

Composition	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	E_{tot} (eV)
FeS ₂	5,29	3,22	34,66	90,0	90,0	90,0	-144,860 537
FeSe ₂	5,54	3,39	35,09	90,0	90,0	90,0	-134,829 436
FeTe ₂	5,92	3,67	36,61	90,0	90,0	90,0	-125,078 956
RuS ₂	5,54	3,46	34,56	90,0	90,0	90,0	-151,937 706
RuSe ₂	5,76	3,61	35,54	90,0	90,0	90,0	-142,005 387
RuTe ₂	6,10	3,85	36,80	90,0	90,0	90,0	-134,117 326
OsS ₂	5,52	3,52	34,68	90,0	90,0	90,0	-176,850 655
OsSe ₂	5,74	3,67	35,72	90,0	90,0	90,0	-165,446 560
OsTe ₂	6,09	3,90	36,97	90,0	90,0	90,0	-156,362 666
NiS ₂	3,37	3,37	30,61	90,0	90,0	120,0	-60,145 766
NiSe ₂	3,57	3,57	31,47	90,0	90,0	120,0	-56,201 399
PdS ₂	5,50	5,57	27,27	90,0	90,0	90,0	-120,089 064
PdSe ₂	3,77	3,77	31,64	90,0	90,0	120,0	-55,939 584
PdTe ₂	7,01	4,05	32,78	90,0	89,6	90,0	-107,422 189
PtS ₂	6,23	3,59	31,14	90,0	90,0	90,0	-130,205 356
PtSe ₂	6,53	3,78	31,86	90,0	90,2	90,0	-122,279 480
PtTe ₂	4,04	4,04	32,80	90,0	90,0	120,0	-58,508 356

Tabela B.9 – Pentacamada: parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), ângulos entre os vetores de rede (α_0 , β_0 e γ_0), e energias totais (E_{tot}) para cada composição MQ_2 obtidos a partir de estruturas cristalinas 2D relaxadas.

Composition	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	E_{tot} (eV)
FeS ₂	5,29	3,23	40,24	90,0	90,0	90,0	-181,184 206
FeSe ₂	5,55	3,40	40,74	90,0	90,0	90,0	-168,687 263
FeTe ₂	5,92	3,67	42,67	90,0	90,0	90,0	-156,553 731
RuS ₂	5,54	3,46	40,06	90,0	90,0	90,0	-190,066 815
RuSe ₂	5,76	3,61	41,29	90,0	90,0	90,0	-177,678 324

Continued on next page

Tabela B.9 – continued from previous page

Composition	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	E_{tot} (eV)
RuTe ₂	6,10	3,85	42,86	90,0	90,0	90,0	-167,873 389
OsS ₂	5,52	3,52	40,22	90,0	90,0	90,0	-221,215 546
OsSe ₂	5,74	3,67	41,52	90,0	90,0	90,0	-206,982 800
OsTe ₂	6,08	3,91	43,09	90,0	90,0	90,0	-195,676 237
NiS ₂	3,38	3,38	35,06	90,0	90,0	120,0	-75,301 958
NiSe ₂	3,58	3,58	36,16	90,0	90,0	120,0	-70,401 152
PdS ₂	5,50	5,58	30,95	90,0	90,0	90,0	-150,371 312
PdSe ₂	3,77	3,77	36,33	90,0	90,0	120,0	-70,094 703
PdTe ₂	7,03	4,06	37,79	90,0	89,7	90,0	-134,721 770
PtS ₂	6,23	3,60	35,73	90,0	90,0	90,0	-162,959 952
PtSe ₂	6,54	3,78	36,64	90,0	90,2	90,0	-153,111 207
PtTe ₂	4,05	4,05	37,83	90,0	90,0	120,0	-73,331 059

Tabela B.10 – Hexacamada: parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), ângulos entre os vetores de rede (α_0 , β_0 e γ_0), e energias totais (E_{tot}) para cada composição MQ_2 obtidos a partir de estruturas cristalinas 2D relaxadas.

Composition	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	E_{tot} (eV)
FeS ₂	5,29	3,23	45,81	90,0	90,0	90,0	-217,509 216
FeSe ₂	5,55	3,40	46,39	90,0	90,0	90,0	-202,548 850
FeTe ₂	5,92	3,68	48,73	90,0	90,0	90,0	-188,024 562
RuS ₂	5,54	3,46	60,56	90,0	90,0	90,0	-228,195 507
RuSe ₂	5,76	3,61	47,04	90,0	90,0	90,0	-213,350 536
RuTe ₂	6,10	3,85	48,92	90,0	90,0	90,0	-201,635 065
OsS ₂	5,52	3,52	45,75	90,0	90,0	90,0	-265,580 486
OsSe ₂	5,74	3,67	47,32	90,0	90,0	90,0	-248,520 977
OsTe ₂	6,08	3,91	65,21	90,0	90,0	90,0	-234,964 824
NiS ₂	3,38	3,38	39,50	90,0	90,0	120,0	-90,450 855
NiSe ₂	3,58	3,58	40,84	90,0	90,0	120,0	-84,592 812
PdS ₂	5,51	5,58	34,63	90,0	90,0	90,0	-180,653 581
PdSe ₂	3,77	3,77	41,02	90,0	90,0	120,0	-84,262 032
PdTe ₂	7,03	4,06	42,80	90,0	89,7	90,0	-161,977 395

Continued on next page

Tabela B.10 – continued from previous page

Composition	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α_0 (°)	β_0 (°)	γ_0 (°)	E_{tot} (eV)
PtS ₂	6,23	3,60	40,31	90,0	90,0	90,0	-195,717 916
PtSe ₂	6,54	3,78	41,41	90,0	90,2	90,0	-183,958 843
PtTe ₂	4,06	4,06	42,86	90,0	90,0	120,0	-88,158 227

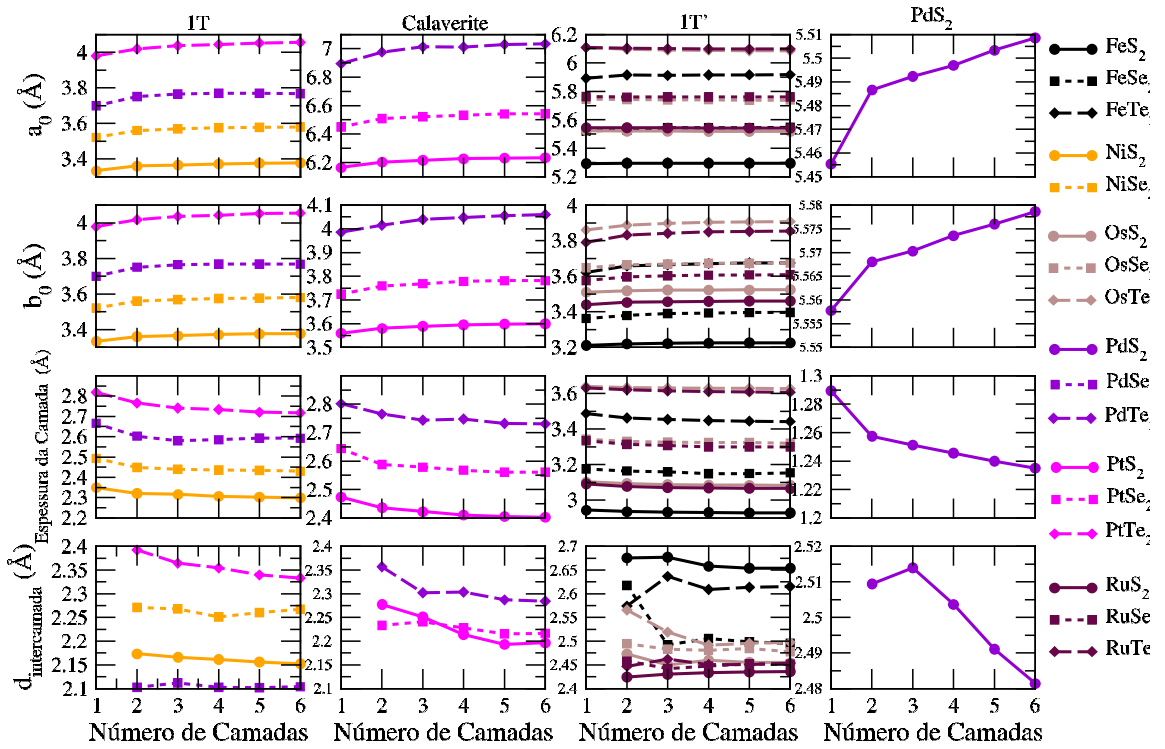


Figura B.16 – Variação nos parâmetros de rede planar em função do número de camadas para todos os materiais investigados. Os materiais foram agrupados de acordo com suas simetrias e separados em quatro colunas diferentes, a saber, 1T, Calaverite, 1T' e PdS₂. a_0 e b_0 representam o módulo dos vetores das células unitárias a e b respectivamente, a espessura da camada representa a altura da camada e $d_{interlayer}$ representa a distância entre as camadas.

B.1.2 Análise da Simetria de Inversão Pontual para Materiais de Poucas Camadas

Como a simetria, particularmente o PIS, demonstrou ser um fator dominante nas propriedades dos 2D TMDs de poucas camadas, apresentamos a seguir algumas características específicas avaliadas a partir das estruturas otimizadas. Para cada composição, a Tabela B.11 apresenta o \mathbf{k} -grid adotado para amostragem da integração do espaço recíproco, a dimensionalidade (que pode ser de poucas camadas ou *bulk*), o grupo pontual detectado pela análise de simetria do código VASP, e pela avaliação do PIS, que pode assumir valores “sim” ou “não”.

Tabela B.11 – Informações de simetria para as estruturas otimizadas, incluindo a composição MQ_2 , a dimensionalidade (poucas camadas e *bulk*), \mathbf{k} -grid para simulações DFT, a classificação do grupo pontual e Simetria de Inversão Pontual (PIS), que pode assumir valores “sim” ou “não”.

Composição	dimensionalidade	\mathbf{k} -grid	Grupo Pontual	PIS
FeS ₂	poucas camadas	$8 \times 12 \times 1$	$C_s = C_{1h}$ (de 1 a 6 camadas)	Não
	bulk	$8 \times 12 \times 4$	C_{2v}	Não
FeSe ₂	poucas camadas	$7 \times 12 \times 1$	$C_s = C_{1h}$ (de 1 a 6 camadas)	Não
	bulk	$7 \times 12 \times 4$	C_{2v}	Não
FeTe ₂	poucas camadas	$7 \times 11 \times 1$	$C_s = C_{1h}$ (de 1 a 6 camadas)	Não
	bulk	$7 \times 11 \times 3$	C_{2v}	Não
RuS ₂	poucas camadas	$7 \times 12 \times 1$	$C_s = C_{1h}$ (de 1 a 6 camadas)	Não
	bulk	$7 \times 12 \times 4$	C_{2v}	Não
RuSe ₂	poucas camadas	$7 \times 11 \times 1$	$C_s = C_{1h}$ (de 1 a 6 camadas)	Não
	bulk	$7 \times 11 \times 3$	C_{2v}	Não
RuTe ₂	poucas camadas	$7 \times 10 \times 1$	$C_s = C_{1h}$ (de 1 a 6 camadas)	Não
	bulk	$7 \times 10 \times 3$	C_{2v}	Não
OsS ₂	poucas camadas	$7 \times 11 \times 1$	$C_s = C_{1h}$ (de 1 a 6 camadas)	Não
	bulk	$7 \times 11 \times 4$	C_{2v}	Não
OsSe ₂	poucas camadas	$7 \times 11 \times 1$	$C_s = C_{1h}$ (de 1 a 6 camadas)	Não
	bulk	$7 \times 11 \times 3$	C_{2v}	Não
OsTe ₂	poucas camadas	$7 \times 10 \times 1$	$C_s = C_{1h}$ (de 1 a 6 camadas)	Não
	bulk	$7 \times 10 \times 3$	C_{2v}	Não
NiS ₂	poucas camadas	$14 \times 14 \times 1$	D_{3d} (de 1 a 6 camadas)	Sim

Continua na próxima página

Tabela B.11 – continuação da página anterior

Composição	dimensionalidade	k -grid	Grupo Pontual	PIS
NiSe ₂	bulk	14 × 14 × 9	D_{3d}	Sim
	poucas camadas	13 × 13 × 1	D_{3d} (de 1 a 6 camadas)	Sim
PdS ₂	bulk	13 × 13 × 9	D_{3d}	Sim
	poucas camadas	7 × 7 × 1	C_{2h} (para 1; 3 e 5 camadas)	Sim
PdSe ₂	bulk	7 × 7 × 5	C_{2v} (para 2; 4 e 6 camadas)	Não
	poucas camadas	7 × 7 × 1	D_{3d} (de 1 a 6 camadas)	Sim
PdTe ₂	bulk	12 × 12 × 1	D_{3d}	Sim
	poucas camadas	6 × 10 × 1	C_{2h} (de 1 a 6 camadas)	Sim
PtS ₂	bulk	6 × 10 × 8	C_{2h}	Sim
	poucas camadas	6 × 11 × 1	C_{2h} (de 1 a 6 camadas)	Sim
PtSe ₂	bulk	6 × 11 × 9	C_{2h}	Sim
	poucas camadas	6 × 11 × 1	C_{2h} (de 1 a 6 camadas)	Sim
PtTe ₂	bulk	6 × 11 × 8	C_{2h}	Sim
	poucas camadas	11 × 11 × 1	D_{3d} (de 1 a 6 camadas)	Sim
	bulk	11 × 11 × 8	D_{3d}	Sim

B.1.3 Energias de Esfoliação, Adsorção e Relaxação

A energia de esfoliação (E_{exf}) é dada por:

$$E_{exf} = \frac{E_{\text{tot}}^N - \sum_{i=1}^N E_{\text{tot,congelada}}^{i,N}}{AN_{\text{interfaces}}}. \quad (\text{B.1})$$

Aqui, N representa o número de camadas, e $N_{\text{interfaces}}$ denota o número de interfaces, que é $N - 1$ para poucas camadas e N para *bulks*. E_{tot}^N denota a energia total dividida pelo número de fórmulas unitárias em cada camada. Tal escalonamento permite comparar estruturas distintas, pois o número de fórmulas unitárias por camada varia entre as estruturas do tipo 1T, 1T', Calaverite e PdS₂. Por exemplo, 1T possui uma fórmula unitária por camada, enquanto 1T' possui duas. $E_{\text{tot,congelada}}^{i,N}$ representa a energia total por fórmula unitária para cada camada individual congelada em suas geometrias de interação. A representa a área da camada.

A energia de adsorção para poucas camadas (E_{ads}) é dada por:

$$E_{ads} = \frac{E_{\text{tot}}^N - NE_{\text{tot,opt}}^1}{AN_{\text{interfaces}}}. \quad (\text{B.2})$$

$E_{\text{tot,opt}}^1$ é a energia total por fórmula unitária para a monocamada em sua geometria otimizada.

A energia de relaxação (E_{rel}) é calculada como:

$$E_{rel} = \frac{\sum_{i=1}^N E_{tot,congelada}^{i,N}}{AN_{interfaces}} - E_{tot,opt}^1, \quad (B.3)$$

é o aumento médio de energia induzido pelas interações entre camadas.

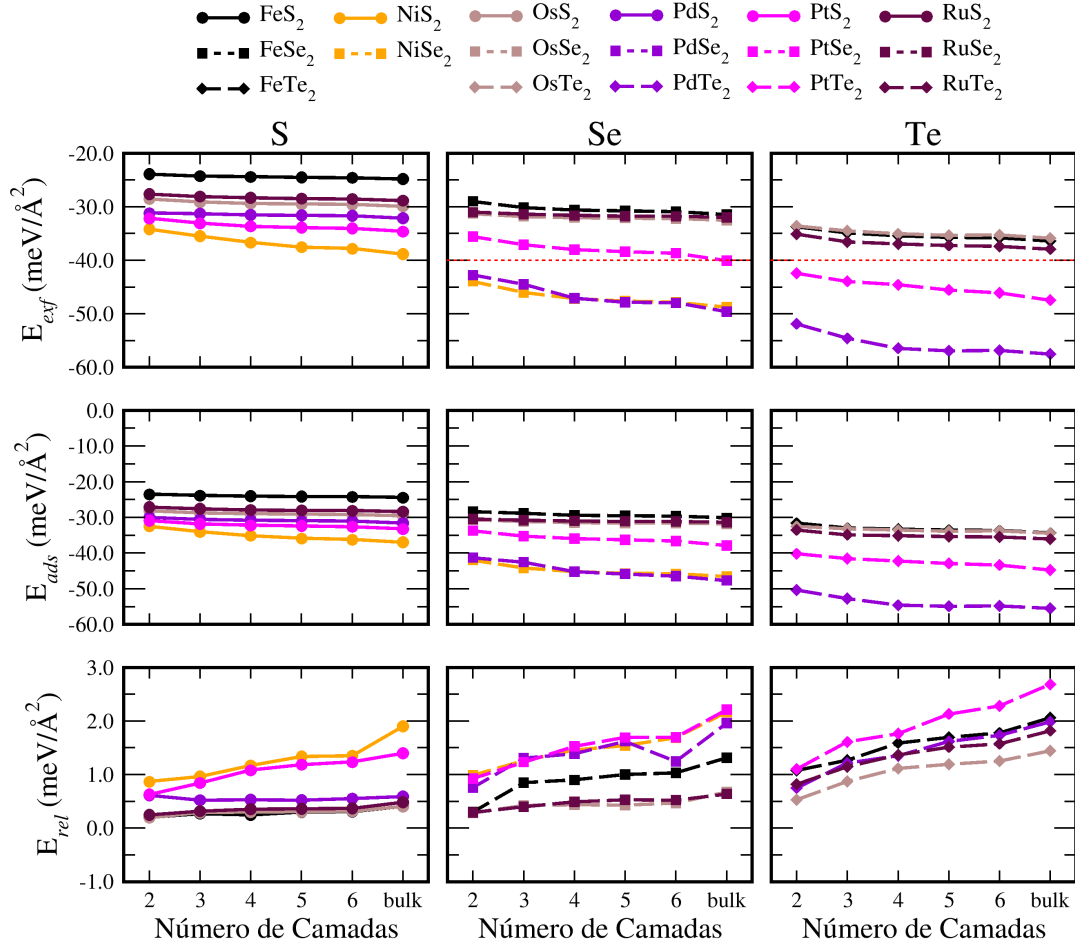


Figura B.17 – Nas linhas superior, intermediária e inferior, estão as energias de esfoliação (E_{eaf}), de adsorção (E_{ads}) e de relaxação (E_{rel}), respectivamente. Para melhor compreensão, cada coluna representa compostos com diferentes calcogênios.

APÊNDICE C – Propriedades Eletrônicas

C.1 Resultados

C.1.1 Estruturas de Banda

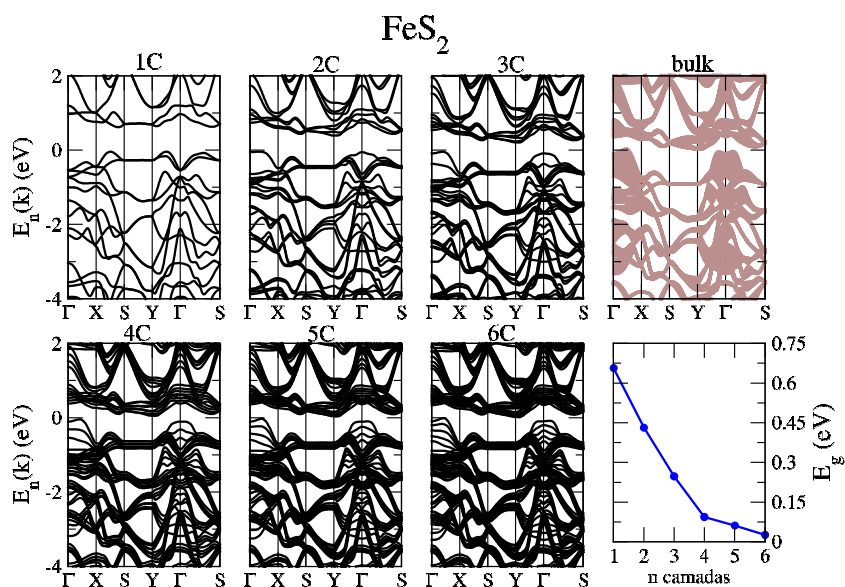


Figura C.18 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas FeS_2 de poucas camadas, $N=1-6$ camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

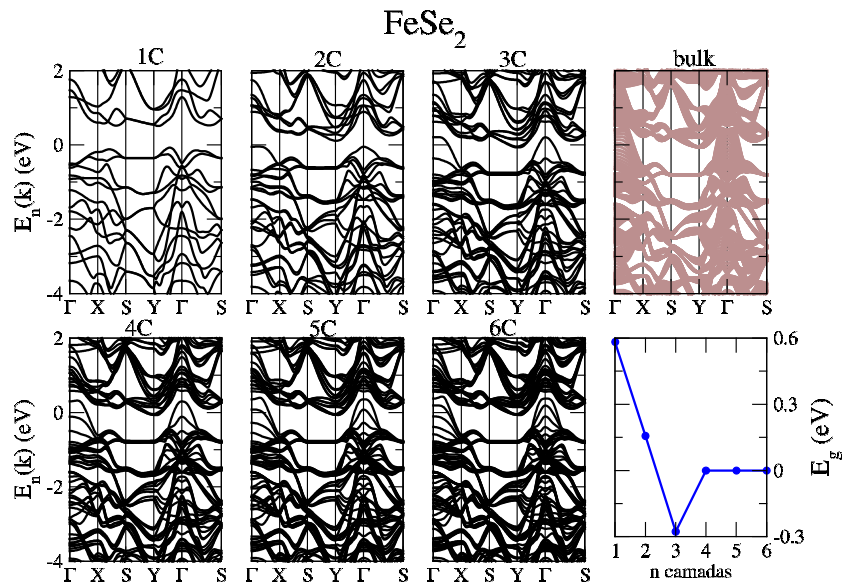


Figura C.19 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas FeSe₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

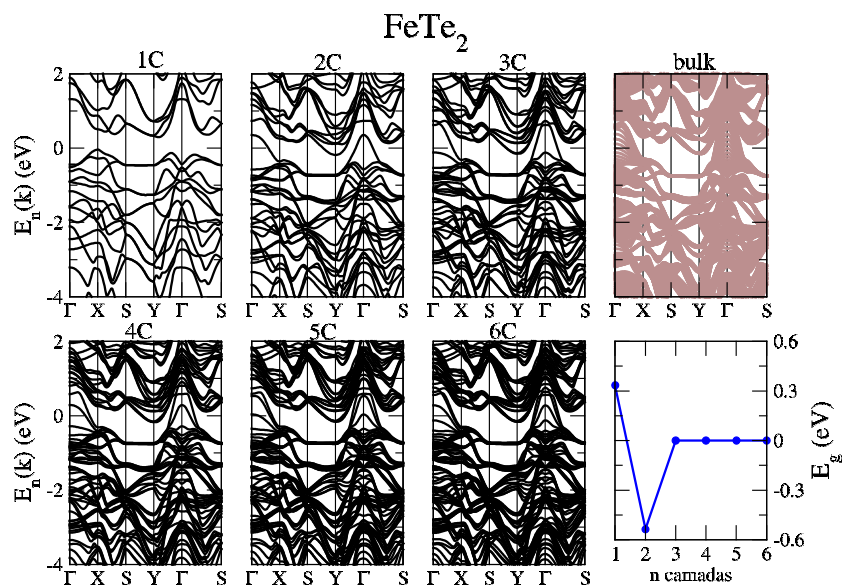


Figura C.20 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas FeTe₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

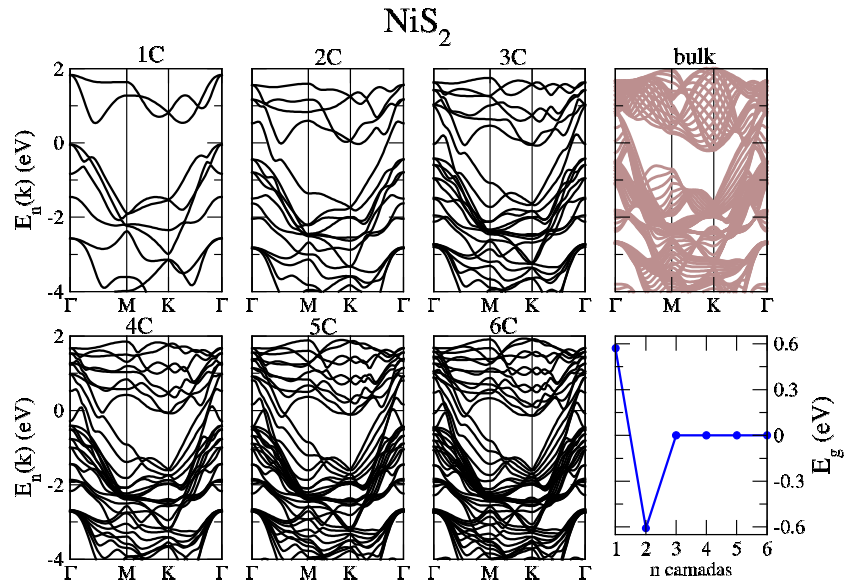


Figura C.21 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas NiS₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

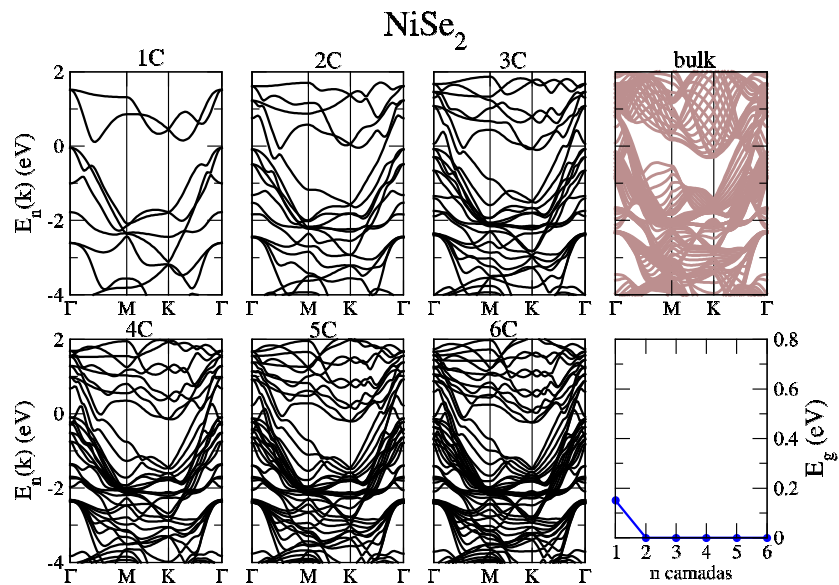


Figura C.22 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas NiSe₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

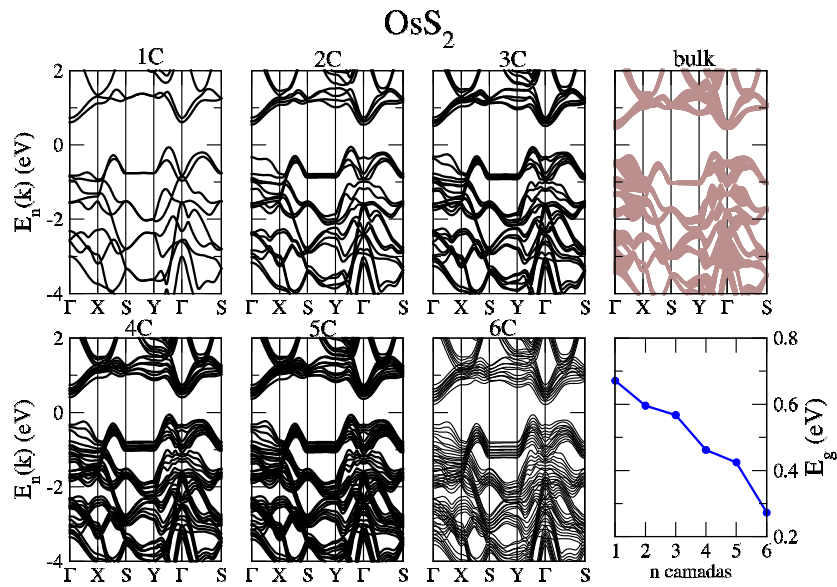


Figura C.23 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas OsS₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

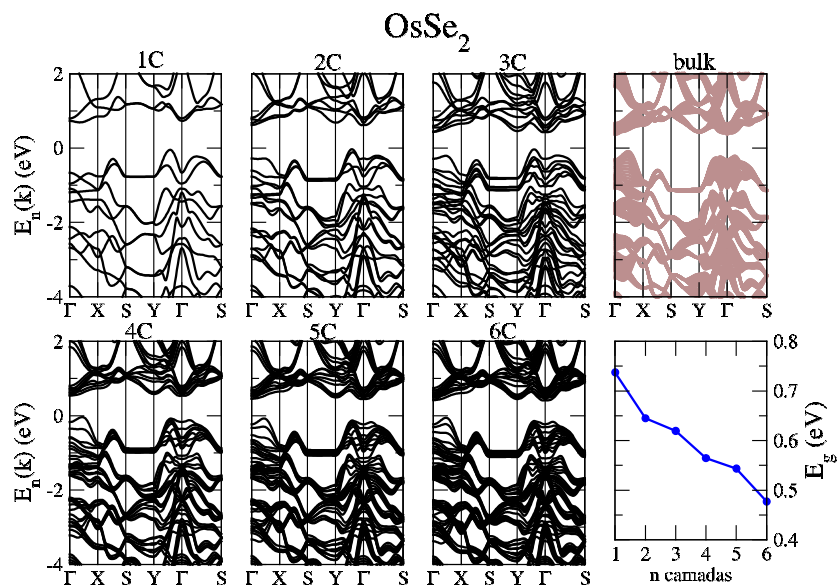


Figura C.24 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas OsSe₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

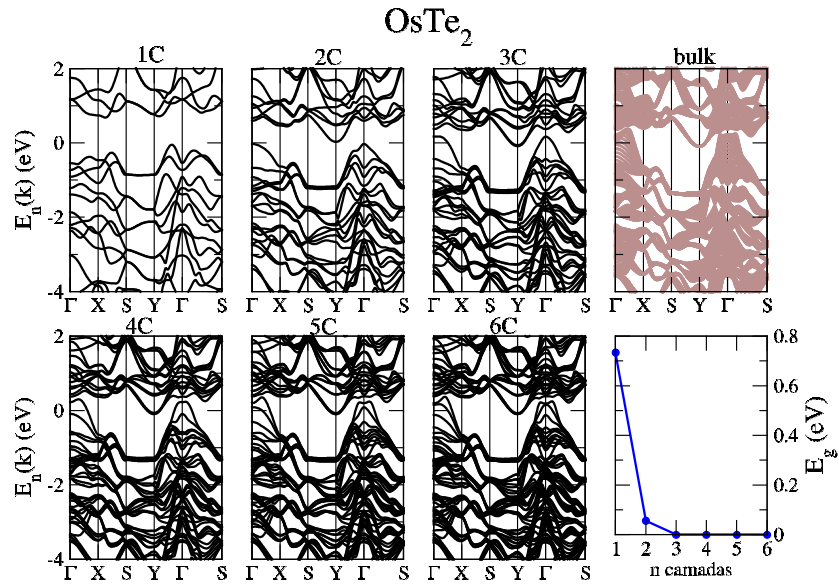


Figura C.25 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas OsTe_2 de poucas camadas, $N=1-6$ camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

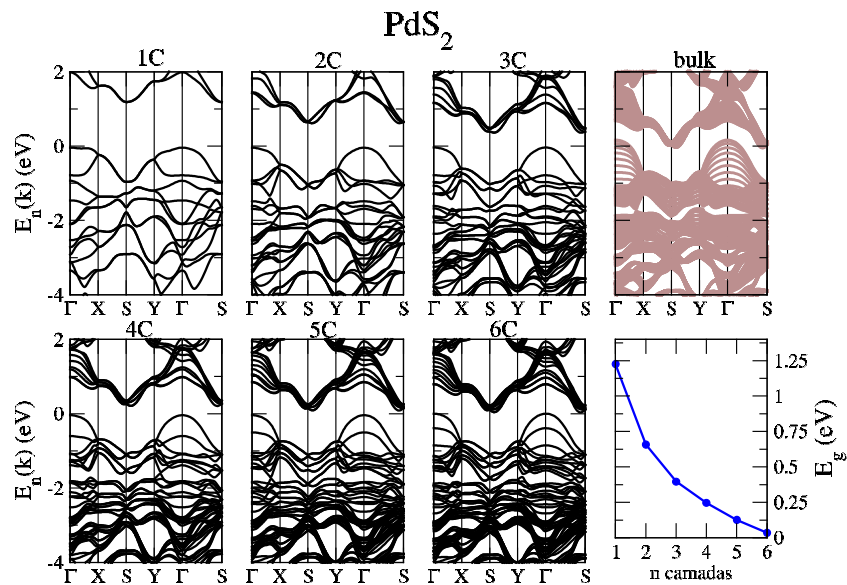


Figura C.26 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas PdS_2 de poucas camadas, $N=1-6$ camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

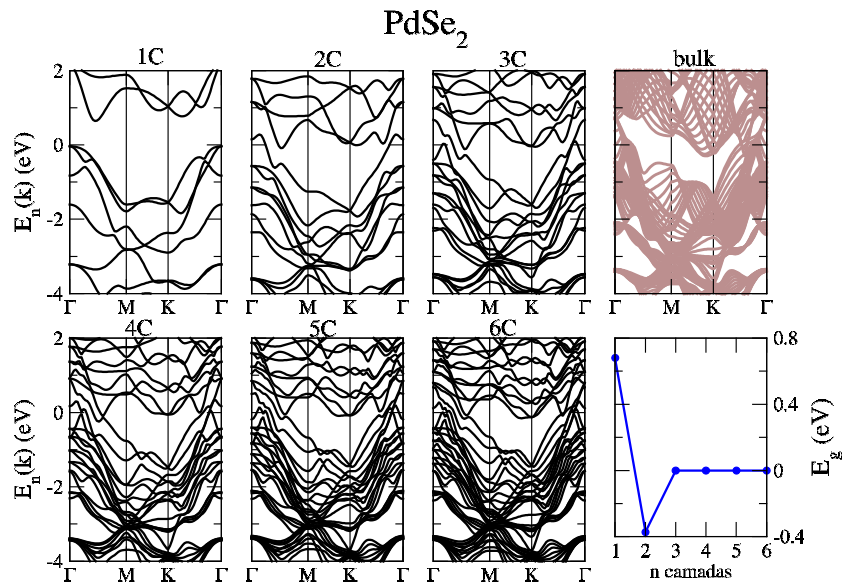


Figura C.27 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas PdSe₂ de poucas camadas, $N=1-6$ camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

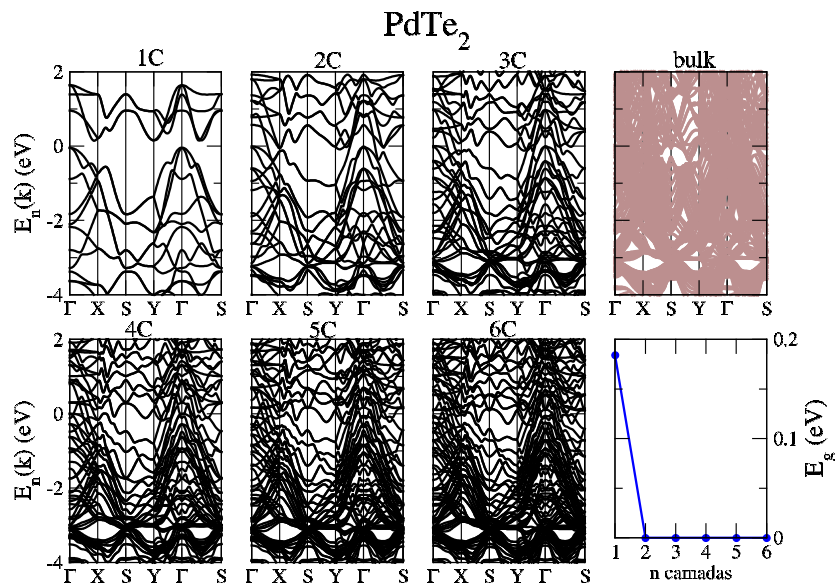


Figura C.28 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas PdTe₂ de poucas camadas, $N=1-6$ camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

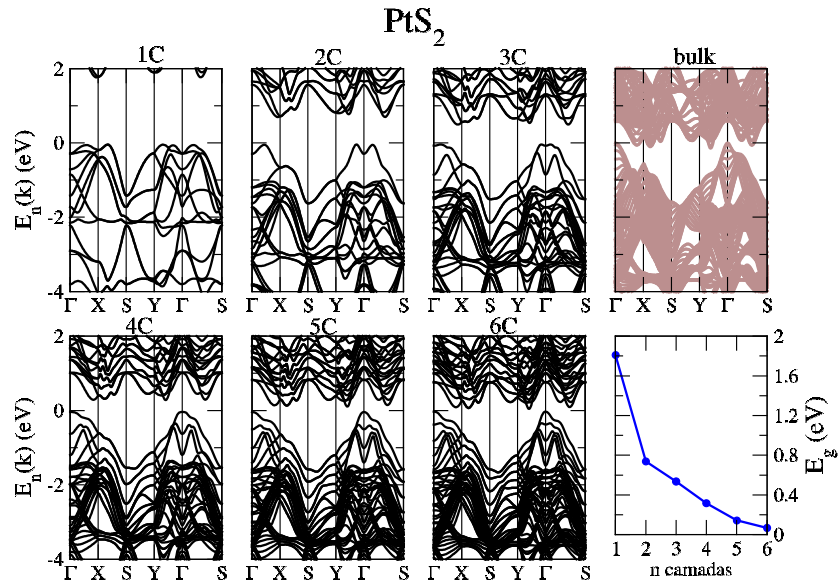


Figura C.29 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas PtS₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

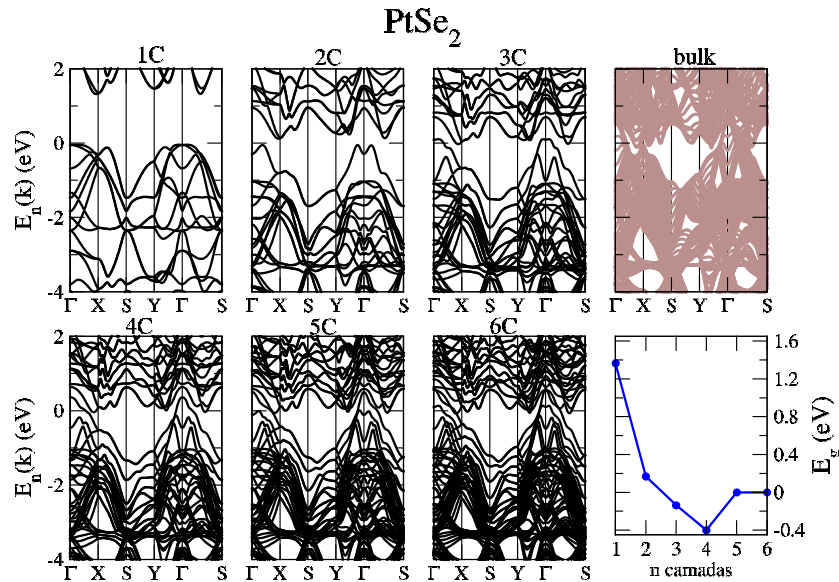


Figura C.30 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas PtSe₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

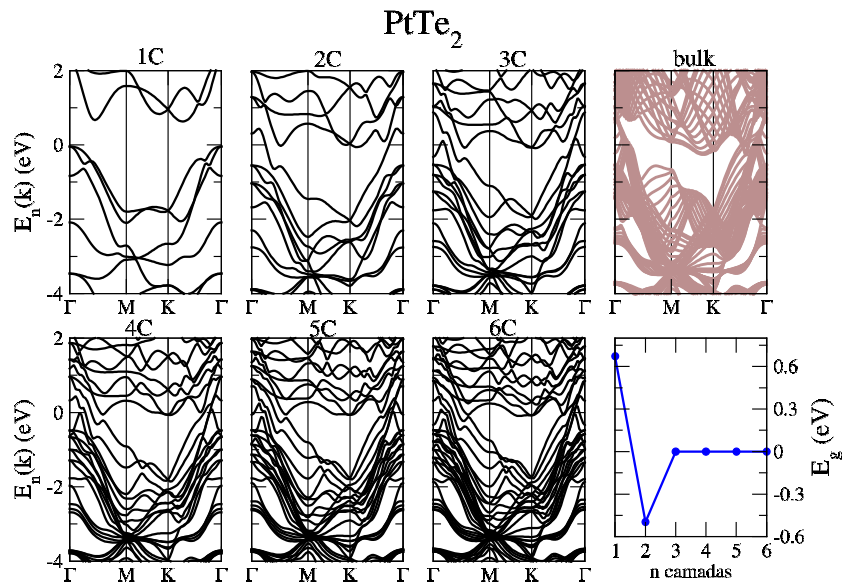


Figura C.31 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas PtTe₂ de poucas camadas, $N=1-6$ camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

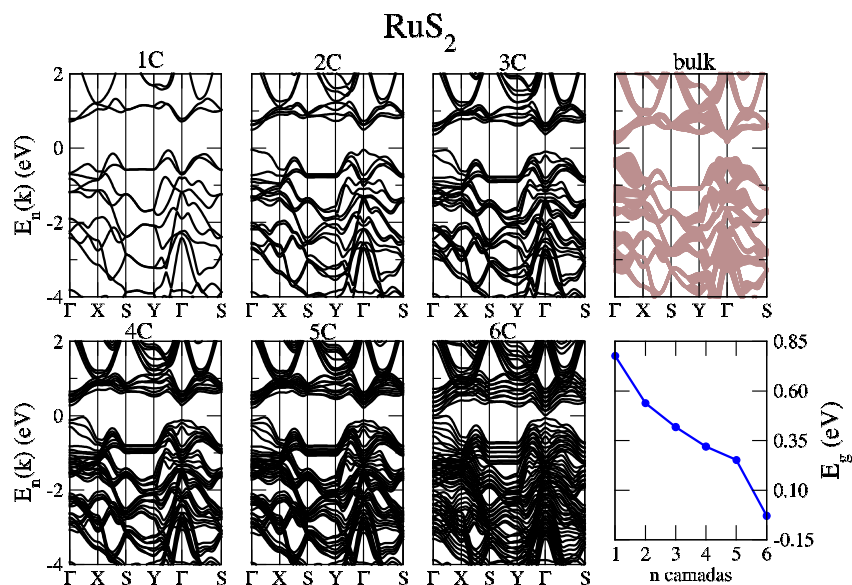


Figura C.32 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas RuS₂ de poucas camadas, $N=1-6$ camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

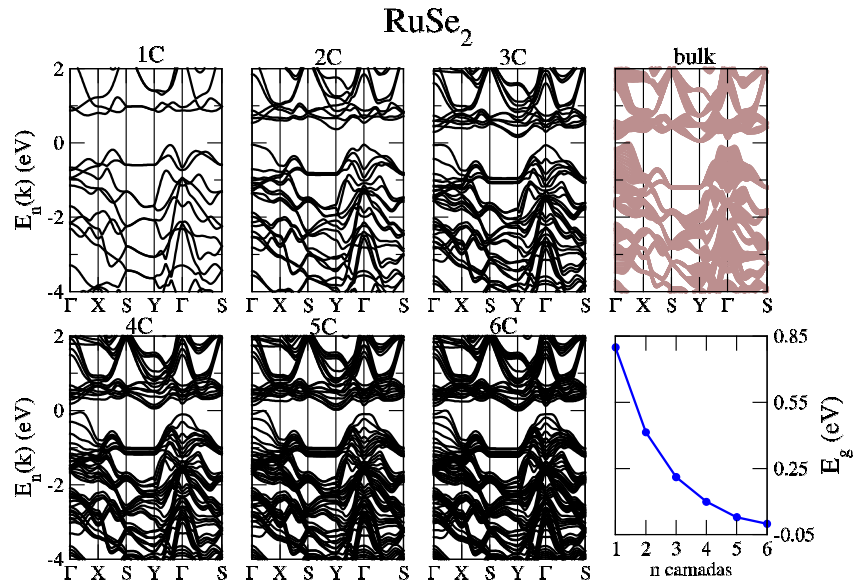


Figura C.33 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas RuSe₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

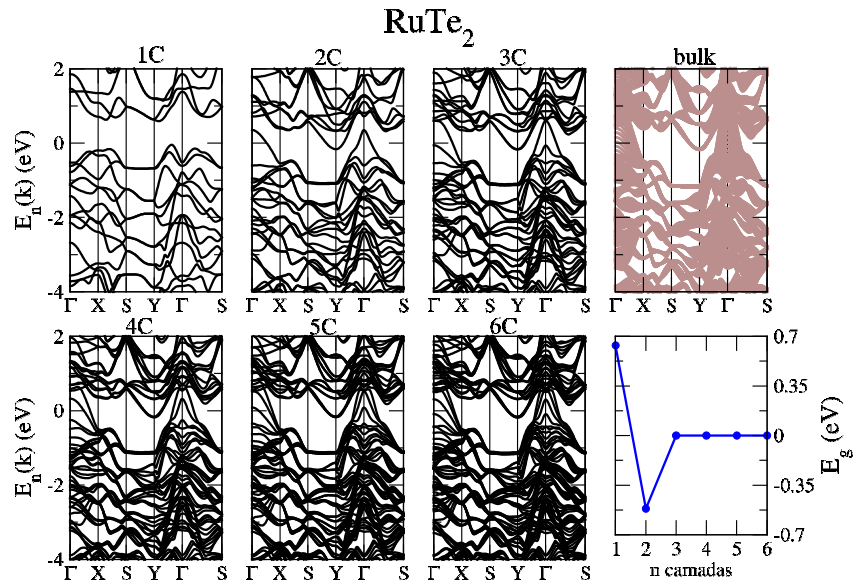


Figura C.34 – Estruturas de bandas com correção de dipolo para sistemas RuTe₂ de poucas camadas, N=1–6 camadas; estrutura de bandas projetadas para o *bulk* (painel superior direito); e *band gap* em função do número de camadas (painel inferior direito).

C.1.2 *Band Gaps* em Função do Número de Camadas

Tabela C.12 – *Band gaps* calculados no nível *PBE + D3* em função do número de camadas. Valores de *band gaps* em eV para todas as composições de 1 a 6 camadas e o *bulk*.

Composição	1C (eV)	2C (eV)	3C (eV)	4C (eV)	5C (eV)	6C (eV)	<i>bulk</i> (eV)
FeS ₂	0,657	0,432	0,248	0,094	0,062	0,026	-0,004
FeSe ₂	0,583	0,157	-0,277	M	M	M	M
FeTe ₂	0,334	-0,535	M	M	M	M	M
NiS ₂	0,571	-0,607	M	M	M	M	M
NiSe ₂	0,151	M	M	M	M	M	M
OsS ₂	0,672	0,596	0,567	0,462	0,425	0,273	0,668
OsSe ₂	0,737	0,645	0,619	0,565	0,544	0,477	0,455
OsTe ₂	0,733	0,056	-0,262	M	M	M	M
PdS ₂	1,226	0,658	0,397	0,247	0,126	0,035	-0,214
PdSe ₂	0,681	-0,372	M	M	M	M	M
PdTe ₂	0,184	M	M	M	M	M	M
PtS ₂	1,811	0,738	0,536	0,317	0,144	0,068	0,049
PtSe ₂	1,365	0,168	-0,136	-0,401	M	M	M
PtTe ₂	0,672	-0,497	M	M	M	M	M
RuS ₂	0,778	0,539	0,418	0,320	0,253	-0,029	0,282
RuSe ₂	0,799	0,414	0,211	0,099	0,029	-0,001	0,032
RuTe ₂	0,637	-0,515	M	M	M	M	M

C.1.3 Correções do *Band Gap*

Tabela C.13 – MQ_2 , $M = \text{Fe, Ni, Os, Pd, Pt e Ru}$; $Q = \text{S, Se e Te}$: *Band gaps* calculados no nível PBE+D3 com $R_k = 40$ ($E_{gR_k=40}^{PBE}$) e $R_k = 20$ ($E_{gR_k=20}^{PBE}$), e correções devido ao SOC (Δ_{SOC}) e funcional híbrido de troca e correlação HSE06 (Δ_{HSE06}). A última coluna apresenta o valor corrigido do *band gap*, E_g . Todos os valores são apresentados em eV.

MQ_2	N	$E_{gR_k=40}^{PBE}$	$E_{gR_k=20}^{PBE}$	$E_{gR_k=20}^{SOC}$	$E_{gR_k=20}^{HSE06}$	Δ_{SOC}	Δ_{HSE06}	E_g
FeS ₂	1C	0,657	0,674	0,696	1,235	-0,022	0,561	1,240
FeS ₂	2C	0,432	0,415	0,408	0,725	0,007	0,310	0,735
FeS ₂	3C	0,248	0,224	0,217	0,497	0,007	0,273	0,514
FeS ₂	4C	0,094	0,118	0,104	0,357	0,014	0,239	0,319
FeS ₂	5C	0,062	0,072	0,046	0,275	0,026	0,203	0,239
FeS ₂	6C	0,026	0,005	0,000	0,221	0,005	0,216	0,237
FeS ₂	bulk	-0,004	-0,005	-0,013	0,245	0,008	0,250	0,238
FeSe ₂	1C	0,583	0,556	0,580	0,963	-0,024	0,407	1,014
FeSe ₂	2C	0,157	0,160	0,167	0,374	-0,007	0,214	0,378
FeSe ₂	3C	-0,277	-0,274	-0,243	-0,311	-0,031	-0,037	-0,283**
FeTe ₂	1C	0,334	0,334	0,231	0,553	0,103	0,219	0,450
FeTe ₂	2C	-0,535	-0,533	-0,416	-0,793	-0,117	-0,260	-0,678**
NiS ₂	1C	0,571	0,547	0,528	1,221	0,019	0,674	1,226
NiS ₂	2C	-0,607	-0,623	-0,614	-0,384	-0,009	0,239	-0,359**
NiSe ₂	1C	0,151	0,131	-0,013	0,534	0,144	0,403	0,410
OsS ₂	1C	0,672	0,663	0,565	1,632	0,098	0,969	1,543
OsS ₂	2C	0,596	0,560	0,466	1,437	0,094	0,877	1,379
OsS ₂	3C	0,567	0,527	0,408	1,323	0,119	0,796	1,244
OsS ₂	4C	0,462	0,473	0,349	1,237	0,124	0,764	1,102
OsS ₂	5C	0,425	0,391	0,311	1,155	0,080	0,764	1,109
OsS ₂	6C	0,273	0,311	0,227	1,068	0,084	0,757	0,946
OsS ₂	bulk	0,668	0,642	0,494	1,298	0,148	0,656	1,176
OsSe ₂	1C	0,737	0,731	0,612	1,638	0,119	0,907	1,525
OsSe ₂	2C	0,645	0,639	0,454	1,367	0,185	0,728	1,188
OsSe ₂	3C	0,619	0,617	0,429	1,163	0,188	0,546	0,977
OsSe ₂	4C	0,565	0,576	0,383	1,012	0,193	0,436	0,808
OsSe ₂	5C	0,544	0,538	0,330	0,960	0,208	0,422	0,758

Continua na próxima página

Tabela C.13 – continuação da página anterior

MQ_2	N	$E_{gR_k40}^{PBE}$	$E_{gR_k20}^{PBE}$	$E_{gR_k20}^{SOC}$	$E_{gR_k20}^{HSE06}$	Δ_{SOC}	Δ_{HSE06}	E_g
OsSe ₂	6C	0,477	0,488	0,316	0,902	0,172	0,414	0,719
OsSe ₂	bulk	0,455	0,451	0,302	0,898	0,149	0,447	0,753
OsTe ₂	1C	0,733	0,738	0,761	1,577	0,028	0,839	1,544
OsTe ₂	2C	0,056	0,052	0,143	0,334	-0,091	0,282	0,429
OsTe ₂	3C	-0,262	-0,267	-0,124	-0,128	-0,143	0,139	0,020 *
PdS ₂	1C	1,226	1,195	1,200	2,207	-0,005	1,012	2,243
PdS ₂	2C	0,658	0,629	0,649	1,602	-0,020	0,973	1,651
PdS ₂	3C	0,397	0,370	0,390	1,314	-0,020	0,944	1,361
PdS ₂	4C	0,247	0,220	0,242	1,146	-0,022	0,926	1,195
PdS ₂	5C	0,126	0,099	0,122	1,012	-0,023	0,913	1,062
PdS ₂	6C	0,035	0,010	0,033	0,910	-0,023	0,900	0,958
PdS ₂	bulk	-0,214	-0,237	-0,228	0,633	-0,009	0,870	0,665
PdSe ₂	1C	0,681	0,659	0,511	1,084	0,148	0,425	0,958
PdSe ₂	2C	-0,372	-0,393	-0,387	-0,248	-0,006	0,145	-0,221**
PdTe ₂	1C	0,184	0,171	-0,149	0,442	0,149	0,320	0,135
PtS ₂	1C	1,811	1,780	1,774	2,617	0,006	0,837	2,642
PtS ₂	2C	0,738	0,712	0,778	1,329	-0,066	0,617	1,421
PtS ₂	3C	0,536	0,509	0,571	1,023	-0,062	0,514	1,112
PtS ₂	4C	0,317	0,290	0,352	0,758	-0,062	0,468	0,847
PtS ₂	5C	0,144	0,116	0,182	0,562	-0,066	0,446	0,656
PtS ₂	6C	0,068	0,039	0,105	0,478	-0,066	0,439	0,573
PtS ₂	bulk	0,049	-0,183	-0,134	0,232	-0,049	0,415	0,513
PtSe ₂	1C	1,365	1,345	1,181	1,900	0,164	0,555	1,756
PtSe ₂	2C	0,168	0,156	0,183	0,541	-0,027	0,385	0,580
PtSe ₂	3C	-0,136	-0,145	-0,118	0,118	-0,027	0,263	0,154 *
PtSe ₂	4C	-0,401	-0,415	-0,389	-0,225	-0,026	0,190	-0,185**
PtTe ₂	1C	0,672	0,659	0,280	1,058	0,379	0,399	0,692
PtTe ₂	2C	-0,497	-0,510	-0,567	-0,380	0,057	0,130	-0,424**
RuS ₂	1C	0,778	0,767	0,741	1,657	0,026	0,890	1,642
RuS ₂	2C	0,539	0,536	0,498	1,028	0,038	0,492	0,993
RuS ₂	3C	0,418	0,418	0,393	0,884	0,025	0,466	0,859
RuS ₂	4C	0,320	0,320	0,298	0,777	0,022	0,457	0,755
RuS ₂	5C	0,253	0,257	0,234	0,722	0,023	0,465	0,695
RuS ₂	6C	-0,029	0,161*	0,121	0,640	0,040*	0,479*	0,410 *
RuS ₂	bulk	0,282	0,279	0,267	0,732	0,012	0,453	0,723
RuSe ₂	1C	0,799	0,794	0,776	1,684	0,018	0,890	1,671

Continua na próxima página

Tabela C.13 – continuação da página anterior

MQ_2	N	$E_{g_{R_k40}}^{PBE}$	$E_{g_{R_k20}}^{PBE}$	$E_{g_{R_k20}}^{SOC}$	$E_{g_{R_k20}}^{HSE06}$	Δ_{SOC}	Δ_{HSE06}	E_g
RuSe ₂	2C	0,414	0,411	0,429	0,798	-0,018	0,387	0,819
RuSe ₂	3C	0,211	0,209	0,228	0,524	-0,019	0,315	0,545
RuSe ₂	4C	0,099	0,101	0,119	0,401	-0,018	0,300	0,417
RuSe ₂	5C	0,029	0,035	0,098	0,322	-0,063	0,287*	0,379
RuSe ₂	6C	-0,001	-0,071*	-0,001	0,211	-0,070*	0,282*	0,351 *
RuSe ₂	bulk	0,032	0,030	0,046	0,349	-0,016	0,319	0,367
RuTe ₂	1C	0,637	0,632	0,621	1,265	0,011	0,633	1,259
RuTe ₂	2C	-0,515	-0,521	-0,351	-0,492	-0,170	0,029	-0,316**

C.1.4 Energia Potencial Eletrostática em Função do Número de Camadas

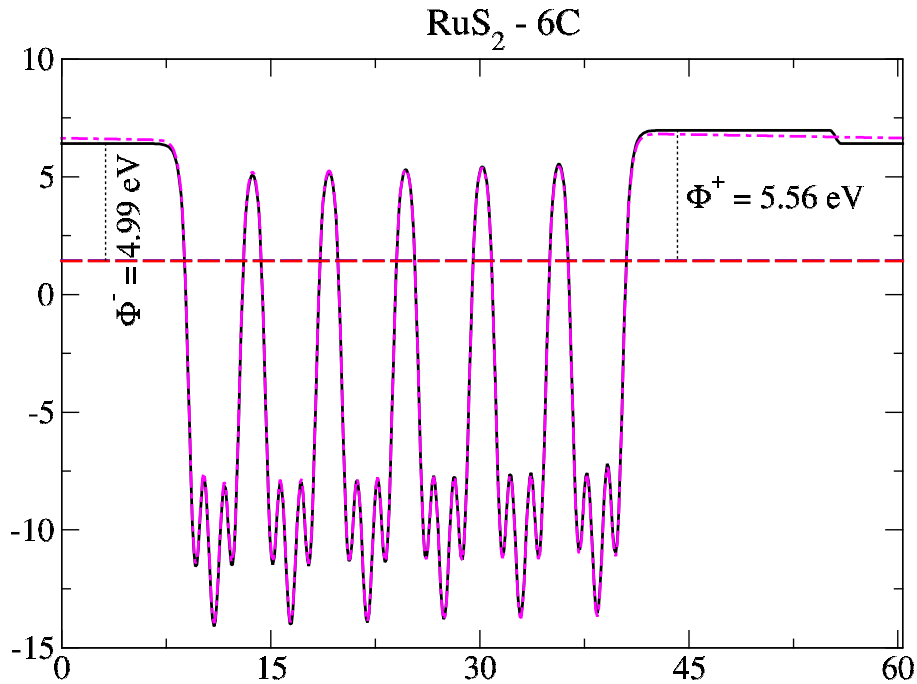


Figura C.35 – Energia potencial eletrostática para o RuS₂ com 6 camadas. A linha sólida preta é o sistema com correção de dipolo e, a linha pontilhada e tracejada magenta, o sistema sem correção de dipolo. As linhas tracejadas azuis e vermelhas são respectivamente o Mínimo da Banda de Condução (CBM) e o Máximo da Banda de Valência (VBM), onde, as Funções Trabalho (Φ) são dadas por $\Phi^+ = E_{\text{textit{vac}}^{\text{maisalto}}} - VBM$ e $\Phi^- = E_{\text{vac}}^{\text{maisbaixo}} - VBM$.

C.1.5 *Band Offset*

Tabela C.14 – Níveis eletrônicos obtidos com funcional PBE+D3. O Nível do vácuo para a direita (V^+) e para a esquerda (V^-), o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM) são mostrados para cada composição (MQ_2) e número de camadas (N).

MQ_2	N	V^+	V^-	VBM	CBM
FeS ₂	1C	3,476	3,476	-2,233	-1,558
FeS ₂	2C	5,306	5,272	-0,222	0,192
FeS ₂	3C	6,449	6,382	1,059	1,283
FeS ₂	4C	7,190	7,163	1,904	2,021
FeS ₂	5C	7,775	7,688	2,493	2,565
FeS ₂	6C	8,212	8,084	2,947	2,957
FeSe ₂	1C	3,192	3,192	-1,902	-1,346
FeSe ₂	2C	4,859	4,859	-0,018	0,141
FeTe ₂	1C	4,146	4,146	-0,444	-0,110
NiS ₂	1C	3,136	3,136	-2,635	-2,088
NiSe ₂	1C	2,840	2,840	-2,137	-2,006
OsS ₂	1C	3,829	3,829	-1,527	-0,865
OsS ₂	2C	5,907	5,811	0,559	1,119
OsS ₂	3C	7,191	7,047	1,827	2,354
OsS ₂	4C	8,085	7,869	2,721	3,179
OsS ₂	5C	8,915	8,279	3,537	3,590
OsS ₂	6C	7,977	7,620	2,609	2,921
OsSe ₂	1C	3,512	3,512	-1,265	-0,533
OsSe ₂	2C	5,334	5,304	0,581	1,220
OsSe ₂	3C	6,463	6,388	1,703	2,319
OsSe ₂	4C	7,196	7,156	2,486	3,075
OsSe ₂	5C	6,242	6,190	1,562	2,112
OsSe ₂	6C	6,777	6,637	2,088	2,562
OsTe ₂	1C	4,307	4,307	-0,132	0,642
OsTe ₂	2C	6,479	6,442	2,334	2,462
OsTe ₂	3C	7,805	7,742	3,898	3,730
PdS ₂	1C	2,449	2,449	-3,113	-1,918
PdS ₂	2C	3,982	3,982	-1,182	-0,552

Continua na próxima página

Tabela C.14 – continuação da página anterior

MQ_2	N	V^+	V^-	VBM	CBM
PdS ₂	3C	5,044	5,044	0,060	0,430
PdS ₂	4C	5,816	5,816	0,942	1,162
PdS ₂	5C	6,402	6,402	1,613	1,712
PdS ₂	6C	6,859	6,859	2,136	2,146
PdSe ₂	1C	2,993	2,993	-2,463	-1,804
PdTe ₂	1C	3,691	3,691	-0,842	-0,671
PtS ₂	1C	3,509	3,509	-2,860	-1,080
PtS ₂	2C	5,506	5,506	0,010	0,721
PtS ₂	3C	6,815	6,815	1,435	1,944
PtS ₂	4C	7,726	7,726	2,505	2,795
PtS ₂	5C	8,409	8,409	3,303	3,419
PtS ₂	6C	8,940	8,940	3,879	3,919
PtSe ₂	1C	3,194	3,194	-2,483	-1,139
PtSe ₂	2C	4,969	4,969	0,180	0,336
PtSe ₂	3C	6,127	6,127	1,524	1,379
PtTe ₂	1C	3,914	3,914	-0,778	-0,119
RuS ₂	1C	3,750	3,750	-1,928	-1,161
RuS ₂	2C	5,762	5,707	0,187	0,723
RuS ₂	3C	5,923	5,806	0,389	0,806
RuS ₂	4C	7,904	7,724	2,402	2,722
RuS ₂	5C	8,546	8,310	3,050	3,306
RuS ₂	6C	6,846	6,545	1,349	1,542
RuSe ₂	1C	3,449	3,449	-1,629	-0,835
RuSe ₂	2C	5,254	5,209	0,334	0,745
RuSe ₂	3C	6,377	6,279	1,594	1,803
RuSe ₂	4C	7,142	7,001	2,415	2,518
RuSe ₂	5C	7,655	7,557	2,991	3,071
RuSe ₂	6C	8,125	7,811	3,466	3,392
RuTe ₂	1C	4,290	4,290	-0,370	0,262

Tabela C.15 – Níveis eletrônicos obtidos com funcional PBE+D3 mais correção SOC. O Nível de Vácuo para a Direita (V^+) e para a Esquerda (V^-), o Máximo da Banda de Valência (VBM) e o Mínimo da Banda de Condução (CBM) são mostrados para cada Composição (MQ_2) e Número de Camadas (N).

MQ_2	N	V^+	V^-	VBM	CBM
FeS ₂	1C	3,476	3,476	-2,287	-1,542
FeS ₂	2C	5,302	5,277	-0,232	0,195
FeS ₂	3C	6,450	6,380	1,044	1,288
FeS ₂	4C	7,211	7,133	1,888	2,026
FeS ₂	5C	7,790	7,670	2,486	2,566
FeS ₂	6C	8,231	8,071	2,934	2,967
FeSe ₂	1C	3,190	3,190	-1,923	-1,323
FeSe ₂	2C	4,857	4,857	-0,030	0,146
FeTe ₂	1C	4,137	4,137	-0,454	-0,080
NiS ₂	1C	3,136	3,136	-2,594	-2,017
NiSe ₂	1C	2,839	2,839	-1,964	-1,886
OsS ₂	1C	3,833	3,833	-1,637	-1,006
OsS ₂	2C	5,889	5,839	0,456	0,996
OsS ₂	3C	7,189	7,057	1,758	2,215
OsS ₂	4C	8,075	7,882	2,665	3,043
OsS ₂	5C	8,717	8,494	3,284	3,651
OsS ₂	6C	7,956	7,653	2,519	2,811
OsSe ₂	1C	3,516	3,516	-1,300	-0,688
OsSe ₂	2C	5,367	5,313	0,555	1,008
OsSe ₂	3C	6,462	6,410	1,697	2,140
OsSe ₂	4C	7,210	7,167	2,444	2,892
OsSe ₂	5C	6,237	6,316	1,468	1,892
OsSe ₂	6C	6,777	6,656	2,001	2,388
OsTe ₂	1C	4,309	4,309	-0,113	0,649
OsTe ₂	2C	6,472	6,440	2,261	2,478
OsTe ₂	3C	7,758	7,754	3,729	3,749
PdS ₂	1C	2,450	2,450	-3,103	-1,934
PdS ₂	2C	3,982	3,982	-1,175	-0,537

Continua na próxima página

Tabela C.15 – continuação da página anterior

MQ_2	N	V^+	V^-	VBM	CBM
PdS ₂	3C	5,045	5,045	0,066	0,441
PdS ₂	4C	5,817	5,817	0,947	1,202
PdS ₂	5C	6,407	6,407	1,615	1,754
PdS ₂	6C	6,862	6,862	2,139	2,151
PdSe ₂	1C	2,994	2,994	-2,286	-1,518
PdTe ₂	1C	3,696	3,696	-0,506	-0,617
PtS ₂	1C	3,514	3,514	-2,793	-0,932
PtS ₂	2C	5,514	5,514	-0,030	0,872
PtS ₂	3C	6,824	6,824	1,411	2,038
PtS ₂	4C	7,735	7,735	2,515	2,875
PtS ₂	5C	8,421	8,421	3,312	3,516
PtS ₂	6C	8,951	8,951	3,892	4,024
PtSe ₂	1C	3,200	3,200	-2,280	-1,021
PtSe ₂	2C	4,977	4,977	-0,014	0,483
PtSe ₂	3C	6,135	6,135	1,545	1,514
PtTe ₂	1C	3,916	3,916	-0,377	0,162
RuS ₂	1C	3,750	3,750	-2,025	-1,199
RuS ₂	2C	5,763	5,708	0,190	0,699
RuS ₂	3C	5,927	5,809	0,353	0,791
RuS ₂	4C	7,904	7,727	2,399	2,706
RuS ₂	5C	8,549	8,308	3,049	3,287
RuS ₂	6C	6,851	6,533	1,348	1,512
RuSe ₂	1C	3,448	3,448	-1,660	-0,842
RuSe ₂	2C	5,252	5,208	0,322	0,760
RuSe ₂	3C	6,372	6,278	1,561	1,853
RuSe ₂	4C	7,133	7,005	2,324	2,525
RuSe ₂	5C	7,643	7,555	2,864	3,078
RuSe ₂	6C	8,066	7,866	3,317	3,528
RuTe ₂	1C	4,282	4,282	-0,327	0,292

Tabela C.16 – Níveis eletrônicos obtidos com funcional HSE06. O Nível do Vácuo para a Direita (V^+) e para a Esquerda (V^-), o Máximo da Banda de Valência (VBM) e o Mínimo da Banda de Condução (CBM) são mostrados para cada Composição (MQ_2) e Número de Camadas (N).

MQ_2	N	V^+	V^-	VBM	CBM
FeS ₂	1C	3,483	3,483	-3,055	-1,820
FeS ₂	2C	5,326	5,279	-0,757	-0,032
FeS ₂	3C	6,479	6,383	0,569	1,066
FeS ₂	4C	7,262	7,125	1,448	1,805
FeS ₂	5C	7,841	7,656	2,061	2,336
FeS ₂	6C	8,284	8,058	2,515	2,515
FeSe ₂	1C	3,195	3,195	-2,589	-1,627
FeSe ₂	2C	4,875	4,875	-0,488	-0,114
FeTe ₂	1C	4,150	4,150	-0,853	-0,300
NiS ₂	1C	3,147	3,147	-3,093	-1,873
NiSe ₂	1C	2,841	2,841	-2,532	-1,998
OsS ₂	1C	3,832	3,832	-2,426	-0,794
OsS ₂	2C	5,896	5,827	-0,255	1,182
OsS ₂	3C	7,194	7,046	1,074	2,397
OsS ₂	4C	8,081	7,872	1,987	3,224
OsS ₂	5C	8,745	8,456	2,652	3,807
OsS ₂	6C	7,990	7,614	1,894	2,962
OsSe ₂	1C	3,508	3,508	-2,119	-0,481
OsSe ₂	2C	5,329	5,296	-0,113	1,254
OsSe ₂	3C	6,449	6,392	1,168	2,331
OsSe ₂	4C	7,212	7,127	2,055	3,067
OsSe ₂	5C	6,272	6,162	1,140	2,100
OsSe ₂	6C	6,773	6,627	1,665	2,567
OsTe ₂	1C	4,302	4,302	-0,837	0,740
OsTe ₂	2C	6,474	6,425	2,053	2,387
OsTe ₂	3C	7,749	7,742	3,744	3,617
PdS ₂	1C	2,435	2,435	-3,851	-1,644
PdS ₂	2C	3,958	3,958	-1,905	-0,302
PdS ₂	3C	5,014	5,014	-0,650	0,663

Continua na próxima página

Tabela C.16 – continuação da página anterior

MQ_2	N	V^+	V^-	VBM	CBM
PdS ₂	4C	5,783	5,783	0,239	1,386
PdS ₂	5C	6,366	6,366	0,916	1,928
PdS ₂	6C	6,824	6,824	1,442	2,352
PdSe ₂	1C	2,988	2,988	-2,887	-1,803
PdTe ₂	1C	3,683	3,683	-1,125	-0,682
PtS ₂	1C	3,510	3,510	-3,542	-0,925
PtS ₂	2C	5,507	5,507	-0,474	0,855
PtS ₂	3C	6,815	6,815	1,046	2,069
PtS ₂	4C	7,726	7,726	2,166	2,924
PtS ₂	5C	8,409	8,409	2,979	3,541
PtS ₂	6C	8,938	8,938	3,562	4,040
PtSe ₂	1C	3,191	3,191	-2,957	-1,057
PtSe ₂	2C	4,959	4,959	-0,166	0,375
PtSe ₂	3C	6,113	6,113	1,280	1,398
PtTe ₂	1C	3,905	3,905	-1,118	-0,060
RuS ₂	1C	3,754	3,754	-2,791	-1,134
RuS ₂	2C	5,777	5,708	-0,296	0,733
RuS ₂	3C	5,942	5,800	-0,075	0,809
RuS ₂	4C	7,930	7,714	1,943	2,720
RuS ₂	5C	8,570	8,261	2,618	3,339
RuS ₂	6C	6,879	6,492	0,928	1,570
RuSe ₂	1C	3,447	3,447	-2,506	-0,822
RuSe ₂	2C	5,260	5,199	-0,072	0,725
RuSe ₂	3C	6,391	6,261	1,252	1,775
RuSe ₂	4C	7,164	6,973	2,077	2,478
RuSe ₂	5C	7,733	7,473	2,664	2,986
RuSe ₂	6C	8,172	7,761	3,129	3,340
RuTe ₂	1C	4,284	4,284	-0,967	0,298

Tabela C.17 – Energias eletrônicas obtidas com funcional HSE06 mais correção SOC. A Energia de Ionização para a Direita (EI^+) e para a Esquerda (EI^-), a Afinidade Eletrônica para a Direita (EA^+) e para a Esquerda (EA^-) são mostrados para cada Composição (MQ_2) e Número de Camadas (N).

MQ_2	N	EI^+	EI^-	EA^+	EA^-
FeS ₂	1C	6.592	6.592	5.287	5.287
FeS ₂	2C	6.089	6.050	5.351	5.312
FeS ₂	3C	5.925	5.827	5.408	5.310
FeS ₂	4C	5.851	5.664	5.474	5.287
FeS ₂	5C	5.801	5.584	5.518	5.300
FeS ₂	6C	5.801	5.543	5.778	5.520
FeSe ₂	1C	5.803	5.803	4.796	4.796
FeSe ₂	2C	5.372	5.372	4.981	4.981
FeTe ₂	1C	5.003	5.003	4.410	4.410
NiS ₂	1C	6.199	6.199	4.949	4.949
NiSe ₂	1C	5.200	5.200	4.718	4.718
OsS ₂	1C	6.371	6.371	4.772	4.772
OsS ₂	2C	6.237	6.213	4.820	4.796
OsS ₂	3C	6.186	6.051	4.934	4.798
OsS ₂	4C	6.140	5.954	4.983	4.797
OsS ₂	5C	6.148	6.273	4.679	4.804
OsS ₂	6C	6.165	5.843	5.116	4.794
OsSe ₂	1C	5.668	5.668	4.149	4.149
OsSe ₂	2C	5.501	5.445	4.320	4.264
OsSe ₂	3C	5.285	5.252	4.296	4.263
OsSe ₂	4C	5.213	5.124	4.343	4.254
OsSe ₂	5C	5.222	5.242	4.388	4.407
OsSe ₂	6C	5.195	5.068	4.379	4.252
OsTe ₂	1C	5.121	5.121	3.557	3.557
OsTe ₂	2C	4.487	4.443	4.064	4.020
OsTe ₂	3C	4.126	4.178	4.066	4.118
PdS ₂	1C	6.277	6.277	4.095	4.095
PdS ₂	2C	5.857	5.857	4.246	4.246
PdS ₂	3C	5.660	5.660	4.341	4.341

Continua na próxima página

Tabela C.17 – continuação da página anterior

MQ_2	N	V^+	V^-	VBM	CBM
PdS ₂	4C	5.540	5.540	4.358	4.358
PdS ₂	5C	5.453	5.453	4.401	4.401
PdS ₂	6C	5.382	5.382	4.470	4.470
PdSe ₂	1C	5.698	5.698	4.505	4.505
PdTe ₂	1C	4.477	4.477	4.316	4.316
PtS ₂	1C	6.991	6.991	4.293	4.293
PtS ₂	2C	6.028	6.028	4.509	4.509
PtS ₂	3C	5.801	5.801	4.661	4.661
PtS ₂	4C	5.559	5.559	4.731	4.731
PtS ₂	5C	5.432	5.432	4.782	4.782
PtS ₂	6C	5.374	5.374	4.804	4.804
PtSe ₂	1C	5.950	5.950	4.136	4.136
PtSe ₂	2C	5.327	5.327	4.445	4.445
PtSe ₂	3C	4.821	4.821	4.589	4.589
PtTe ₂	1C	4.625	4.625	3.687	3.687
RuS ₂	1C	6.643	6.643	4.926	4.926
RuS ₂	2C	6.070	6.002	5.069	5.001
RuS ₂	3C	6.059	5.915	5.154	5.010
RuS ₂	4C	5.990	5.776	5.226	5.012
RuS ₂	5C	5.956	5.642	5.253	4.939
RuS ₂	6C	5.957	5.552	5.345	4.940
RuSe ₂	1C	5.983	5.983	4.275	4.275
RuSe ₂	2C	5.342	5.282	4.517	4.457
RuSe ₂	3C	5.168	5.042	4.560	4.434
RuSe ₂	4C	5.169	4.990	4.670	4.491
RuSe ₂	5C	5.185	4.935	4.729	4.479
RuSe ₂	6C	5.133	4.836	4.637	4.340
RuTe ₂	1C	5.200	5.200	3.948	3.948